

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM VIGILÂNCIA SANITÁRIA
INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ

Adherlene Vieira Gouvêa

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA SOJA E DE ALIMENTOS À BASE DE
SOJA COM RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS**

Rio de Janeiro

2013

Adherlene Vieira Gouvêa

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA SOJA E DE ALIMENTOS À BASE DE
SOJA COM RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Vigilância Sanitária.

Orientadora: Silvana do Couto Jacob

Rio de Janeiro

2013

Catálogo na Fonte
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
Biblioteca

Gouvêa, Adherlene Vieira

Avaliação da contaminação da soja e de alimentos à base de soja com resíduos de agrotóxicos. / Adherlene Vieira Gouvêa. Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2013.

155 f.: il., tab.

Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) – Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. 2013.

Orientadora: Silvana do Couto Jacob

1. Agrotóxicos. 2. LC-MS/MS. 3. Método multirresíduos QuEChERS I. Título

Adherlene Vieira Gouvêa

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA SOJA E DE ALIMENTOS À BASE DE
SOJA COM RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Vigilância Sanitária.

Aprovado em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Helena Pereira da Silva Zamith (Doutor)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (Doutor)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Hilda Duval Barros (Doutor)
Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ

Silvana do Couto Jacob (Doutor) - Orientador
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Dedico este trabalho a meu amado esposo que me dá forças para seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

À minha orientadora, Profa. Dra. Silvana do Couto Jacob, Lucia e Helena pelo incentivo, orientação, apoio, compreensão, confiança e conhecimentos transmitidos. Obrigado pela contribuição na minha vida acadêmica e por tanta influência na minha vida profissional.

Aos meus pais, Adherbal e Marlene, por todo amor, carinho, dedicação e ensinamentos que me conduzem. Obrigado pelo apoio em todos esses anos, ensinando-me, principalmente, a importância da construção de meus próprios valores.

Ao meu amado esposo, Fabio, por todo o amor, carinho, apoio e dedicação. Obrigado pela compreensão e suporte nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos, Ernani e Everardo, pelo carinho.

A toda minha família pelo amor, carinho e dedicação.

Aos meus amigos do laboratório, Denise, Ana Paula, Nina e Cristiane, pelo apoio, colaboração e amizade. Obrigado pelo suporte de fundamental importância e pelos momentos de descontração.

Aos professores e coordenadores do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde pelos ensinamentos e dedicação aos alunos do programa.

Aos amigos da turma de mestrado profissional, especialmente à minha amiga Hilda, com quem compartilhei bons momentos de alegria e aprendizado.

A todos do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde que de alguma forma contribuíram para o sucesso dessa jornada.

A toda equipe do LabTox ITEP-PE pelo treinamento realizado. Especialmente ao Adriano, Henrique e Carolina pelo incentivo, orientação, confiança e conhecimentos transmitidos.

O ignorante afirma, o sábio duvida, o sensato reflete.

Aristóteles

RESUMO

A soja é um grão muito versátil e origina produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Na alimentação humana a soja entra na composição de vários produtos alimentícios. Em vista do aumento da utilização da soja e seus derivados na alimentação humana, torna-se importante a avaliação desses alimentos quanto à contaminação de resíduos de agrotóxicos. Nesse contexto, o desenvolvimento do estudo teve por finalidade implementar a análise de resíduos de agrotóxicos em soja e em alimentos à base de soja e avaliar os riscos atuais do consumo desses alimentos disponíveis no mercado em relação à presença desses resíduos. O trabalho desenvolvido possibilitou o estudo do método multirresíduos QuEChERS acetato para aplicação nas matrizes estudadas, com a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial. A aplicação do método multirresíduos QuEChERS acetato, nas matrizes soja e extrato solúvel de soja, representam um avanço das análises aplicadas no laboratório para cerca de 121 substâncias validadas na matriz soja e 127 na matriz extrato solúvel de soja, usando a cromatografia líquida de alta eficiência; 120 na matriz soja e 131 na matriz extrato solúvel de soja, usando a cromatografia líquida de ultra eficiência. Foi realizada a análise exploratória de amostras selecionadas aleatoriamente. Com esse estudo foi possível evidenciar a presença de diferentes resíduos de agrotóxicos que não são permitidos para o uso na cultura da soja, como o ciprodinil, a ciazofamida e o pirimifós-metílico. E, também, a presença de diferentes resíduos de agrotóxicos permitidos para a cultura da soja, como o tetraconazol, o carbendazim, a piraclostrobina e o triazofós, porém com resultados abaixo dos limites permitidos. O butóxido de piperonila, utilizado como sinergista de outros agrotóxicos, também foi encontrado nas amostras avaliadas. Dentro do universo de amostras analisadas, apresentaram resultados positivos confirmados as amostras de alimento com soja, extrato de soja, farinha de soja, farofa à base de soja, fibra de soja, fórmula infantil à base de proteína isolada de soja, grãos de soja, proteína de soja, proteína texturizada de soja e salgadinho de soja. Essa avaliação exploratória de contaminação possibilitou o levantamento de evidências do uso inapropriado dos agrotóxicos na soja e em desacordo com a legislação vigente.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Cromatografia líquida. Método multirresíduos QuEChERS.

ABSTRACT

Soybean is a very versatile grain and provides products and by-products widely used by agribusiness, chemicals and food. In feeding, the soybean enters into the composition of various food products. In view of the increased use of soy and derivatives, becomes important the evaluation of these food with the contamination of pesticide residues. In this context, the development of the study had the objective implement the analysis of pesticide residues in soybeans and soy-based foods and evaluate the risks involved with these foods available in the market regarding the presence of these residues. The work has enabled the study of QuEChERS multiresidue method for application in the matrices studied with the technique of liquid chromatography coupled to mass/mass spectrometry. The application of the acetate QuEChERS multiresidue method in the matrices soybeans and soluble soy extract represented an advance in the laboratory analysis, applied for about 121 validated substances in the soybean matrix, 127 in the soluble soybean extract matrix using high performance liquid chromatography, 120 substances in the soybean matrix and 131 in the soluble soybean extract using ultra efficiency liquid chromatography. The analysis was exploratory with random samples. With this study, we could demonstrate the presence of different pesticides residues that are not permitted for use on soybeans as the cyprodinil, the cyazofamid and the pirimiphos-methyl. And also, the presence of different pesticide residues allowed to soybean as the tetraconazole, the carbendazim, the pyraclostrobin and the triazophos, but with results below the permissible limits. The synergist piperonyl butoxide used with other pesticides was also found in the tested samples. In all analyzed samples, positive results were confirmed in the food samples with soybeans, soybean extract, soybean flour, manioc flour with soy fiber, infant formula with isolated soy protein, soy beans, soy protein, textured soy protein and soy snacks. This exploratory assessment of the contamination allowed an survey of evidences to inappropriate use of pesticides in soy and at odds with current legislation.

Key-words: Pesticides. Liquid Chromatography. QuEChERS multiresidue method.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	20
Tabela 2 Composição da soja.....	23
Tabela 3 Agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.	33
Tabela 4 Produtos biológicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.....	37
Tabela 5 Substâncias retiradas para o uso na cultura da soja no Brasil.	38
Tabela 6 Compostos inorgânicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.	38
Tabela 7 Reguladores de crescimento permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.	38
Tabela 8 Feromônios sintéticos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.	38
Tabela 9 Tolerância permitida entre as razões dos íons entre amostra e padrão de acordo com a intensidade relativa.....	49
Tabela 10 Algumas características químicas e toxicológicas das substâncias selecionadas para o estudo.....	53
Tabela 11 Outras características químicas das substâncias selecionadas para o estudo.	56
Tabela 12 Reagentes e solventes utilizados para o desenvolvimento do trabalho. ..	60
Tabela 13 Condições operacionais do cromatógrafo líquido operando com a coluna do método HPLC.....	67
Tabela 14 Condições operacionais do cromatógrafo líquido operando com a coluna do método UPLC.....	68
Tabela 15 Condições operacionais do espectrômetro de massas sequencial operando nos métodos HPLC e UPLC.....	68
Tabela 16 Outros equipamentos utilizados no trabalho.	68
Tabela 17 Lista dos produtos alimentícios estudados com suas respectivas descrições e legislações específicas.....	76
Tabela 18 Lista dos produtos alimentícios estudados com suas descrições contidas nos rótulos.....	77
Tabela 19 Condições analíticas para detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo.....	84
Tabela 20 Condições analíticas de separação cromatográfica para o método HPLC.	88

Tabela 21 Condições analíticas de separação cromatográfica para o método UPLC.	88
Tabela 22 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método HPLC.	91
Tabela 23 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método UPLC.	94
Tabela 24 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método HPLC.	99
Tabela 25 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método UPLC.	102
Tabela 26 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método HPLC.	106
Tabela 27 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método UPLC.	109
Tabela 28 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para a soja.	116
Tabela 29 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para a soja.	118
Tabela 30 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para o extrato solúvel de soja.	120
Tabela 31 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para o extrato solúvel de soja.	122
Tabela 32 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para a soja no 2º nível de fortificação.	124
Tabela 33 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para a soja no 2º nível de fortificação.	125
Tabela 34 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para o extrato solúvel de soja no 2º nível de fortificação.	125
Tabela 35 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limite de quantificação no método UPLC para o extrato solúvel de soja no 2º nível de fortificação.	126
Tabela 36 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método HPLC na matriz soja.	128

Tabela 37 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método HPLC na matriz extrato solúvel de soja.	128
Tabela 38 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método UPLC na matriz soja.	128
Tabela 39 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método UPLC na matriz extrato solúvel de soja.	128
Tabela 40 Parâmetros analíticos utilizados para a avaliação de resíduos de agrotóxicos em amostras de soja sólidas.	131
Tabela 41 Parâmetros analíticos utilizados para a avaliação de resíduos de agrotóxicos em amostras de soja líquidas.	131
Tabela 42 Resultados positivos confirmados para as amostras sólidas.	132
Tabela 43 Resultados confirmados para as amostras líquidas.	132
Tabela 44 Lista dos resultados negativos encontrados.	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja de acordo com sua classificação toxicológica.	39
Figura 2 - Representação das etapas das principais versões do método.	41
Figura 3 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo da curva analítica para o método HPLC, a partir das soluções estoques de 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	62
Figura 4 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo de fortificação da validação do método HPLC a partir das soluções estoques de 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	63
Figura 5 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo da curva analítica para o método UPLC, a partir das soluções estoques de 400 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	64
Figura 6 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo de fortificação da validação do método HPLC a partir das soluções estoques de 400 $\mu\text{g.mL}^{-1}$	65
Figura 7 - Etapas do processo de validação na matriz soja e extrato solúvel de soja no método HPLC.	71
Figura 8 - Etapas do processo de validação na matriz soja e extrato solúvel de soja no método UPLC.	74
Figura 9 - Quantitativo dos diferentes produtos à base de soja selecionados para o estudo.	80
Figura 10 - Etapas envolvidas no método QuEChERS utilizado para analisar amostras sólidas.	81
Figura 11 - Etapas envolvidas no método QuEChERS utilizado para analisar amostras líquidas.	82
Figura 12 - Método MRM desenvolvido e otimizado para os agrotóxicos do estudo no método HPLC.	88
Figura 13 - Método MRM desenvolvido e otimizado para os agrotóxicos do estudo no método HPLC.	89
Figura 14 - Resultados satisfatórios e insatisfatórios das curvas analíticas preparadas em solvente usando o método HPLC.	97
Figura 15 - Resultados satisfatórios e insatisfatórios da curva analítica preparada em solvente usando o método UPLC.	98

Figura 16 - Número de substâncias com resultados satisfatórios e insatisfatórios das curvas analíticas preparadas.....	113
Figura 17 - Número percentual de substâncias com efeito matriz observado relativo aos tipos de produtos estudados e a técnica utilizada.	114
Figura 18 - Avaliação do desempenho do HPLC na análise das matrizes soja e extrato solúvel de soja.....	129
Figura 19 - Avaliação do desempenho do UPLC na análise das matrizes soja e extrato solúvel de soja.....	129
Figura 20 - Quantitativo de amostras com resultados positivos confirmados das substâncias estudadas.	133
Figura 21 - Relação entre os números dos resultados encontrados nas amostras.	133
Figura 22 - Relação entre os resultados negativos encontrados para as amostras sólidas.	140
Figura 23 - Relação entre os resultados negativos encontrados para as amostras líquidas.....	140

SIGLAS E ABREVIATURAS

AAP	“American Academy of Pediatrics”
ADN	Ácido Desoxirribonucléico
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ARN	Ácido Ribonucleico
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CV(%)	Coeficiente de Variação Percentual
DL ₅₀	Dose Letal média capaz de matar 50% da população
DOU	Diário Oficial da União
DPR(%)	Desvio Padrão Relativo Percentual
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMBRAPASOJA	Unidade da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESI	“Electrospray Ionization”
FAO	“Food and Agriculture Organization of the United Nations”
FE	Fase estacionária
HPLC/MS	“High Performance Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry” (CLAE-EM: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas)
HPLC-MS	“High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry”
HPLC-MS/MS	“High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry/ Mass Spectrometry” (CLAE-EM/EM: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial)
IA	Ingrediente Ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INCQS	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
LD	Limite de Detecção

LMR	Limite Máximo de Resíduo permitido
LQ	Limite de Quantificação
m/z	Razão Massa/Carga
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MMQO	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MRM	“Multiple Reaction Monitoring” (Monitoramento de Reações Múltiplas)
MS	Ministério da Saúde
NA	Não Autorizado
OGM	Organismos Geneticamente Modificados
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos
PNCRC/Vegetal	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal
QuEChERS	Método multirresíduo “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe”
r	Coeficiente de Pearson
R ²	Coeficiente de Determinação
S/R	Razão Sinal/Ruído
TR	Tempo de Retenção
UPLC TM -MS/MS	“Ultra Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry/ Mass Spectrometry” (CLUE-EM/EM: Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial)
U.S.EPA	“US Environmental Protection Agency”
WHO	“World Health Organization”

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	TOXICOLOGIA DOS AGROTÓXICOS	18
1.1.1	Toxicidade aguda.....	19
1.1.2	Toxicidade crônica.....	20
1.2	LEGISLAÇÃO	20
1.3	MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS ..	21
1.4	A SOJA	23
1.5	O USO DA SOJA NA ALIMENTAÇÃO	25
1.6	ALIMENTOS TRANSGÊNICOS E A SOJA.....	28
1.7	MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NA CULTURA DA SOJA.....	31
1.8	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS.....	39
1.9	TÉCNICAS ANALÍTICAS	41
1.9.1	Cromatografia líquida.....	42
1.10	VALIDAÇÃO DE MÉTODO.....	43
1.10.1	Seletividade.....	43
1.10.2	Faixa de trabalho, linearidade e faixa linear	44
1.10.3	Efeito matriz	45
1.10.4	Limites de detecção e quantificação	46
1.10.5	Exatidão – recuperação.....	46
1.10.6	Precisão – repetibilidade	47
1.11	PARÂMETROS DE IDENTIFICAÇÃO E/OU CONFIRMAÇÃO.....	48
1.12	JUSTIFICATIVA DO ESTUDO.....	50
2	OBJETIVOS	51
2.1	OBJETIVO GERAL	51
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	PADRÕES DE AGROTÓXICOS	52
3.2	REAGENTES E SOLVENTES	60
3.3	SOLUÇÕES DOS AGROTÓXICOS	60

3.4	AMOSTRAS SELECIONADAS PARA O ESTUDO DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	66
3.5	MÉTODO QUeChERS ACETATO	66
3.6	INSTRUMENTAÇÃO	67
3.7	ETAPAS DO TRABALHO	69
3.7.1	Validação do método HPLC.....	69
3.7.2	Validação do método UPLC.....	72
3.7.3	Amostras de soja e extrato solúvel de soja selecionadas para o estudo	75
3.7.4	Método QuEChERS acetato utilizado no estudo para a análise das amostras sólidas e líquidas.....	80
3.7.5	Condições analíticas de detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.1	SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA.....	88
4.2	SELETIVIDADE	90
4.3	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS	90
4.3.1	Avaliação das curvas analíticas em solvente.....	90
4.3.2	Avaliação das curvas analíticas na matriz soja.....	98
4.3.3	Avaliação das curvas analíticas na matriz extrato solúvel de soja.....	105
4.3.4	Avaliação do efeito matriz.....	113
4.4	EXATIDÃO – TENDÊNCIA COMO RECUPERAÇÃO, PRECISÃO – REPETIBILIDADE, LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	114
4.5	AMOSTRAS.....	130
5	CONCLUSÃO.....	142
	REFERÊNCIAS.....	144

1 INTRODUÇÃO

A agricultura brasileira tem se destacado na produção, em área plantada, na exportação e na quantidade de tecnologias empregadas no campo (ANVISA, 2006).

A utilização de agrotóxicos na agricultura tem um forte impacto socioeconômico, pois gera custo e benefícios à sociedade, afetando de forma diferente todos os atores sociais envolvidos (indústria química, trabalhadores, produtores rurais e consumidores) (VEIGA, 2007).

Dentro deste cenário, o Brasil atua como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, com um consumo de 700 mil toneladas, gerando uma receita anual de US\$ 7 bilhões (ANVISA, 2009).

Os agrotóxicos são oficialmente definidos como: os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. E, também, como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 1989; BRASIL, 2000a).

1.1 TOXICOLOGIA DOS AGROTÓXICOS

A toxicologia pode ser definida como sendo o estudo dos efeitos nocivos de substâncias, como os agrotóxicos, sobre os seres vivos (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). A grande e crescente utilização dessas substâncias tem gerado uma série de preocupações no que se refere à contaminação dos alimentos e aos danos causados à saúde. Atualmente, são encontrados na literatura científica estudos que vêm detectando a presença de agrotóxicos em amostras de sangue humano, no leite materno e resíduos destes, presentes em alimentos consumidos pela população em geral (SIQUEIRA; KRUSE, 2008).

Resíduo é definido como substância ou mistura de substâncias remanescente ou existente em alimentos ou no meio ambiente, decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive, quaisquer derivados específicos, tais como

produtos de conversão e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideradas toxicológica e ambientalmente importantes (BRASIL, 2002).

É estabelecido, para cada agrotóxico, o limite máximo de resíduo permitido (LMR), que corresponde à quantidade máxima de resíduo de agrotóxico ou afim, oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua produção até o consumo, expresso em partes (em peso) do agrotóxico, afim ou seus resíduos por milhão de partes de alimento (em peso) (ppm ou mg/kg) (BRASIL, 2002).

Na literatura mundial, os agrotóxicos têm sido relacionados a diversos efeitos nocivos à saúde. De acordo com a classe química à que pertencem e o tipo de exposição, os agrotóxicos podem causar desde dermatites até alguns tipos de cânceres (PEREZ; MOREIRA, 2007). Outros principais efeitos nocivos destacam-se como, a teratogenicidade, a desregulação endócrina, a neurotoxicidade, os efeitos adversos na reprodução humana e no sistema imunológico (KARABELAS et al., 2009).

1.1.1 Toxicidade aguda

Os agrotóxicos também são classificados, de acordo com a toxicidade aguda, em quatro classes toxicológicas, definidas principalmente pela dose letal média dos produtos formulados capaz de matar 50% da população (DL_{50}), que indicam o quanto determinado produto pode ser tóxico ao homem (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005). A identificação é feita através de faixas coloridas impressas no rótulo das embalagens, como definido na Tabela 1:

Tabela 1 Classificação toxicológica dos agrotóxicos.

Classe	Toxicidade	Cor no Rótulo	Formulação	Via	DL ₅₀
I	extremamente tóxico	faixa vermelha	Líquida	Oral	DL ₅₀ ≤ 20
			Sólida	Oral	DL ₅₀ ≤ 5
			Líquida	Dérmica	DL ₅₀ ≤ 40
			Sólida	Dérmica	DL ₅₀ ≤ 10
II	altamente tóxico	faixa amarela	Líquida	Oral	20 < DL ₅₀ ≤ 200
			Sólida	Oral	5 < DL ₅₀ ≤ 50
			Líquida	Dérmica	40 < DL ₅₀ ≤ 400
			Sólida	Dérmica	10 < DL ₅₀ ≤ 100
III	medianamente tóxico	faixa azul	Líquida	Oral	200 < DL ₅₀ ≤ 2000
			Sólida	Oral	50 < DL ₅₀ ≤ 500
			Líquida	Dérmica	400 < DL ₅₀ ≤ 4000
			Sólida	Dérmica	100 < DL ₅₀ ≤ 1000
IV	pouco ou muito pouco tóxico	faixa verde	Líquida	Oral	DL ₅₀ > 2000
			Sólida	Oral	DL ₅₀ > 500
			Líquida	Dérmica	DL ₅₀ > 4000
			Sólida	Dérmica	DL ₅₀ > 1000

fonte: (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005; ANVISA, [2013])

1.1.2 Toxicidade crônica

A toxicidade crônica é expressa pela Ingestão Diária Aceitável (IDA). A IDA é definida como a quantidade diária segura para consumo humano, que se pode ingerir por dia, durante toda a vida, sem sofrer danos à saúde. Essa quantidade máxima ingerida é calculada para cada agrotóxico, considerando-se a massa corpórea de um indivíduo adulto com 60 kg. No caso das crianças, esse valor é superestimado, tendo em vista que a massa corpórea infantil é muito inferior a essa massa corpórea estimada (MELLO-DA-SILVA; FRUCHTENGARTEN, 2005; HERRERA-HERRERA et al., 2011).

As crianças são particularmente vulneráveis à exposição a agentes químicos presentes nos ambientes e alimentos, por suas características fisiológicas, sendo a probabilidade de absorção maior, uma vez que ingerem maior quantidade de água e alimentos por unidade de massa corpórea (MELLO-DA-SILVA; FRUCHTENGARTEN, 2005; HERRERA-HERRERA et al., 2011).

1.2 LEGISLAÇÃO

A Lei de Agrotóxicos e Afins nº 7.802, de 11 de julho de 1989 e a Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000, que altera a Lei 7.802, estabelece que os agrotóxicos

somente podem ser utilizados no país se forem registrados em órgão federal competente, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura (ANVISA, [2011]).

Os três órgãos envolvidos no registro de agrotóxicos são: Ministério da Saúde (MS); Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Ministério do Meio Ambiente, através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) tendo suas competências estabelecidas no Decreto nº 4.074, de janeiro de 2002 que regulamentou a lei de agrotóxicos (ANVISA, [2011]).

Dentre outras competências, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), na representação do MS, é a responsável pela avaliação e classificação toxicológica dos agrotóxicos e, junto com o MAPA, pelo monitoramento dos resíduos de agrotóxicos e afins em produtos de origem vegetal (ANVISA, [2011]).

Os agrotóxicos permitidos relacionados a diferentes culturas, para uso no país, estão definidos na ANVISA através de monografias autorizadas. Essas são os resultados da avaliação e reavaliação toxicológica dos ingredientes ativos destinados ao uso agrícola, domissanitário, não agrícola, ambientes aquáticos e preservante de madeira (ANVISA, [2013a]).

1.3 MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS

Com o objetivo de avaliar os níveis de resíduos de agrotóxicos em alimentos, a ANVISA, em 2001, iniciou um programa denominado Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA). Com base nos resultados desse monitoramento, os principais problemas encontrados foram: a presença de agrotóxicos em níveis acima do LMR; a utilização de agrotóxicos não autorizados (NA) para a cultura; a presença de agrotóxicos em níveis acima do LMR e utilização de agrotóxicos não autorizados na mesma amostra (ANVISA, 2009).

O MAPA, em 31 de dezembro de 2008, através da Instrução Normativa nº 42, instituiu o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/Vegetal). Este programa tem por objetivo a inspeção e a fiscalização, com o controle dos fatores de qualidade e a segurança higiênico-sanitária dos produtos de origem vegetal, seus subprodutos e derivados de valor

econômico. Esta ação se faz por meio da verificação de autocontrole ao longo das etapas da cadeia produtiva na cultura alvo (BRASIL, 2009).

Para o monitoramento feito pelo MAPA o número de amostras é estabelecido em norma específica e são definidos 11 critérios de seleção, dentre eles, o primeiro como sendo implicações que tragam risco à saúde pública e o último como implicações do produto no comércio internacional. Em relação aos ingredientes ativos de produtos agrotóxicos e contaminantes, são definidos 10 critérios de seleção, dentre eles, o primeiro como sendo o potencial resíduos de uma substância e o último como implicações no comércio internacional do uso de determinado ingrediente ativo de produto de agrotóxico. Os resultados desse monitoramento são publicados anualmente no Diário Oficial da União (DOU), especificados por Unidade Federativa (BRASIL, 2009).

O IBAMA, que é o responsável em analisar as implicações do agrotóxico no meio ambiente, publicou um novo instrumento de gestão pública e informação para a sociedade sobre quais são os produtos mais usados, onde estão sendo comercializados e os índices de toxicidade ao meio ambiente dos princípios ativos autorizados. O relatório é uma obrigatoriedade legal estabelecida no artigo nº 41 do Decreto nº 4.074 de 2002 (IBAMA, 2011).

Segundo esse documento, o glifosato e seus sais, a cipermetrina, o óleo mineral, o óleo vegetal, o enxofre, o 2,4-D, a atrazina, o metamidofós, o acefato e o carbendazim foram os 10 ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2009, em ordem decrescente, respectivamente, e representam 76,45% do total comercializado (IBAMA, 2010).

O uso indiscriminado dos agrotóxicos em desrespeito às indicações agronômicas acarretam na presença de resíduos nos alimentos, superiores àqueles estabelecidos na legislação, expondo desta forma a população a possíveis agravos à saúde (ANVISA, [2010]).

Quando são utilizados agrotóxicos não autorizados, a exposição da população que consome esses alimentos contaminados é de maior gravidade, visto que não existem estudos que possibilitem estabelecer, em âmbito nacional, limites de resíduos que representem segurança aos consumidores destes alimentos (ANVISA, [2010]).

A problemática pode ser separada em duas situações: a primeira se refere à presença de resíduos de agrotóxico não autorizado para a cultura, mas com o

ingrediente ativo permitido para outras culturas, e a segunda, se refere à presença de resíduos de agrotóxico banido do Brasil ou que nunca foram registrados no país. Esta situação, pode ser considerada grave em relação à saúde pública, visto que podem não existir estudos toxicológicos sobre os efeitos desses agrotóxicos registrados e reconhecidos pelos órgãos regulamentadores nacionais (ANVISA, [2010]).

1.4 A SOJA

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) pertence à família das Papilionáceas e à subordem das leguminosas. É uma planta herbácea cujos grãos são ricos em proteínas (38%) e lipídios (18%) (ABREU et al., 2007). Na Tabela 2 está descrita a composição da soja.

Tabela 2 Composição da soja.

Energia	417	Kcal
Umidade	11	g.(100g) ⁻¹
Proteínas	38	g.(100g) ⁻¹
Lipídios	18	g.(100g) ⁻¹
Carboidratos	23	g.(100g) ⁻¹
Açúcares e Fibras	4	g.(100g) ⁻¹
Cinzas	5	g.(100g) ⁻¹
Cálcio	240	mg.(100g) ⁻¹
Fósforo	580	mg.(100g) ⁻¹
Ferro	9,4	mg.(100g) ⁻¹
Sódio	1	mg.(100g) ⁻¹
Potássio	1900	mg.(100g) ⁻¹
Magnésio	220	mg.(100g) ⁻¹
Zinco	3200	µg.(100g) ⁻¹
Cobre	980	µg.(100g) ⁻¹
Vitamina A	12	µg.(100g) ⁻¹
Vitamina E	1,8	mg.(100g) ⁻¹
Vitamina B1	0,83	mg.(100g) ⁻¹
Vitamina B2	0,3	mg.(100g) ⁻¹
Niacina	2,2	mg.(100g) ⁻¹
Fibra Alimentar Solúvel em Água	1,8	g.(100g) ⁻¹
Fibra Alimentar Não Solúvel em Água	15,3	g.(100g) ⁻¹

fonte: (EMBRAPA SOJA, 2011a)

A soja é uma planta rasteira que se desenvolveu na costa leste da Ásia na China. As primeiras citações do grão aparecem no período entre 2883 e 2858 A.C., quando era considerada um grão sagrado, como o arroz, trigo e milho (EMBRAPA SOJA, 2011b).

Até aproximadamente 1894, a produção de soja ficou restrita a China. No final do século XV a soja foi introduzida na Europa e nos Estados Unidos e a exploração comercial se iniciou na segunda década do século XX. O primeiro registro de cultivo de soja no Brasil data de 1914, porém acredita-se que esta chegou em 1882. Em 2003, o Brasil se destacou como o segundo maior produtor, responsável por 26,8% da safra mundial (EMBRAPA SOJA, 2011b).

A soja é a cultura agrícola que mais cresceu nas últimas três décadas e corresponde a 49% da área plantada em grãos do país. O cultivo é feito especialmente nas regiões centro-oeste e sul do país (MAPA, 2011).

Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos Estados Unidos. Na safra de 2012, a produção foi de 65,7 milhões de toneladas, com 24,9 milhões de hectares em área plantada. A Companhia Nacional de abastecimento (CONAB) aponta o Mato Grosso como o maior estado brasileiro produtor, com 33,2% da produção nacional e 28% da área colhida nacional (EMBRAPA SOJA, 2011d; IBGE, 2012).

A produção brasileira no ano de 2019 deverá representar 40% do comércio mundial do grão e 73% do óleo de soja. Em relação à importação, o Brasil é autossuficiente no abastecimento do mercado interno e enviando o excedente ao mercado externo. Acredita-se que cerca de 45% dessa produção será para o abastecimento do mercado interno (MAPA, 2011).

O explosivo crescimento da produção de soja no Brasil, de quase 260 vezes, no transcorrer de apenas quatro décadas, determinou uma cadeia de mudanças sem precedentes na história do país. Junto com o trigo, um cereal, foi a leguminosa a grande responsável pelo surgimento da agricultura comercial no Brasil e, também, pela modificação e pelo enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros (EMBRAPA SOJA, 2011e).

1.5 O USO DA SOJA NA ALIMENTAÇÃO

Nos últimos anos, os ocidentais passaram a considerar a soja como alimento funcional, definido como um alimento que além das funções nutricionais básicas produz efeitos benéficos à saúde. A indústria alimentícia vem desenvolvendo produtos com alimentos funcionais, como a soja e seus derivados, seja sob a forma de preparação alimentar ou de ingredientes de produtos alimentares (COUTO et al., 2009).

Na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Soja (EMBRAPA SOJA) existe um programa que se iniciou em 1985 para incentivar a utilização de soja na alimentação humana. Este promove atividades de desenvolvimento de novas tecnologias, diferentes receitas, publicação de livros e folhetos informativos sobre os mais variados assuntos referente à soja na alimentação (EMBRAPA SOJA, 2011c).

A soja é um grão muito versátil e origina produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos. Estudos sobre as características nutricionais da soja têm estimulado a sua incorporação à dieta alimentar da população brasileira (EMBRAPA SOJA, 2011f).

Há evidências de que nos últimos anos a inclusão de produtos à base de soja vem intensificando-se na alimentação humana, visto que esse grão é um dos alimentos com percentual adequado à dieta em relação às proteínas (BERNO; GUIMARÃES-LOPES; CANNIATTI-BRAZACA, 2007).

A soja é rica em proteínas de valor biológico próximo as de origem animal, possui ácidos graxos poliinsaturados e fibras. Também é uma excelente fonte de minerais como cobre, ferro, fósforo, potássio, magnésio, manganês e vitaminas do complexo B (VIEIRA; CABRAL; DE PAULA, 1999; BRANDSCH et al., 2006; SILVA; MURA, 2007).

Na alimentação humana, seu uso se faz presente em vários produtos embutidos, chocolates, temperos para saladas, entre outros. A proteína de soja é a base de ingredientes de produtos de padaria, massas, produtos de carne, produtos mistos com cereais, misturas preparadas para bolos, pães, massas, pudins, bebidas, alimentos para crianças e alimentos dietéticos (EMBRAPA SOJA, 2011f).

A soja contém uma classe de fito-hormônios (hormônios de origem vegetal) conhecida como isoflavona ou isoflavonóide o qual é de grande importância na

saúde feminina porque sua estrutura assemelha-se aos estrógenos, além de também apresentar características antioxidantes. As isoflavonas exercem controle sobre a atividade hormonal equilibrando a quantidade do hormônio estrógeno no organismo feminino podendo amenizar, desta forma, os sintomas da menopausa (ROEYTENBERG et al., 2007; BEHRENS; DA SILVA, 2004; ALBERTAZZI, 2002). Dentre os outros efeitos benéficos à saúde humana das isoflavonas estão as atividades hipocolesterêmica e anti-carcinogênica (ABREU et al, 2007).

A indicação de uso de alimentos à base de soja também inclui pessoas com histórico familiar de osteoporose e câncer de próstata com a finalidade de prevenção, todavia a quantidade e frequência de consumo são indicações fundamentais para o sucesso desta (ANDERSON; SMITH; WASHNOCK, 1999).

A soja pode ser consumida em grãos, porém a sua maior utilização é na produção de derivados caseiros ou industrializados. Os principais alimentos à base de soja são: óleo, extrato hidrossolúvel de soja, queijo de soja (tofu), farinha, proteína texturizada de soja e broto de soja. Esses também se fazem presentes em fórmulas de alimentação infantil e nutrição enteral (PHILIPPI, 2003; BARROS et al., 2010).

A adição apropriada de derivados de soja resulta em produtos alimentícios menos calóricos, com teor de lipídios reduzido e com elevado conteúdo de proteínas adequadas às necessidades nutricionais de indivíduos adultos (SILVA et al., 2006).

O resíduo de soja, que é um subproduto da indústria do óleo de soja, apresenta um grande potencial para ser empregado na alimentação humana, pois a sua proteína apresenta um perfil de aminoácidos adequado capaz de suprir as necessidades proteicas de crianças em idade pré-escolar (SILVA et al., 2006).

Além disso, a soja tem sido destacada na prevenção do câncer, de doenças cardiovasculares, como antioxidante, e como fonte proteica para dietas enterais. O uso nessas dietas está associado ao alto valor nutritivo, boa tolerância e baixo custo. No entanto, deve existir atenção quanto a segurança desses alimentos, pois os organismos desses pacientes já estão debilitados em função da doença existente (MONTEIRO et al., 2004).

Há registro de que as primeiras dietas enterais industrializadas apresentavam como componente proteico básico a soja. Este uso persiste até hoje, existindo no

mercado nacional, diferentes produtos enterais industriais, a base de proteína de soja (SILVA; MURA, 2007; NESTLE-SOY, 2011).

Araújo e Menezes (2005) apresentam em seu estudo o desenvolvimento de duas formulações com o extrato hidrossolúvel de soja na sua composição, para ser usado na nutrição enteral. Estas formulações são uma fonte proteica de boa qualidade e baixo custo para indivíduos em terapia nutricional domiciliar. Esta terapia tem por objetivo recuperar ou manter o estado nutricional desses pacientes em recuperação mas, também, colaborar para a maior disponibilidade de leitos hospitalares e reduzir os custos do tratamento (ARAÚJO; MENEZES, 2005).

Barros (2010), em seu estudo investigativo, relata que existe um intenso uso da proteína de soja em muitos alimentos, inclusive em fórmulas infantis e de nutrição enteral. Também promove uma associação entre o consumo de alimentos à base de soja com a redução do risco de doenças cardíacas e câncer (BARROS et al., 2010).

A utilização de alimentos à base de soja na alimentação infantil não é recente, data de 1909 o primeiro uso de fórmulas infantis no Oriente. A Academia Americana de Pediatras (“American Academy of Pediatrics” - AAP) define recomendações para o uso destes alimentos na dieta infantil (AAP, 1998).

Segundo o estudo realizado por Cortez e colaboradores (2007), bebidas ou sucos à base de extrato de soja foram considerados na alimentação em substituição ao leite de vaca por vários profissionais da saúde, como pediatras e nutricionistas vinculados a hospitais públicos do Município de São Paulo no ano de 2005 (CORTEZ et al., 2007).

A Sociedade Europeia de Gastroenterologia Pediátrica, Hepatologia e Nutrição não recomenda o uso de fórmulas infantis à base de soja no início do tratamento da alergia ao leite de vaca no lactente. Já a recomendação da AAP do ano de 2000 é a prescrição de fórmulas infantis à base de soja para pacientes com idade superior a 6 meses, na vigência da dieta de exclusão das proteínas do leite de vaca (CORTEZ et al., 2007).

De acordo com o Guia Alimentar para crianças menores de dois anos, do Ministério da Saúde (2010), a partir dos seis meses de idade as necessidades nutricionais da criança já não são mais atendidas só com o leite materno. Nesse período são acrescentados ao esquema alimentar os alimentos complementares chamados de alimentos de transição. A papa salgada é um desses alimentos e deve

conter um alimento do grupo dos cereais ou tubérculos, um dos legumes e verduras, um do grupo dos alimentos de origem animal e uma das leguminosas, entre elas a soja (BRASIL, 2010a).

1.6 ALIMENTOS TRANSGÊNICOS E A SOJA

A Lei nº 11.105, de 24 de março de 2005, e o Decreto nº 5.591, de 22 de novembro de 2005, estabelecem normas de segurança e mecanismos de fiscalização sobre a construção, o cultivo, a produção, a manipulação, o transporte, a transferência, a importação, a exportação, o armazenamento, a pesquisa, a comercialização, o consumo, a liberação no meio ambiente e o descarte de organismos geneticamente modificados (OGM) e seus derivados, tendo como diretrizes o estímulo ao avanço científico na área de biossegurança e biotecnologia, a proteção à vida e à saúde humana, animal e vegetal, e a observância do princípio da precaução para a proteção do meio ambiente (BRASIL, 2005a; BRASIL, 2005b).

São determinadas nessa lei as seguintes definições:

- organismo: toda entidade biológica capaz de reproduzir ou transferir material genético, inclusive vírus e outras classes que venham a ser conhecidas;
- ácido desoxirribonucléico (ADN), ácido ribonucleico (ARN): material genético que contém informações determinantes dos caracteres hereditários transmissíveis à descendência;
- moléculas de ADN/ARN recombinante: as moléculas manipuladas fora das células vivas mediante a modificação de segmentos de ADN/ARN natural ou sintético e que possam multiplicar-se em uma célula viva, ou ainda as moléculas de ADN/ARN resultantes dessa multiplicação; consideram-se também os segmentos de ADN/ARN sintéticos equivalentes aos de ADN/ARN natural;
- engenharia genética: atividade de produção e manipulação de moléculas de ADN/ARN recombinante;
- organismo geneticamente modificado (OGM): organismo cujo material genético (ADN/ARN) tenha sido modificado por qualquer técnica de engenharia genética;

- derivado de OGM: produto obtido de OGM e que não possua capacidade autônoma de replicação ou que não contenha forma viável de OGM.

Com o Decreto nº 6.041, de 8 de fevereiro de 2007, fica instituída a Política de Desenvolvimento da Biotecnologia, na forma de Anexo. Essa política tem por objetivo o estabelecimento de ambiente adequado para o desenvolvimento de produtos e processos biotecnológicos inovadores, o estímulo à maior eficiência da estrutura produtiva nacional, o aumento da capacidade de inovação das empresas brasileiras, a absorção de tecnologias, a geração de negócios e a expansão das exportações (BRASIL, 2007a).

No Brasil, diversos setores da economia que integram parte considerável do Produto Interno Bruto e das exportações brasileiras já contam com a interação dos processos e produtos biotecnológicos em suas atividades e resultados, movimentando vários milhões de dólares nos últimos anos. Outro diferencial competitivo do Brasil para o desenvolvimento da biotecnologia é sua notável biodiversidade. São cerca de 200 mil espécies de plantas, animais e micro-organismos já registrados e estima-se que este número possa chegar a um milhão e oitocentas mil espécies. É praticamente um quinto de toda a biodiversidade mundial distribuída em seis biomas (Amazônia, Cerrado, Caatinga, Mata Atlântica, Pantanal e Pampa), além da Zona Costeira e Marinha (BRASIL, 2007a).

As áreas setoriais foram definidas com base nos grandes eixos de atuação da biotecnologia, onde o mercado atualmente já se mostra organizado sendo essas a área da saúde humana, do agronegócio e da saúde animal, industrial e ambiental. Para cada eixo de atuação, três grandes vertentes foram definidas para a efetiva consolidação da biotecnologia brasileira: alvos estratégicos; áreas priorizadas e áreas de fronteira (BRASIL, 2007a).

Os alvos estratégicos são aqueles considerados no âmbito empresarial com grande potencial de mercado em um curto e médio prazo, focados na diferenciação de produtos e na inovação, para o desenvolvimento de um novo patamar de competitividade para a bioindústria brasileira, nacional e internacionalmente. Na agropecuária a soja resistente à ferrugem asiática e à seca é considerada como alvo estratégico das plantas resistentes a fatores bióticos e abióticos, assim como a cana resistente à seca e o feijão resistente a vírus (BRASIL, 2007a).

A Instrução Normativa Interministerial nº 1, de 1 de abril de 2004, define os procedimentos complementares para aplicação do Decreto nº 4.680, de 24 de abril de 2003, que dispõe sobre o direito à informação, assegurado pela Lei nº 8.078, de 11 de setembro de 1990, quanto aos alimentos e ingredientes alimentares, destinados ao consumo humano ou animal, que contenham ou sejam produzidos a partir de OGM. Na comercialização de alimentos e ingredientes alimentares destinados ao consumo humano ou animal que contenham ou sejam produzidos a partir de organismos geneticamente modificados, com presença acima do limite de um por cento do produto, o consumidor deverá ser informado da natureza transgênica desse produto. Comtempa também que os produtos embalados ou os vendidos a granel ou *in natura*, o rótulo da embalagem ou do recipiente em que estão contidos deverá constar, em destaque, no painel principal e em conjunto com o símbolo a ser definido mediante ato do Ministério da Justiça, uma das seguintes expressões, dependendo do caso: "(nome do produto) transgênico", "contém (nome do ingrediente ou ingredientes) transgênico(s)" ou "produto produzido a partir de (nome do produto) transgênico" (BRASIL, 2004; BRASIL, 2003a; BRASIL, 2007b).

Para os alimentos e ingredientes produzidos a partir de animais alimentados com ração contendo ingredientes transgênicos deverão trazer no painel principal, em tamanho e destaque, a seguinte expressão: "(nome do animal) alimentado com ração contendo ingrediente transgênico" ou "(nome do ingrediente) produzido a partir de animal alimentado com ração contendo ingrediente transgênico" (BRASIL, 2003a; BRASIL, 2003b; BRASIL, 2004).

Para os alimentos e ingredientes alimentares que não contenham e nem sejam produzidos a partir de organismos geneticamente modificados será facultada a rotulagem "(nome do produto ou ingrediente) livre de transgênicos", desde que atendam aos seguintes requisitos: existam similares transgênicos no mercado brasileiro, e seja comprovada a ausência de transgênicos no produto ou ingrediente alimentar, mediante documento de certificação reconhecido pelos órgãos oficiais competentes (BRASIL, 2003a; BRASIL, 2003b; BRASIL, 2004).

A rotulagem dos alimentos embalados ou dos vendidos a granel ou *in natura*, que contenham ou sejam produzidos a partir de organismos geneticamente modificados é definida na Portaria nº 2.658, de 22 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003b). Para a soja, estas regras valem para alimentos que contêm ou são

produzidos a partir de soja geneticamente modificada (FUSCALDI; MEDEIROS; PANTOJA, 2011).

Existem vários tipos de soja transgênica sendo desenvolvidos atualmente. A mais conhecida é a resistente ao herbicida glifosato (EMBRAPA SOJA, 2013). O glifosato é um herbicida de amplo espectro (SILVEIRA; BORGES; BUAINAIN, 2005). No entanto, Belo e colaboradores (2012) apontam estudos experimentais e clínicos que associam o glifosato a um agente com potencial genotóxico, interferente endócrino e alergênico; problemas esses associados à exposição crônica. Desde 2008 este agrotóxico encontra-se sob reavaliação toxicológica pela ANVISA.

1.7 MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NA CULTURA DA SOJA

O MAPA, através do PNCRC/Vegetal, passou a avaliar a soja no ano da safra de 2010/2011, com previsão de análise de 30 amostras de soja com monitoramento de 234 substâncias, assim como definido na Instrução Normativa nº 26, de 8 de outubro de 2010 (BRASIL, 2010b). Os dados publicados sobre a presença de resíduos de agrotóxicos das diferentes classes químicas na soja desse monitoramento constam na Instrução Normativa nº 40, de 11 de novembro de 2011. Foram analisadas 25 amostras de soja, sendo 17 consideradas conformes, o que representa 68% de índice de conformidade. As violações encontradas foram a presença de imidacloprido acima do permitido e a presença de pirimifós-metílico, que não é permitido para a cultura (BRASIL, 2011a).

Já para o ano da safra de 2011/2012 foi definida análise também de 30 amostras, porém foi incluído o tipo de amostra como sendo grão de soja e monitoramento de 271 substâncias, como definido na Instrução Normativa nº 25, de 9 de agosto de 2011 (BRASIL, 2011b). Os resultados desse monitoramento constam na Instrução Normativa nº 1, de 4 de janeiro de 2013, e apenas foram analisadas 3 amostras das 30 previstas. Os resultados foram considerados satisfatórios em todas as amostras, apresentando um índice de conformidade de 100%. O monitoramento do MAPA não contempla os alimentos à base de soja (BRASIL, 2013).

O programa PARA, realizado pela ANVISA desde 2001, não contempla a soja e os alimentos à base de soja, porém são permitidos para a cultura da soja 155 agrotóxicos, 13 produtos biológicos, 4 feromônios sintéticos, 4 reguladores de

crescimento e 5 compostos inorgânicos para a cultura, como apresentado nas Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7 respectivamente. E desde a consulta realizada em 2010, 5 substâncias foram retiradas da lista de substâncias permitidas para o uso na cultura da soja, dentre elas, 4 agrotóxicos e um feromônio sintético, que estão descritos na Tabela 8 (BRASIL, 2013).

Tabela 3 Agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
1	2,4D	Classe I	Ácido ariloxiacetânico	Herbicida	0,100	0,010	
2	2,4D-butílico	Classe I	Ácido ariloxiacetânico	Herbicida	0,100	0,010	
3	2,4D-dimetilamina	Classe I	Ácido ariloxiacetânico	Herbicida	0,100	0,010	
4	2,4D-trietanolamina	Classe I	Ácido ariloxiacetânico	Herbicida	0,100	0,010	
5	2,4D-trisopropanolamina	Classe I	Ácido ariloxiacetânico	Herbicida	0,100	0,010	
6	Abamectina	Classe I	Avermectinas	Acaricida, inseticida e nematocida	0,005	0,002	
7	Acetato	Classe III	Organofosforado	Inseticida e acaricida	1,000	0,030	
8	Acetamiprído	Classe III	Neonicotinoídeo	Inseticida	0,050	0,024	
9	Acetocloro	Classe III	Cloroacetamida	Herbicida	0,100	-	
10	Acifluorfen	Classe I	Éter difenílico	Herbicida	0,020	-	
11	Acifluorfen-sódico	Classe I	Éter difenílico	Herbicida	0,020	-	
12	Alacloro	Classe III	Cloroacetamida	Herbicida	0,050	-	
13	Alfa-cipermetrina	Classe II	Piretróide	Inseticida	0,010	-	
14	Azadiractina	Classe II	Tetranortriterpenóide	Inseticida	sem restrições	-	Consulta em 03/01/2013.
15	Azoxistrobina	Classe III	Estrobilurina	Fungicida	0,500	0,020	
16	Bentazona	Classe III	Benzotiazinona	Herbicida	0,020	0,100	
17	Beta-ciflutrina	Classe II	Piretróide	Inseticida	0,100	0,020	
18	Beta-cipermetrina	Classe III	Piretróide	Inseticida	0,050	0,010	
19	Bifentrina	Classe II	Piretróide	Inseticida, formicida e acaricida	0,020	0,020	
20	Bromuconazol	Classe III	Triazol	Fungicida	0,050	-	
21	Buprofezina	Classe IV	Tiadiazinona	Inseticida e acaricida	0,020	0,010	
22	Butroxiidim	Classe IV	Oxima ciclohexanodiona	Herbicida	0,050	-	
23	Captana	Classe IV	Dicarbóximida	Fungicida	1,000	0,100	
24	Carbendazim	Classe III	Benzimidazol	Fungicida	0,500	0,020	
25	Carbossulfano	Classe II	Metilcarbarnato de benzofuranila	Inseticida, acaricida e nematocida	0,020	0,010	
26	Carboxina	Classe III	Carboxanilida	Fungicida	0,200	0,100	
27	Carfentrazona-etílica	Classe IV	Triazolona	Herbicida	0,100	0,030	
28	Cianazina	Classe II	Triazina	Herbicida	0,020	-	
29	Ciflutrina	Classe I	Piretróide	Inseticida	0,010	0,020	
30	Cipermetrina	Classe II	Piretróide	Inseticida e formicida	0,050	0,050	
31	Ciproconazol	Classe III	Triazol	Fungicida	0,050	0,010	
32	Cletodim	Classe II	Oxima ciclohexanodiona	Herbicida	1,000	0,010	
33	Clomazona	Classe III	Isoxazolidinona	Herbicida	0,050	0,040	
34	Cloransulam-metílico	Classe III	Sulfonamida triazolopirimidina	Herbicida	0,020	0,050	
35	Clorantraniliprole	Classe III	Antranilamida	Inseticida	0,200	1,580	

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 3 Continuação Agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
36	Cloreto de benzalcônio	Classe I	Amônio quaternário	Fungicida e bactericida	0,100	-	Consulta em 03/01/2013.
37	Cloreto de etilbenzalcônio	Classe I	Amônio quaternário	Fungicida e bactericida	0,100	-	Consulta em 03/01/2013.
38	Clorfluazurum	Classe IV	Benzoiluréia	Inseticida	0,050	-	
39	Clorimurum	Classe III	Sulfonitúreia	Herbicida	0,050	-	
40	Clorimurum-efílico	Classe III	Sulfonitúreia	Herbicida	0,050	-	
41	Clorotalonil	Classe III	Isotalonitrila	Fungicida	0,100	0,030	
42	Clorpirifós	Classe II	Organofosforado	Inseticida, formicida e acaricida	0,010	0,010	
43	Clofianidina	Classe III	Neonicotinoide	Inseticida	0,020	0,090	
44	Cresoxim-metílico	Classe III	Estrobilurina	Fungicida	0,050	0,400	
45	Cromafenozida	Classe III	Diacilhidrazina	Inseticida	0,100	0,090	
46	Deltamentrina	Classe III	Piretróide	Inseticida e formicida	0,500	0,010	
47	Diafenitúrom	Classe III	Feniltiouréia	Acaricida e inseticida	0,300	0,003	
48	Dibrometo de diquate	Classe II	Bipiridílio	Herbicida	0,200	0,002	
49	Diclofope	Classe III	Ácido ariloxifenoxipropiónico	Herbicida	0,020	-	
50	Diclofope-metílico	Classe III	Ácido ariloxifenoxipropiónico	Herbicida	0,020	-	
51	Dicloreto de paraquate	Classe I	Bipiridílio	Herbicida	0,100	0,004	
52	Diclosulam	Classe III	Sulfonamida triazolpirimidina	Herbicida	0,020	0,050	
53	Difenoconazol	Classe I	Triazol	Herbicida	0,050	0,600	
54	Diflufenazurum	Classe IV	Benzoiluréia	Fungicida	0,200	0,020	
55	Dimetnamida	Classe III	Cloroacetamida	Herbicida	0,010	-	
56	Dimetnamida-p	Classe III	Cloroacetamida	Herbicida	0,010	0,020	
57	Diquate	Classe II	Bipiridílio	Herbicida	0,200	0,002	
58	Diurum	Classe III	Uréia	Herbicida	0,200	-	
59	Endossulfam	Classe I	Organoclorado - Clorociclofeno	Acaricida e inseticida	1,000	0,006	
60	Epoxiconazol	Classe III	Triazol	Fungicida	0,050	0,003	
61	Estenvalerato	Classe II	Piretróide	Inseticida biológico	0,050	0,020	
62	Espinetoram	Classe III	Espinosinas	Inseticida	0,020	0,008	Consulta em 03/01/2013.
63	Espinosade	Classe III	Espinosinas	Inseticida	0,010	0,020	
64	Etefom	Classe I	Etileno (precursor de)	Regulador de crescimento	0,100	0,050	
65	Etofenproxi	Classe IV	Eter difenílico	Inseticida	1,000	0,030	
66	Fenatrimol	Classe III	Pirimidínil carbinol	Fungicida	0,050	0,010	
67	Fenitrotiona	Classe II	Organofosforado	Inseticida e formicida	0,100	0,005	
68	Fenoxaprope-p	Classe II	Ácido arilfenoxipropiónico	Herbicida	0,020	0,003	
69	Fenoxaprope-p-etílico	Classe II	Ácido arilfenoxipropiónico	Herbicida	0,020	0,003	
70	Fenpropratrina	Classe II	Piretróide	Inseticida e acaricida	0,050	0,030	

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 3 Continuação Agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
71	Fipronil	Classe II	Pirazol	Inseticida, formicida e cupinicida	0,010	0,000	
72	Fluazifope-p	Classe III	Ácido arilfenoxipropiônico	Herbicida	0,300	0,005	
73	Fluazifope-p-butílico	Classe III	Ácido arilfenoxipropiônico	Herbicida	0,300	0,005	
74	Fluzazinam	Classe I	Fenilpiridinilamina	Fungicida e acaricida	0,010	-	
75	Flubendiamida	Classe I	Diamida do ácido ftálico	Inseticida	0,050	0,017	
76	Fludioxonil	Classe III	Fenipirrol	Fungicida	0,050	0,040	
77	Flufenoxurom	Classe IV	Benzotriurêa	Acaricida e inseticida	0,050	-	
78	Flufenpir	Classe III	Pridazinona	Herbicida	0,010	0,040	
79	Flufenpir-etílico	Classe III	Pridazinona	Herbicida	0,010	0,040	
80	Flumetsulam	Classe III	Sulfonamida triazolpirimidina	Herbicida	0,020	-	
81	Flumicbraque-pentílico	Classe IV	Ciclohexenodicarboximida	Herbicida	0,050	0,300	
82	Flumioxazina	Classe IV	Ciclohexenodicarboximida	Herbicida	0,100	0,020	
83	Fluquinconazol	Classe III	Triazol	Fungicida	0,050	0,050	
84	Flutriafol	Classe III	Triazol	Fungicida	0,100	0,010	
85	Fomesafem	Classe III	Éter difenílico	Herbicida	0,050	-	
86	Fosfeto de alumínio	Classe I	Inorgânico precursor de fosfina	Inseticida fumigante, formicida e cupinicida	0,100	-	
87	Fosfeto de magnésio	Classe I	Inorgânico precursor de fosfina	Inseticida fumigante, formicida e cupinicida	0,100	-	
88	Fosfina	Classe I	Inorgânico	Inseticida fumigante, formicida e cupinicida	0,100	-	
89	Gama-cialotrina	Classe I	Piretróide	Inseticida	0,050	0,001	
90	Glifosato	Classe IV	Glicina substituída	Herbicida	10,000	0,042	
91	Glifosato sal de isopropilamina	Classe IV	Glicina substituída	Herbicida	10,000	0,042	
92	Glifosato sal de potássio	Classe III	Glicina substituída	Herbicida	10,000	0,042	
93	Glifosato sal de amônio	Classe IV	Glicina substituída	Herbicida	10,000	0,042	
94	Glufosinato	Classe III	Homoalanina substituída	Herbicida e regulador de crescimento	0,050	0,020	
95	Glufosinato sal de amônio	Classe III	Homoalanina substituída	Herbicida e regulador de crescimento	0,050	0,020	
96	Haloxifope-p	Classe III	Ácido arilfenoxipropiônico	Herbicida	0,050	0,000	
97	Haloxifope-p-metilico	Classe III	Ácido arilfenoxipropiônico	Herbicida	0,050	0,000	
98	Imazamoxi	Classe II	Imidazolinona	Herbicida	0,100	-	
99	Imazaquim	Classe III	Imidazolinona	Herbicida	0,050	0,250	
100	Imazetapir	Classe III	Imidazolinona	Herbicida	0,100	0,250	
101	Imidacloprido	Classe III	Neonicotinóide	Inseticida	0,100	0,050	
102	Iponazol	Classe I	Triazol	Fungicida	0,010	0,015	Consulta em 03/01/2013.
103	Lactofem	Classe III	Éter difenílico	Herbicida	0,030	-	
104	Lambda-cialotrina	Classe III	Piretróide	Inseticida	0,050	0,050	
105	Linurom	Classe III	Urêia	Herbicida	1,000	-	

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 3 Continuação Agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
106	Lufenurum	Classe III	Benzoiluréia	Inseticida e acaricida	0,050	0,020	
107	Metlotiona	Classe III	Organofosforado	Inseticida e acaricida	0,010	0,300	Consulta em 03/01/2013.
108	Metaxalil-M	Classe II	Acilalaninato	Fungicida	0,050	0,080	
109	Metamidofós	Classe I	Organofosforado	Inseticida e acaricida	0,010	0,004	
110	Metconazol	Classe I	Triazol	Fungicida	0,050	0,048	
111	Metolacoloro	Classe III	Cloroacetamida	Herbicida	0,020	-	
112	Metomil	Classe I	Metilcarbamatato de oxima	Inseticida e acaricida	0,100	-	
113	Metoxifenozida	Classe IV	Diacilhidrazina	Inseticida	0,050	0,100	
114	Metribuzim	Classe III	Triazinona	Herbicida	0,100	-	
115	Miclobutanil	Classe I	Triazol	Fungicida	0,020	0,030	
116	Novalurum	Classe IV	Benzoiluréia	Inseticida	0,020	0,010	
117	Orizalina	Classe III	Dinitroanilina	Herbicida	0,100	-	
118	Oxassulfurum	Classe IV	Sulfoniluréia	Herbicida	0,010	-	
119	Oxifluorfen	Classe III	Éter difenílico	Herbicida	0,050	-	
120	Paratona metilica	Classe I	Organofosforado	Inseticida e acaricida	0,100	0,003	
121	Pendimetalina	Classe III	Dinitroanilina	Herbicida	0,100	-	
122	Permetrina	Classe III	Piretróide	Inseticida e formicida	0,010	0,050	
123	Picoxistrobina	Classe II	Estrobilurina	Fungicida	0,020	0,043	
124	Piraclostrobina	Classe II	Estrobilurina	Fungicida	0,100	0,040	
125	Piriproxifen	Classe IV	Éter piridiloxipropílico	Inseticida	0,050	0,100	
126	Proclimidona	Classe IV	Dicarbocimida	Fungicida	0,100	0,100	Consulta em 03/01/2013.
127	Profenofós	Classe II	Organofosforado	Inseticida e acaricida	0,100	0,010	
128	Propaquizatope	Classe III	Ácido arlofenoxipropiónico	Herbicida	0,050	-	
129	Propiconazol	Classe II	Triazol	Fungicida	0,050	0,040	
130	Proticonazol	Classe IV	Triazolintona	Fungicida	0,050	0,001	
131	Protiofós	Classe II	Organofosforado	Inseticida e acaricida	0,030	-	
132	Quizalofope-P-etílico	Classe III	-	-	0,050	-	
133	Quizalofope-P-terfúlico	Classe III	-	-	0,050	-	
134	Safufenacil	Classe III	Uracila	Herbicida	0,010	0,046	Consulta em 03/01/2013.
135	Setoxidim	Classe III	Oxima ciclohexanociona	Herbicida	0,500	-	
136	S-metolacoloro	Classe III	Cloroacetamida	Herbicida	0,050	-	
137	Sulfentrazona	Classe I	Triazolona	Herbicida	0,010	0,010	
138	Sulfosato	Classe III	Glicina substituída	Herbicida	0,050	-	
139	Tebuconazol	Classe IV	Triazol	Fungicida	0,100	0,030	
140	Tebufenozida	Classe IV	Diacilhidrazina	Inseticida	0,050	0,020	

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 3 Continuação Agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
141	Teflubenzurom	Classe IV	Benzolureia	Inseticida	0,100	0,010	
142	Tepaloxidim	Classe III	Oxima ciclohexanodiona	Herbicida	2,000	-	
143	Tetraconazol	Classe II	Triazol	Fungicida	0,100	0,005	
144	Tiabendazol	Classe IV	Benzimidazol	Fungicida	0,100	0,100	
145	Tiactoprido	Classe II	Neonicotinóide	Inseticida	0,100	0,010	
146	Tiametoxam	Classe III	Neonicotinóide	Inseticida	0,020	0,020	
147	Tiodicarbe	Classe II	Metilcarbamato de oxima	Inseticida	0,100	0,030	
148	Tiofanato-metílico	Classe IV	Benzimidazol (precursor de)	Fungicida	0,500	0,080	
149	Tiram	Classe II	Dimetiltiocarbamato	Fungicida	0,300	0,010	
150	Tofluanida	Classe I	Fenilsulfamida	Fungicida	0,500	0,100	
151	Triazofós	Classe II	Organofosforado	Inseticida, acaricida e nematocida	0,020	0,001	
152	Trifloxistrobina	Classe II	Estrobilurina	Fungicida	0,020	0,030	
153	Triflumuron	Classe IV	Benzolureia	Inseticida	0,100	0,007	
154	Trifluralina	Classe III	Dinitroanilina	Herbicida	0,050	0,024	
155	Zeta-cipermetrina	Classe II	Piretróide	Inseticida	0,050	0,005	

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 4 Produtos biológicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
1	Bacillus pumilus	Classe III	-	Fungicida	-	-	
2	Bacillus pumilus Cepa QST 2808	Classe III	-	Fungicida	-	-	Consulta em 03/01/2013.
3	Bacillus subtilis	-	-	Fungicida e bactericida	-	-	Consulta em 03/01/2013.
4	Bacillus subtilis Linhagem QST 713	Classe III	-	-	-	-	Consulta em 03/01/2013.
5	Bacillus thuringiensis	Classe IV	-	Inseticida microbiológico	-	-	
6	Baculovirus anticarsia	Classe IV	-	Inseticida microbiológico	-	-	
7	Beauveria Bassiana	-	-	Inseticida microbiológico	-	-	
8	Beauveria bassiana (Bals.) Vuill. cepa PL 63	Classe III	-	-	-	-	Consulta em 03/01/2013.
9	Beauveria bassiana (Bals.) Vuill. isolado CG716	Classe IV	-	-	-	-	Consulta em 03/01/2013.
10	Beauveria bassiana (Bals.) Vuill. isolado IBCB 6r	Classe III	-	-	-	-	Consulta em 03/01/2013.
11	Trichoderma asperillum	-	-	Fungicida microbiológico	-	-	Consulta em 03/01/2013.
12	Trichoderma asperillum isolado SF04 (URM-591	Classe III	-	-	-	-	Consulta em 03/01/2013.
13	Trichoderma asperillum isolado T211 (CBMAI-84	Classe IV	-	-	-	-	Consulta em 03/01/2013.

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 8 Substâncias retiradas para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
1	Acetato de (Z)-7-dodecenila	-	Acetato insaturado	Feromônio sintético	-	-	Retirado
2	Metam-sódico	Classe II	Isotiocianato de metila	Inseticida, formicida, fungicida e nematocida	0,300	-	Retirado
3	Meitram	Classe II	Alquilenobis(ditiocarbamato)	Fungicida	0,300	0,030	Retirado
4	Propinebe	Classe III	Alquilenobis(ditiocarbamato)	Fungicida	0,300	0,005	Retirado
5	Triclorfom	-	Organofosforado	Acaricida e inseticida	-	-	Excluído

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 6 Compostos inorgânicos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
1	Enxofre	Classe IV	Inorgânico	Acaricida e fungicida	-	-	
2	Hidróxido de cobre	Classe IV	Inorgânico	Fungicida e bactericida	-	-	Consulta em 03/01/2013.
3	Oxido de cobre	Classe IV	Inorgânico	Fungicida e bactericida	-	-	Consulta em 03/01/2013.
4	Oxido cuproso	Classe IV	Inorgânico	Fungicida e bactericida	-	-	Consulta em 03/01/2013.
5	Sulfato de cobre	Classe IV	Inorgânico	Fungicida e bactericida	-	-	Consulta em 03/01/2013.

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 5 Reguladores de crescimento permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
1	Ácido 4-indol-3-ilbutírico	Classe I	Ácido indolalcanóico	Regulador de crescimento	-	-	
2	Ácido Giberélico	Classe IV	Giberelina	Regulador de crescimento	-	-	
3	Cinetina	Classe IV	Citocina	Regulador de crescimento	-	-	
4	Ecklonia maxima	Classe III	-	Regulador de crescimento	-	-	

fonte: (ANVISA, [2013a])

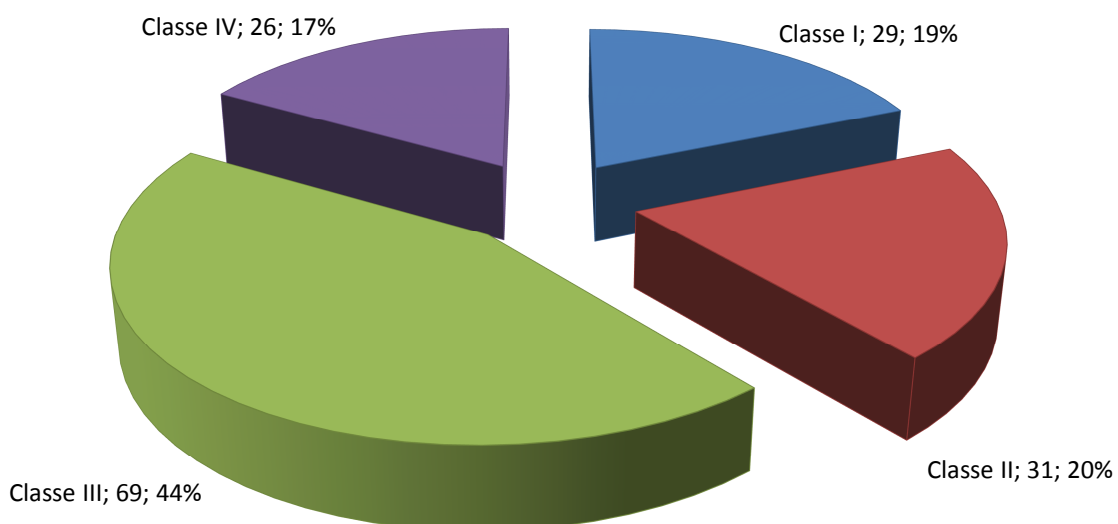
Tabela 7 Feromônios sintéticos permitidos para o uso na cultura da soja no Brasil.

Nº	Nome	Classificação Toxicológica	Grupo Químico	Classe	LMR (mg.kg ⁻¹)	IDA (mg.kg ⁻¹ p. c.)	Observações
1	1,4-Dimetoxibenzeno	-	Éter aromático	Feromônio sintético	-	-	
2	Acetato de (Z)-11-hexadecenila	Classe IV	Acetato insaturado	Feromônio sintético	-	-	
3	Acetato de (Z)-9-tetradecenila	-	Acetato insaturado	Feromônio sintético	-	-	
4	Acetato de (Z,E)-9,12-tetradecadienila	Classe IV	Acetato insaturado	Feromônio sintético	-	-	

fonte: (ANVISA, [2013a])

Dentre os agrotóxicos permitidos para o uso da cultura da soja, 29 são da classificação toxicológica I; 31 da II; 69 da III e 26 da IV, assim como representado na Figura 1.

Figura 1 - Distribuição dos agrotóxicos permitidos para o uso na cultura da soja de acordo com sua classificação toxicológica.



fonte: (ANVISA, [2013a])

Com relação aos ingredientes ativos mais utilizados descritos no relatório do IBAMA (2010), 7 (glifosato e seus sais, cipermetrina, enxofre, 2,4-D, metamidofós, acefato e carbendazim) são permitidos para o uso na cultura da soja, que foi considerada uma das principais culturas pelo IBGE em 2008 (IBAMA, 2010).

1.8 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS

As análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos são muito dispendiosas principalmente no que se refere à utilização de materiais de referência para a quantificação e identificação dessas substâncias, pois o número de agrotóxicos é considerado elevado para a realização da análise em âmbito laboratorial (SOBREIRA; ADISSI, 2003).

Outro fator determinante para o elevado custo dessa análise é a necessidade de utilização de equipamentos sofisticados para atender aos limites requeridos e treinamento de técnicos especializados (SOBREIRA; ADISSI, 2003).

Porém, são os resultados dessas análises o referencial para se avaliar os níveis de resíduos de agrotóxicos que chegam à mesa do consumidor e, também, serve como subsídio técnico-científico para às ações de vigilância no sentido de prevenir agravos à saúde da população devido a exposição a estas substâncias químicas (SOBREIRA; ADISSI, 2003).

Considerando-se o número de agrotóxicos utilizados na prática agrícola, os métodos de análise empregados atuam na determinação simultânea de diversos analitos compreendidos em distintas classes em apenas uma análise. Estes métodos são denominados “multirresíduos” (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

O método multirresíduo denominado QuEChERS (“Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe”) tem como vantagens o fato de ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Diversas modificações foram realizadas ao longo do tempo desde seu desenvolvimento em 2003, por Anastassiades e colaboradores. Estas modificações possuem o objetivo de ter aplicação em diversas matrizes, com altos percentuais de recuperação (>85%) de substâncias de diferentes polaridades e volatilidades e redução da quantidade de solventes orgânicos utilizados (PRESTES et al., 2009).

As principais etapas do método QuEChERS compreendem: uma etapa de extração, uma etapa de partição e uma última etapa de limpeza (PRESTES et al., 2009).

A extração é feita com acetonitrila que proporciona uma extração ampla de agrotóxicos com diferentes polaridades e uma extração com menor quantidade de co-extrativos lipofílicos, como por exemplo gorduras (PRESTES et al., 2009).

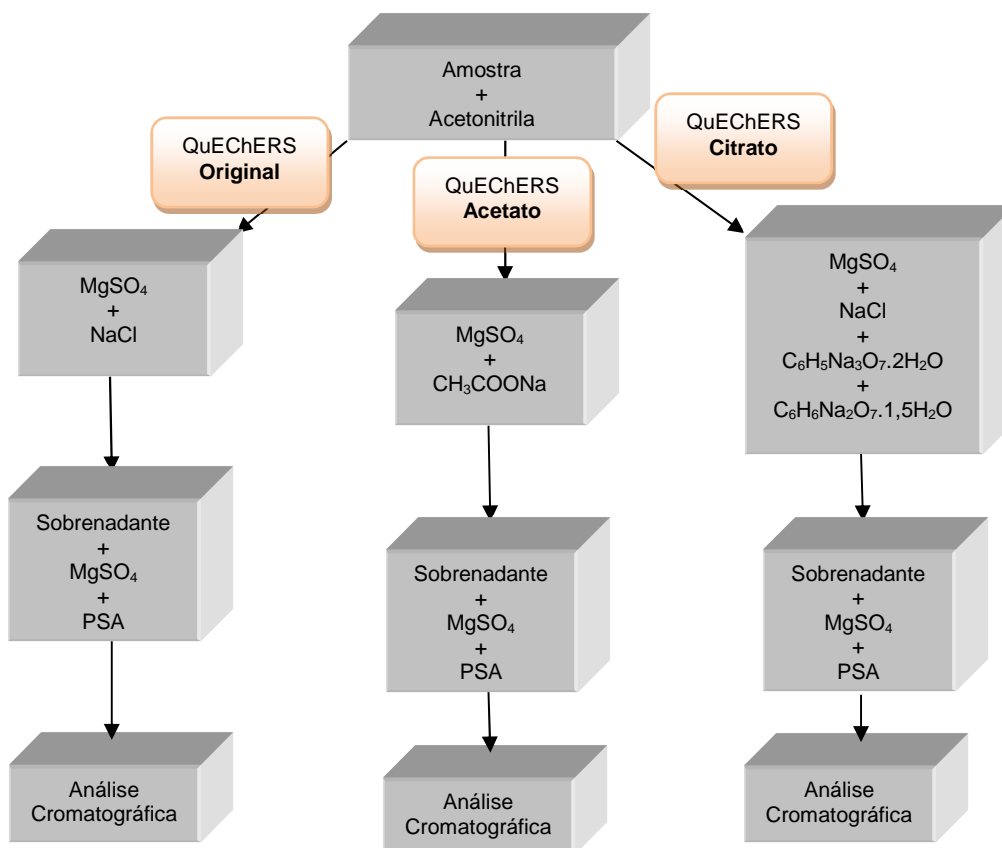
Na etapa de partição, é promovida a adição de sais para se obter o efeito “salting-out”, que consiste na diminuição da solubilidade dos agrotóxicos em água bem como a diminuição de água na fase da acetonitrila (PRESTES et al., 2009).

Devido a complexidade da matriz de amostra de alimentos ocorrem dificuldades analíticas para a identificação e a quantificação dos agrotóxicos presentes, sendo necessária a realização de uma etapa de limpeza (“clean-up”) do extrato após uma extração com solvente (PRESTES et al., 2009).

As diversas modificações no método tiveram como objetivo garantir a eficiência de extração, minimizar a degradação de algumas substâncias e aumentar a quantidade de agrotóxicos e matrizes analisadas (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011).

A Figura 2 representa um esquema geral das etapas utilizadas nas principais versões do método QuEChERS, adaptado de Prestes e colaboradores (2011).

Figura 2 - Representação das etapas das principais versões do método.



PSA, Sorvente amina primária-secundária ("primary secondary amine")
 fonte: (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011)

1.9 TÉCNICAS ANALÍTICAS

A técnica cromatográfica está entre os principais métodos físico-químicos de separação, especialmente em análises de substâncias presentes em matrizes complexas, como os alimentos, por apresentarem alto grau de precisão e resposta (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005).

Em virtude das diversas classes de agrotóxicos permitidos com diferentes características físico-químicas, várias técnicas analíticas vêm sendo desenvolvidas

com o objetivo de se obter uma maior velocidade de resposta e uma confiabilidade dos resultados analíticos com rastreabilidade (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005).

Agrotóxicos voláteis e estáveis termicamente são determinados por cromatografia gasosa com detectores seletivos, como por exemplo, o por captura de elétrons, o fotométrico de chama no modo fósforo-nitrogênio e o seletivo de massas. No entanto, a nova geração de agrotóxicos que vem surgindo das classes das carboxiamidas, quinazolininas, pirimidinas, tiazóis, carbamatos, neonicotinóides e morfolidinas são pouco voláteis, termolábeis e polares e, por isso, a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM) ou “High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry” (HPLC-MS), é a técnica atualmente mais aplicável. Outro fator determinante na escolha da utilização dessa técnica é a necessidade de avaliação de um grande número de ingredientes ativos presentes na amostra em uma única análise (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005).

O desenvolvimento e o posterior aprimoramento da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial (CLAE-EM/EM) ou “High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry/ Mass Spectrometry” (HPLC-MS/MS), representa um grande avanço da tecnologia e de inovação na área da química analítica. Essa nova técnica é indicada e apropriada para a análise de resíduos de agrotóxicos devido a sua grande sensibilidade em relação às técnicas convencionais de cromatografia e de detecção, por ser também uma técnica rápida de análise com velocidades maiores de resposta e, principalmente, por fornecer a identidade das substâncias analisadas, ou seja, é também uma técnica de confirmação (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005).

1.9.1 Cromatografia líquida

Na cromatografia líquida, um solvente, também denominado eluente ou fase móvel, é impulsionado ou aspirado junto com a amostra por uma bomba de alta pressão para uma coluna com uma fase estacionária, onde ocorre a separação das substâncias presentes na amostra introduzida. Após a separação, o efluente da coluna é direcionado para um detector gerando um sinal devido à presença de analitos eluídos. Este sinal gerado é captado por um *software* apropriado e tratado em um computador. O resultado final é um cromatograma que mostra a variação do sinal do detector em função do tempo de análise (MALDANER; JARDIM, 2009).

A cromatografia líquida foi definida na primeira década do século passado e, desde então, muitos avanços foram alcançados e impulsionados pelo desenvolvimento contínuo de novas partículas de fases estacionárias (FE) das colunas cromatográficas. O objetivo deste desenvolvimento é o aumento da seletividade, eficiência de separação, estabilidade química e mecânica. A diminuição do tamanho das partículas da FE das colunas foi a alternativa mais atrativa para a necessidade de análises mais rápidas. Recentemente com o uso de partículas menores foi possível o desenvolvimento da cromatografia líquida de ultra eficiência (CLUE) ou “Ultra Performance Liquid Chromatography” (UPLC) que utiliza sistemas capazes de trabalhar a altas pressões (100 mPa ou 15000 psi). A vantagem de utilização de partículas menores é a manutenção da eficiência da coluna com a diminuição do comprimento, o que permitem separações mais rápidas. Outra vantagem da técnica é a economia de fase móvel e amostra (MALDANER; JARDIM, 2009).

O primeiro equipamento comercial desenvolvido com essa tecnologia foi o da Waters Corporation denominado “ACQUITY™ ULTRA PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY- UPLC™” (MALDANER; JARDIM, 2009).

1.10 VALIDAÇÃO DE MÉTODO

Validar é comprovar através do fornecimento de evidência objetiva que os requisitos para uma aplicação ou uso específico pretendido serão atendidos (INMETRO, 2003).

A validação de métodos compreende confirmá-los adequados para o uso pretendido. Este procedimento inclui métodos não normalizados, criados ou desenvolvidos pelo próprio laboratório, normalizados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos, ampliações e modificações de métodos normalizados (INMETRO, 2011).

1.10.1 Seletividade

A seletividade, uma das etapas da validação, é a avaliação da presença das substâncias estudadas na matriz da amostra que podem interferir no desempenho da medição do analito de interesse (INMETRO, 2011).

Os experimentos de avaliação de seletividade incluem ensaios com amostras com e sem o analito de interesse (INMETRO, 2011).

A seletividade do método deve ser assegurada para não comprometer os outros parâmetros da validação a serem avaliados (INMETRO, 2011).

1.10.2 Faixa de trabalho, linearidade e faixa linear

A construção de curvas analíticas é uma prática comum em laboratório, sendo este passo de extrema importância para a obtenção de resultados precisos e com boa exatidão (BAZILIO et al., 2012).

De acordo com o trabalho a ser desenvolvido, uma faixa de concentração do analito na qual o método pode ser aplicado deve ser definida sendo denominada faixa de trabalho. Essa faixa deve cobrir os níveis de concentração para os quais o ensaio será aplicado. Nas análises de multirresíduos, como no caso dos agrotóxicos, o valor mínimo da faixa de trabalho deve abranger, o menor LMR permitido para o grupo de substâncias estudadas e o valor máximo deve estar contemplado dentro da faixa de trabalho (CARDOSO, 2008; CARDOSO et al., 2010).

Para a quantificação do analito na amostra é necessário que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito (CARDOSO, 2008; CARDOSO et al., 2010).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame. (RIBANI et al., 2004). Levando-se em consideração que a maioria dos métodos analíticos utilizam relações lineares para quantificação analítica, o exame de uma função de calibração para a linearidade é uma figura de desempenho importante na validação de um método analítico. A faixa de trabalho que possui uma resposta linear é denominada faixa linear (SOUZA; JUNQUEIRA, 2005).

A expressão matemática determinada pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO), usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real, é expressa como uma equação de regressão linear da curva analítica:

$$y = bx + a$$

Equação 1

em que:

y = resposta medida (absorbância, altura do pico, área do pico, etc) variável dependente estimada pela equação de regressão linear;

x = concentração do analito na amostra;

a = estimativa da interseção com o eixo y , quando $x = 0$;

b = estimativa da inclinação da curva analítica (CARDOSO, 2008; CARDOSO et al., 2010).

A correlação entre os valores numéricos de x e de y é representada pelo coeficiente de Pearson (r). O coeficiente de determinação " R^2 " é o quadrado do coeficiente de Pearson. Esses coeficientes indicam o grau de ajuste dos dados à curva. São considerados valores adequados: $R^2 \geq 0,95$ e $r \geq 0,98$. Os erros associados às medições devem ser avaliados no MMQO avaliando-se os resíduos decorrentes das medições. (CARDOSO, 2008; CARDOSO et al., 2010).

A homoscedasticidade, isto é, a homogeneidade da variância dos resíduos pode ser determinada através do teste de Levene (LEVENE, 1960), modificado por Brown e Forsythe (BROWN; FORSYTHE, 1974).

A significância da regressão linear da curva analítica pode ser calculada pela realização da análise de variância (ANOVA) através do teste F. O valor da significância p observado para a regressão deve ser menor que 0,001, a um nível de confiança de 99,9% (DRAPER; SMITH, 1998).

Bazilio e colaboradores (2012) apresentam uma planilha eletrônica para cálculo e avaliação da linearidade de curvas analíticas intitulada "Planilha para Avaliação de Premissas". Os parâmetros de regressão podem ser estimados com o auxílio da planilha. Outros resultados apresentados são a avaliação da homogeneidade dos resíduos da regressão, r , R^2 e a significância da regressão.

1.10.3 Efeito matriz

A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição, podendo haver acréscimo ou redução do sinal sendo que a magnitude do efeito também pode depender da concentração. Se o efeito matriz for significativo, a linearidade, a tendência e a precisão estarão seriamente comprometidas (INMETRO, 2011).

O processo de preparação dos padrões de calibração pode ser simplificado se os mesmos forem preparados como soluções simples do analito. Porém, é necessário que seja avaliada uma possível incompatibilidade da matriz analisada antes da utilização desta estratégia simplificada de preparo dos padrões (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002).

O efeito matriz pode variar de ocorrência e intensidade, porém algumas técnicas apresentam uma maior magnitude do efeito. Para a garantia do resultado fidedigno, se a técnica utilizada não é inerte ao efeito matriz, é necessária a avaliação no processo de validação (SANCO, 2012).

Souza (2007) descreve um procedimento analítico para avaliação do efeito matriz, no qual uma curva analítica preparada em solvente é comparada através do teste t com uma curva preparada na presença da matriz da amostra. O efeito matriz é considerado não significativo quando as curvas analíticas preparadas não diferem estatisticamente entre si.

1.10.4 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do analito que pode ser detectada. Enquanto que o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada. Um dos métodos de determinação desses limites é o método da relação sinal-ruído (S/R) (CARDOSO, 2008).

O LD é a concentração que produziu um sinal 3 vezes maior do que o ruído da linha de base; e o LQ é a concentração que produziu um sinal 10 vezes maior do que o ruído da linha de base (CARDOSO, 2008).

Os limites de detecção e quantificação adequados para a análise multirresíduos de agrotóxicos devem ter valores inferiores aos LMR das substâncias estudadas (CARDOSO, 2008).

1.10.5 Exatidão – recuperação

A exatidão é o grau de concordância existente entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro, sendo avaliada numericamente através da tendência. Um dos processos utilizados para avaliação da tendência é a realização de ensaios

de recuperação. A tendência é uma combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos. A tendência pode ser expressa como a recuperação analítica definida como:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\bar{X} \text{ experimental}}{\bar{X} \text{ teórica}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que \bar{X} experimental é a média das concentrações obtidas experimentalmente e \bar{X} teórica é a média das concentrações teoricamente adicionadas (CARDOSO, 2008).

Os valores aceitáveis de recuperação estabelecidos pelo SANCO (2012) são 70-120%.

1.10.6 Precisão – repetibilidade

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões em determinadas condições (RIBANI et al., 2004).

A precisão pode ser expressa de três formas: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (RIBANI et al., 2004).

A precisão medida sob condições de repetibilidade é avaliada pelo coeficiente de variação (CV(%)) e/ou estimativa do desvio padrão relativo (DPR(%)):

$$\text{DPR (\%)} \text{ ou } \text{CV (\%)} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Em que \bar{X} é a média das concentrações obtidas experimentalmente e S é a estimativa do desvio padrão das concentrações obtidas experimentalmente (CARDOSO, 2008).

As condições de repetibilidade podem ser caracterizadas com: um mesmo procedimento de medição, um mesmo observador, um mesmo instrumento usado sob mesmas condições, um mesmo local e repetições no menor espaço de tempo possível (INMETRO, 2011).

Os valores aceitáveis de DPR(%) ou CV(%) definidos pelo SANCO (2012) são $\leq 20\%$.

Os estudos dos limites de detecção e quantificação, dos ensaios de recuperação para avaliação da exatidão e precisão, feitos através da adição da solução de interesse na amostra branco avaliada no estudo de seletividade antes do processo de extração, são denominados fortificação da amostra (CARDOSO, 2008).

Os estudos de validação devem ser representativos e adequados para as substâncias de interesse, nos níveis delimitados pela legislação vigente, além de apresentar parâmetros aceitáveis de desempenho analítico que sejam capazes de garantir a confiabilidade dos resultados (CARDOSO, 2008).

1.11 PARÂMETROS DE IDENTIFICAÇÃO E/OU CONFIRMAÇÃO

A espectrometria de massas em conjunto com a separação cromatográfica é uma técnica analítica de grande importância para a identificação de substâncias presentes em uma amostra. Ela fornece o tempo de retenção, a relação massa/carga (m/z) e informações sobre a abundância dos íons da fragmentação das substâncias (SANCO, 2012).

A necessidade de otimização dos íons precursores com as maiores intensidades no processo e dos íons com relação massa/carga (m/z) maiores que 100, é definida para uma seleção adequada de íons confirmatórios da identidade das substâncias (SANCO, 2012).

Também são definidos no SANCO (2012) os requisitos mínimos para a identificação dos resíduos de agrotóxicos nos alimentos, de acordo com o tipo de espectrômetro de massas utilizado para análise. Para o espectrômetro de massas tipo triplo quadrupolo, com monitoramento de reações múltiplas (MRM), o requisito mínimo é a presença de dois ou mais íons fragmentos.

De acordo com o SANCO (2012), o aumento da confiança na identificação das substâncias é assegurado com outras evidências, como a avaliação de um espectro de "full scan", íons fragmentos com informações de massas exatas e, no caso de MS/MS, um terceiro íon fragmento.

A confirmação da presença de uma substância em uma amostra, de acordo com o SANCO (2012), é garantida segundo o atendimento a alguns critérios: o tempo de retenção (TR) da substância na amostra não deve ultrapassar uma

tolerância de $\pm 2,5\%$ do tempo de retenção da substância no padrão e, dependendo da intensidade relativa do íon de confirmação em relação ao íon de quantificação, a razão entre eles possui uma tolerância permitida assim como descrito na Tabela 9.

Tabela 9 Tolerância permitida entre as razões dos íons entre amostra e padrão de acordo com a intensidade relativa.

Intensidade Relativa do Íon de Confirmação	Tolerância Permitida
> 50%	$\pm 20\%$
> 20% a 50%	$\pm 25\%$
> 10% a 20%	$\pm 30\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$

fonte: (SANCO, 2012)

1.12 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

O avanço da tecnologia impacta no aumento da produção e do consumo de soja e seus derivados, sendo necessário o desenvolvimento de métodos para controle destes produtos visando verificar o cumprimento da legislação, a fim de prevenir o aparecimento de danos à saúde.

Em vista do aumento da utilização da soja e seus derivados na alimentação humana, com ênfase em populações específicas como crianças, adolescentes, pessoas debilitadas, adultos em idade férteis e idosos, torna-se importante a avaliação desses alimentos quanto à contaminação de resíduos de agrotóxicos. Esta importância se refere à garantia do direito do consumidor às informações confiáveis a cerca dos alimentos comercializados.

Nesse contexto, o desenvolvimento do estudo teve por finalidade implementar no Setor de Resíduos de Agrotóxicos do Laboratório de Alimentos e Contaminantes do Departamento de Química do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) a análise de resíduos de agrotóxicos em soja e em alimentos à base de soja e avaliar os potenciais riscos associados com o consumo desses alimentos disponíveis no mercado em relação à presença destes resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos em soja e alimentos à base de soja utilizados na alimentação humana e seu possível impacto na saúde pública.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar e validar o método QuEChERS para determinação de resíduos de agrotóxicos na soja e no extrato solúvel de soja;
- Analisar resíduos de agrotóxicos em amostras de soja e em alimentos à base de soja, previamente selecionados, disponíveis no mercado para consumo humano.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PADRÕES DE AGROTÓXICOS

Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se descritas as substâncias escolhidas para o estudo com algumas de suas características químicas e toxicológicas. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja. As substâncias foram selecionadas de acordo com a utilização permitida para o uso na cultura da soja, a disponibilidade do laboratório e a aplicação na técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial. Os padrões de agrotóxicos foram adquiridos do Dr. Ehrenstofer (Alemanha), com certificado de análise e grau de pureza superior a 95%.

Tabela 10 Algumas características químicas e toxicológicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Grupo Químico	Classe	Classificação Toxicológica	IDA (mg.kg) ⁻¹ p. c.	Observações
1	3-Hidroxi-Carbofurano	Produto de degradação.				1
2	Abamectina (s)	Avermectinas	Acaricida, inseticida e nematocida	I	0,002	1 - 2
3	Acefato (s)	Organofosforado	Inseticida e acaricida	III	0,03	1 - 3
4	Acetamiprido (s)	Neonicotinóide	Inseticida e acaricida	III	0,024	1
5	Aldicarbe	Metilcarbamato de oxima	Inseticida, acaricida e nematocida	I	0,003	1 - 4
6	Aldicarbe Sulfona	Produto de degradação.				1
7	Aldicarbe Sulfoxido	Produto de degradação.				1
8	Ametrina	Triazina	Herbicida	III		1
9	Atrazina	Triazina	Herbicida	III		1
10	Azaconazol	Não possui registro no país.				1
11	Azametifós	Organofosforado	Inseticida	III		
12	Azinfós-Etilico	Monografia excluída.				1
13	Azinfós-Metilico	Não possui registro no país.				1
14	Azoxistrobina (s)	Estrobilurina	Fungicida	III	0,02	1
15	Benalaxil	Acilalaninato	Fungicida	III	0,04	1
16	Bitertanol	Triazol	Fungicida	III	0,01	1
17	Boscalida	Anilida	Fungicida	III	0,04	1
18	Bromuconazol (s)	Triazol	Fungicida	III		1
19	Bupirinato	Não possui registro no país.				1
20	Buprofenzina (s)	Tiadiazinona	Inseticida e acaricida	IV	0,01	1
21	Butocarboxim Sulfoxido	Produto de degradação.				
22	Cadusafós	Organofosforado	Inseticida e nematocida	I	0,0003	1
23	Carbaril	Metilcarbamato de naftila	Inseticida	II	0,003	1
24	Carbendazim (s)	Benzimidazol	Fungicida	III	0,02	1 - 5
25	Carbofurano	Metilcarbamato de benzofuralina	Inseticida, cupinicida, acaricida e nematocida	I	0,002	1 - 6
26	Carbossulfano (s)	Metilcarbamato de benzofuranila	Inseticida, acaricida e nematocida	II	0,01	1
27	Carpropamida	Amida	Fungicida	III	0,04	
28	Ciazofamida	Imidazol	Fungicida	III	0,17	1
29	Cimoxanil	Acetamida	Fungicida	III	0,01	1
30	Ciproconazol (s)	Triazol	Fungicida	III	0,01	1
31	Ciprodinil	Anilino pirimidina	Fungicida	III		1
32	Ciromazina	Triazinamina	Inseticida	IV	0,02	1
33	Clofentezina	Tetrazina	Acaricida	III	0,02	1
34	Clorbromurom	Não possui registro no país.				
35	Clorfenfós	Monografia excluída.				1
36	Clorpirifós (s)	Organofosforado	Inseticida, formicida e acaricida	II	0,01	1
37	Clotianidina (s)	Neonicotinóide	Inseticida	III	0,09	1
38	Coumafós	Não possui registro no país.				1
39	Cresoxim-Metilico (s)	Estrobilurina	Fungicida	III	0,4	1
40	Dazomete	Isotiocianato de metila (precursor)	Fungicida, nematocida e herbicida	III		1
41	Deltametrina (s)	Piretróide	Inseticida e formicida	III	0,01	1
42	Demeton-S-Metilico	Monografia excluída.				
43	Desmedifam	Não possui registro no país.				
44	Diazinona	Organofosforado	Inseticida e acaricida	II	0,002	1
45	Diclofluanida	Não possui registro no país.				1
46	Diclorvós	Organofosforado	Inseticida	II		1
47	Dicrotofós	Monografia excluída.				1
48	Dietofencarbe	Não possui registro no país.				
49	Difenoconazol (s)	Triazol	Fungicida	I	0,6	1
50	Dimetoato	Organofosforado	Inseticida e acaricida	II	0,002	1 - 7
51	Dimetomorfe	Morfolina	Fungicida	III		1
52	Dimoxistrobina	Não possui registro no país.				
53	Diniconazol	Não possui registro no país.				1
54	Dissulfotom	Organofosforado	Inseticida, acaricida e fungicida	I	0,0003	1 - 8
55	Diurum (s)	Uréia	Herbicida	III		1
56	Dodemorfe	Não possui registro no país.				1
57	EPN	Não possui registro no país.				
58	Epoxiconazol (s)	Triazol	Fungicida	III	0,003	1
59	Espinosade A (s)	Espinosinas	Inseticida	III	0,02	1
60	Espinosade D (s)	Espinosinas	Inseticida	III	0,02	1
61	Espiroxamina	Não possui registro no país.				1
62	Etiofencarbe-Sulfona	Produto de degradação do etiofencab que possui a monografia excluída.				1
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	Produto de degradação do etiofencab que possui a monografia excluída.				1
64	Etiona	Organofosforado	Inseticida e acaricida	II	0,002	1
65	Etiprole	Fenilpirazol	Inseticida	III	0,005	
66	Etirimol	Não possui registro no país.				
67	Etofemproxi (s)	Éter difenílico	Inseticida	IV	0,03	1
68	Etoprofós	Organofosforado	Nematocida e inseticida	I	0,0004	1
69	Etrinifós	Monografia excluída.				1
70	Famoxadona	Oxazolidinadiona	Fungicida	III	0,006	1

Tabela 10 Continuação Algumas características químicas e toxicológicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Grupo Químico	Classe	Classificação Toxicológica	IDA (mg.kg) ⁻¹ p. c.	Observações
71	Fenamidona	Imidazolinona	Fungicida	III	0,03	9
72	Fenamifós	Organofosforado	Nematicida	I	0,0008	1 - 10
73	Fenarimol (s)	Pirimidinil carbinol	Fungicida	III	0,01	1
74	Fenzaquina	Não possui registro no país.				1
75	Fenbuconazol	Não possui registro no país.				1
76	Fenhexamida	Não possui registro no país.				1
77	Fenoxicarbe	Não possui registro no país.				1
78	Fenpiroximato	Pirazol	Acaricida	II	0,01	
79	Fenpropimorfe	Morfolina	Fungicida	II	0,003	
80	Fentiona	Organofosforado	Inseticida, acaricida e cupinicida	II	0,007	1 - 11
81	Fentiona Sulfóxido	Produto de degradação.				1
82	Fentoato	Organofosforado	Inseticida e acaricida	III		1
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	Ácido ariloxifenoxipropiônico	Herbicida	III	0,005	1
84	Flufenacete	Não possui registro no país.				1
85	Fluquinconazol (s)	Triazol	Fungicida	III	0,05	1
86	Flusilazol	Não possui registro no país.				1
87	Flutriafol (s)	Triazol	Fungicida	III	0,01	1
88	Fosalona	Organofosforado	Inseticida e acaricida	II	0,02	1
89	Fosmete	Organofosforado	Inseticida e acaricida	I	0,005	1
90	Fostiazato	Organofosforado	Inseticida e nematicida	II		1
91	Furaticarbe	Metilcarbamato de benzofuralina	Inseticida	II		1
92	Halofenozideo	Não possui registro no país.				1
93	Hexaconazol	Triazol	Fungicida	III	0,005	1
94	Hexitiazoxi	Tiazolidinacarboxamida	Acaricida	III	0,03	1
95	Imazalil	Imidazol	Fungicida	III	0,03	1
96	Imidacloprido (s)	Neonicotinóide	Inseticida	III	0,05	1
97	Indoxacarbe	Oxadiazina	Inseticida, cupinicida e formicida	I	0,01	1
98	Iprouvicarbe	Carbamato	Fungicida	III	0,02	1
99	Isoprotiolana	Não possui registro no país.				1
100	Isoxafutol	Isoxazol	Herbicida	III	0,02	
101	Isoxationa	Monografia excluída.				
102	Linurom (s)	Uréia	Herbicida	III		1
103	Malationa	Organofosforado	Inseticida e acaricida	III	0,3	1
104	Mefenacete	Não possui registro no país.				1
105	Mefosfolam	Não possui registro no país.				1
106	Mepanipirim	Não possui registro no país.				1
107	Mepronil	Não possui registro no país.				1
108	Metalaxil	Monografia excluída.				1
109	Metamidofós (s)	Organofosforado	Inseticida e acaricida	I	0,004	1
110	Metconazol (s)	Triazol	Fungicida	I	0,048	1
111	Metidationa	Organofosforado	Inseticida e acaricida	II	0,001	1
112	Metiocarbe	Metilcarbamato de fenila	Inseticida	II	0,02	1 - 12
113	Metiocarbe Sulfona	Produto de degradação.				1
114	Metiocarbe Sulfóxido	Produto de degradação.				1
115	Metobromurom	Não possui registro no país.				1
116	Metomil (s)	Metilcarbamato de oxima	Inseticida e acaricida	I		1
117	Metoxifenozida (s)	Diacilhidrazina	Inseticida	IV	0,1	1
118	Metoxurom	Não possui registro no país.				1
119	Mevinfós	Organofosforado	Inseticida e acaricida	I	0,0008	1 - 13
120	Miclobutanil (s)	Triazol	Fungicida	I	0,03	1
121	Monocrotófos	Monografia excluída.				1
122	Monolinurom	Não possui registro no país.				1
123	Nitempiram	Não possui registro no país.				1
124	Nuarimol	Não possui registro no país.				1
125	Ometoato	Monografia excluída.				1
126	Oxadixil	Monografia excluída.				1
127	Oxamil	Monografia excluída.				1
128	Oxamil-Oxima	Produto de degradação do oxamil que possui a monografia excluída.				1
129	Oxicarboxina	Carboxanilida	Fungicida	III		1
130	Paclobutrazol	Triazol	Regulador de crescimento	III	0,068	1
131	Pencicurorom	Feniluréia	Fungicida	IV		1
132	Penconazol	Não possui registro no país.				1
133	Picoxistrobina (s)	Estrobilurina	Fungicida	II	0,043	1
134	Pimetozina	Piridina azometina	Inseticida	II	0,0029	
135	Butóxido de Piperonila	-	Inseticida	-	-	
136	Piraclostrobina (s)	Estrobilurina	Fungicida	II	0,04	1 - 14
137	Pirazofofos	Fosforotioato de heterociclo	Fungicida e inseticida	III	0,004	1
138	Piridabem	Piridazinona	Acaricida e inseticida	II		1
139	Piridafentiona	Organofosforado	Inseticida e acaricida	IV		1
140	Pirifenoxi	Monografia excluída.				1

Tabela 10 Continuação Algumas características químicas e toxicológicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Grupo Químico	Classe	Classificação Toxicológica	IDA (mg.kg) ⁻¹ p. c.	Observações
141	Pirimetanil	Anilino pirimidina	Fungicida	III	0,2	1
142	Pirimicarbe	Dimetilcarbamato	Inseticida	II	0,02	1 - 15
143	Pirimicarbe Desmetil	Produto de degradação.				1
144	Pirimifós- Etilico	Não possui registro no país.				1
145	Pirimifós-Metilico	Organofosforado	Inseticida e acaricida	III	0,03	1
146	Piriproxifem (s)	Éter piridiloxipropílico	Inseticida	IV	0,1	1
147	Procloraz	Imidazolilcarboxamida	Fungicida	I	0,01	1
148	Profenofós (s)	Organofosforado	Inseticida e acaricida	II	0,01	1
149	Propargito	Sulfito de alquila	Acaricida	III	0,01	1
150	Propiconazol (s)	Triazol	Fungicida	II	0,04	1
151	Propizamida	Não possui registro no país.				
152	Propoxur	Metilcarbamato de fenila	Inseticida	II	0,02	1
153	Quinalfós	Monografia excluída.				
154	Tebuconazol (s)	Triazol	Fungicida	IV	0,03	1
155	Tebufenozida (s)	Diacilhidrazina	Inseticida	IV	0,02	1
156	Tebufenpirade	Não possui registro no país.				1
157	Terbufós	Organofosforado	Inseticida e nematocida	I	0,0002	1 - 16
158	Tetraconazol (s)	Triazol	Fungicida	II	0,005	1
159	Tiabendazol (s)	Benzimidazol	Fungicida	IV	0,1	1
160	Tiacloprido (s)	Neonicotinóide	Inseticida	II	0,01	1
161	Tiametoxam (s)	Neonicotinóide	Inseticida	III	0,02	1 - 17
162	Tiobencarbe	Tiocarbamato	Herbicida	III		1
163	Tiodicarbe (s)	Metilcarbamato de oxima	Inseticida	II	0,03	1 - 18
164	Tiofanox-Sulfona	Produto de degradação.				
165	Tiofanox-Sulfóxido	Produto de degradação.				
166	Tolclofós-Metilico	Monografia excluída.				
167	Tolifluanida (s)	Fenilsulfamida	Fungicida	I	0,1	1
168	Triadimefom	Triazol	Fungicida	III	0,03	1
169	Triadimenol	Triazol	Fungicida	II	0,05	1
170	Triazofós (s)	Organofosforado	Inseticida, acaricida e nematocida	II	0,001	1
171	Triciclazol	Benzotiazol	Fungicida	II		
172	Triclorfom	Monografia excluída.				1
173	Trifloxistrobina (s)	Estrobilurina	Fungicida	II	0,03	1 - 19
174	Triflumizol	Imidazol	Fungicida	IV		1
175	Triticonazol	Triazol	Fungicida	III		
176	Vamidotiona	Monografia excluída.				1
177	Zoxamida	Benzamida	Fungicida	II	0,5	1

Observações

- 1 Pesquisado pelos laboratórios participantes do PARA considerados para as análises realizadas em 2012.
 - 2 Soma de avermectina B1a e (Z)-8,9 avermectina B1a.
 - 3 Metabólito: metamidofós.
 - 4 Soma de aldicarbe, seu sulfóxido e sulfona expressos como aldicarbe.
 - 5 Os resíduos de carbendazim e tiofanato-metilico são expressos como carbendazim.
 - 6 Soma de carbofurano e 3-hidroxi-carbofurano expressos como carbofurano.
 - 7 Soma de dimetoato e ometoato expressos como dimetoato.
 - 8 Soma de dissulfotom, demeton-S e seus sulfóxidos e sulfonas expressos como dissulfotom.
 - 9 Soma de fenamidona e seu metabólito 4-methyl-4-phenyl-1-phenylaminamidazolin-2,5 dione expressos como fenamidona.
 - 10 Soma de fenamifós e seus sulfóxidos e sulfonas expressos como fenamifós.
 - 11 Soma de fentiona, seus análogos oxigenados, sulfóxidos e sulfonas expressos como fentiona.
 - 12 Soma de metiocarbe, seu sulfóxido e sulfona expressos como metiocarbe.
 - 13 Soma de (E) e (Z) mevinfós.
 - 14 Soma do piraclostrobina e seu metabólito N-[[1-(4-clorofenil)pirazol-3-il]oxil-o-tolil].
 - 15 Soma de pirimicarbe, desmetil pirimicarbe e N-formil(metilamina) análogo (desmetilformamido pirimicarbe).
 - 16 Soma de terbufós, seu análogo oxigenado e seus sulfóxidos e sulfonas expressos como terbufós.
 - 17 LMR's referem-se ao ingrediente ativo Tiametoxam e seu metabólito.
 - 18 Soma de tiodicarbe, metomil e hidroxitioacetimidato de metila ("metomil oxima") expressos como tiodicarbe.
 - 19 Soma de trifloxistrobina e seu metabólito ácido (E, E)-metoxiimino-(2-[1-(3-trifluorometilfenil)-etilidenoamino-oximetil]-fenil)-acético.
- (s) Substâncias permitidas para a cultura da soja.

fonte: (ANVISA, [2013a])

Tabela 11 Outras características químicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Nº CAS	Fórmula Molecular	Massa Monoisotópica (g.mol ⁻¹)	Observações
1	3-Hidroxi-Carbofurano	16655-82-6	C ₁₂ H ₁₅ N O ₄	237,1001	1
2	Abamectina (s)	71751-41-2	C ₄₈ H ₇₂ O ₁₄	872,4922	1
3	Acefato (s)	30560-19-1	C ₄ H ₁₀ N O ₃ P S	183,0119	1
4	Acetamiprido (s)	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ Cl N ₄	222,0672	1
5	Aldicarbe	116-06-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190,0776	1
6	Aldicarbe Sulfona	1646-88-4	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222,0674	1
7	Aldicarbe Sulfóxido	1646-87-3	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206,0725	1
8	Ametrina	834-12-8	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227,1205	1
9	Atrazina	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ Cl N ₅	215,0938	3
10	Azaconazol	60207-31-0	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₂	299,0228	1
11	Azametifós	35575-96-3	C ₉ H ₁₀ Cl N ₂ O ₅ P S	323,9737	1
12	Azinfós-Etílico	2642-71-9	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ P S ₂	345,0371	1
13	Azinfós-Metílico	86-50-0	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ P S ₂	317,0058	1
14	Azoxistrobina (s)	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403,1168	1
15	Benalaxil	71626-11-4	C ₂₀ H ₂₃ N O ₃	325,1678	1
16	Bitertanol	55179-31-2	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	337,1790	1
17	Boscalida	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	342,0327	1
18	Bromuconazol (s)	116255-48-2	C ₁₃ H ₁₂ Br Cl ₂ N ₃ O	374,9541	1
19	Bupirimato	41483-43-6	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	316,1569	1
20	Buprofenzina (s)	69327-76-0	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O S	305,1562	1
21	Butocarboxim Sulfóxido	34681-24-8	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206,0725	1
22	Cadusafós	95465-99-9	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ S ₂ P	270,0877	1
23	Carbaril	63-25-2	C ₁₂ H ₁₁ N O ₂	201,0790	1
24	Carbendazim (s)	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191,0695	1
25	Carbofurano	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ N O ₃	221,1052	1
26	Carbossulfano (s)	55285-14-8	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	380,2134	1
27	Carpropamida	104030-54-8	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ N O	333,0454	3
28	Ciazofamida	120116-88-3	C ₁₃ H ₁₃ Cl N ₄ O ₂ S	324,0448	1
29	Cimoxanil	57966-95-7	C ₇ H ₁₀ N ₄ O ₃	198,0753	1
30	Ciproconazol (s)	94361-06-5	C ₁₅ H ₁₈ Cl N ₃ O	291,1138	1
31	Ciprodinil	121552-61-2	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225,1266	1
32	Ciromazina	66215-27-8	C ₆ H ₁₀ N ₆	166,0967	1
33	Clofentezina	74115-24-5	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ N ₄	302,0126	1
34	Clorbromurom	13360-45-7	C ₉ H ₁₀ Br Cl N ₂ O ₂	291,9614	1
35	Clorfenvinfós	470-90-6	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	357,9695	1
36	Clorpirifós (s)	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ N O ₃ P S	348,9263	1
37	Clotianidina (s)	210880-92-5	C ₆ H ₈ Cl N ₅ O ₂ S	249,0087	1
38	Coumafós	56-72-4	C ₁₄ H ₁₆ Cl O ₅ P S	362,0145	1
39	Cresoxim-Metílico (s)	143390-89-0	C ₁₈ H ₁₉ N O ₄	313,1314	1
40	Dazomete	533-74-4	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂	162,0285	1
41	Deltametrina (s)	52918-63-5	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ N O ₃	502,9732	3
42	Demeton-S-Metílico	919-86-8	C ₆ H ₁₅ O ₃ P S ₂	230,0200	1
43	Desmedifam	13684-56-5	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	300,1110	1

Tabela 11 Continuação Outras características químicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Nº CAS	Fórmula Molecular	Massa	
				Monoisotópica	Observações
				(g.mol ⁻¹)	
44	Diazinona	333-41-5	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ P S	304,1011	1
45	Diclofluanida	1085-98-9	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ F N ₂ O ₂ S ₂	331,9623	3
46	Diclorvós	62-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	219,9459	1
47	Dicrotofós	141-66-2	C ₈ H ₁₆ N O ₅ P	237,0766	3
48	Dietofencarbe	87130-20-9	C ₁₄ H ₂₁ N O ₄	267,1471	3
49	Difenoconazol (s)	119446-68-3	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	405,0647	1
50	Dimetoato	60-51-5	C ₅ H ₁₂ N O ₃ P S ₂	228,9996	1
51	Dimetomorfe	110488-70-5	C ₂₁ H ₂₂ Cl N O ₄	387,1237	1
52	Dimoxistrobina	149961-52-4	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃	326,1630	3
53	Diniconazol	83657-24-3	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	325,0749	1
54	Dissulfotom	298-04-4	C ₈ H ₁₉ O ₂ P S ₃	274,0285	1
55	Diurum (s)	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	232,0170	1
56	Dodemorfe	1593-77-7	C ₁₈ H ₃₅ N O	281,2719	1
57	EPN	2104-64-5	C ₁₄ H ₁₄ N O ₄ P S	323,0381	1
58	Epoxiconazol (s)	13519-73-2	C ₁₇ H ₁₃ Cl F N ₃ O	329,0731	1
59	Espinosade A (s)	168316-95-8	C ₄₁ H ₆₅ N O ₁₀	731,4608	1
60	Espinosade D (s)	168316-95-8	C ₄₂ H ₆₇ N O ₁₀	745,4765	1
61	Espiroxamina	118134-30-8	C ₁₈ H ₃₅ N O ₂	297,2668	1
62	Etiofencarbe-Sulfona	53380-23-7	C ₁₁ H ₁₅ N O ₄ S	257,0722	1
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	53380-22-6	C ₁₁ H ₁₅ N O ₃ S	241,0773	1
64	Etiona	563-12-2	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	383,9876	1
65	Etiprole	181587-01-9	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ F ₃ N ₄ O S	395,9826	1
66	Etrimol	23947-60-6	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O	209,1528	1
67	Etofemproxi (s)	80844-07-1	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	376,2038	3
68	Etoprofós	13194-48-4	C ₈ H ₁₉ O ₂ P S ₂	242,0564	1
69	Etrinfós	38260-54-7	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₄ P S	292,0647	1
70	Famoxadona	131807-57-3	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄	374,1267	1
71	Fenamidona	161326-34-7	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O S	311,1092	1
72	Fenamifós	22224-92-6	C ₁₃ H ₂₂ N O ₃ P S	303,1058	1
73	Fenarimol (s)	60168-88-9	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	330,0327	1
74	Fenazaquina	120928-09-8	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O	306,1732	1
75	Fenbuconazol	114369-43-6	C ₁₉ H ₁₇ Cl N ₄	336,1142	1
76	Fenhexamida	126833-17-8	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N O ₂	301,0636	1
77	Fenoxicarbe	72490-01-8	C ₁₇ H ₁₉ N O ₄	301,1314	1
78	Fenpiroximato	134098-61-6	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	421,2002	1
79	Fenpropimorfe	67564-91-4	C ₂₀ H ₃₃ N O	303,2562	1
80	Fentiona	55-38-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ P S ₂	278,0200	1
81	Fentiona Sulfoxido	3761-41-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ P S ₂	294,0149	2
82	Fentoato	07/03/2597	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ P S ₂	320,0306	3
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	79241-46-6	C ₁₉ H ₂₀ F ₃ N O ₄	383,1344	1
84	Flufenacete	142459-58-3	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	363,0665	1
85	Fluquinconazol (s)	136426-54-5	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F N ₅ O	375,0090	1
86	Flusilazol	85509-19-9	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	315,1003	1

Tabela 11 Continuação Outras características químicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Nº CAS	Fórmula Molecular	Massa	Observações
				Monoisotópica (g.mol ⁻¹)	
87	Flutriafol (s)	76674-21-0	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	301,1027	1
88	Fosalona	2310-17-0	C ₁₂ H ₁₅ Cl N O ₄ P S ₂	366,9869	1
89	Fosmete	732-11-6	C ₁₁ H ₁₂ N O ₄ P S ₂	316,9945	1
90	Fostiazato	98886-44-3	C ₉ H ₁₈ N O ₃ P S ₂	283,0466	2
91	Furatiocarbe	65907-30-4	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₅ S	382,1562	1
92	Halofenozideo	112226-61-6	C ₁₈ H ₁₉ Cl N ₂ O ₂	330,1135	3
93	Hexaconazol	79983-71-4	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	313,0749	3
94	Hexitiazoxi	78587-05-0	C ₁₇ H ₂₁ Cl N ₂ O ₂ S	352,1012	1
95	Imazalil	35554-44-0	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	296,0483	1
96	Imidacloprido (s)	138261-41-3	C ₉ H ₁₀ Cl N ₅ O ₂	255,0523	1
97	Indoxacarbe	173584-44-6	C ₂₂ H ₁₇ Cl F ₃ N ₃ O ₇	527,0707	1
98	lprovalicarbe	140923-17-7	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	320,2100	1
99	Isoprotiolana	50512-35-1	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290,0647	1
100	Isoxaflutol	141112-29-0	C ₁₅ H ₁₂ F ₃ N O ₄ S	359,0439	1
101	Isoxationa	18854-01-8	C ₁₃ H ₁₆ N O ₄ P S	313,0538	1
102	Linurom (s)	330-55-2	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	248,0119	1
103	Malationa	12175-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ P S ₂	330,0361	1
104	Mefenacete	73250-68-7	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	298,0776	1
105	Mefosfolam	950-10-7	C ₈ H ₁₆ N O ₃ P S ₂	269,0309	1
106	Mepanipirim	110235-47-7	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	223,1109	3
107	Mepronil	55814-41-0	C ₁₇ H ₁₉ N O ₂	269,1416	1
108	Metalaxil	57837-19-1	C ₁₅ H ₂₁ N O ₄	279,1471	1
109	Metamidofós (s)	10265-92-6	C ₂ H ₈ N O ₂ P S	141,0013	1
110	Metconazol (s)	125116-23-6	C ₁₇ H ₂₂ Cl N ₃ O	319,1451	1
111	Metidationa	950-37-8	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ P S ₃	301,9619	1
112	Metiocarbe	2032-65-7	C ₁₁ H ₁₅ N O ₂ S	225,0824	1
113	Metiocarbe Sulfona	2179-25-1	C ₁₁ H ₁₅ N O ₄ S	257,0722	2
114	Metiocarbe Sulfóxido	01/10/2635	C ₁₁ H ₁₅ N O ₃ S	241,0773	1
115	Metobromurom	3060-89-7	C ₉ H ₁₁ Br N ₂ O ₂	258,0004	1
116	Metomil (s)	16752-77-5	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162,0463	1
117	Metoxifenoziada (s)	161050-58-4	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₃	368,2100	1
118	Metoxurom	19937-59-8	C ₁₀ H ₁₃ Cl N ₂ O ₂	228,0666	3
119	Mevinfós	26718-65-0	C ₇ H ₁₃ O ₆ P	224,0450	1
120	Miclobutanil (s)	88671-89-0	C ₁₅ H ₁₇ Cl N ₄	288,1142	1
121	Monocrotfos	6923-22-4	C ₇ H ₁₄ N O ₅ P	223,0610	1
122	Monolinurom	1746-81-2	C ₉ H ₁₁ Cl N ₂ O ₂	214,0509	3
123	Nitempiram	150824-47-8	C ₁₁ H ₁₅ Cl N ₄ O ₂	270,0884	3
124	Nuarimol	63284-71-9	C ₁₇ H ₁₂ Cl F N ₂ O	314,0622	3
125	Ometoato	1113-02-6	C ₅ H ₁₂ N O ₄ P S	213,0225	1
126	Oxadixil	77732-09-3	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	278,1267	1
127	Oxamil	23135-22-0	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	219,0678	3
128	Oxamil-Oxima	30558-43-1	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162,0463	1
129	Oxicarboxina	5259-88-1	C ₁₂ H ₁₃ N O ₄ S	267,0565	3

Tabela 11 Continuação Outras características químicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Nº CAS	Fórmula Molecular	Massa	Observações
				Monoisotópica (g.mol ⁻¹)	
130	Paclobutrazol	76738-62-0	C ₁₅ H ₂₀ Cl N ₃ O	293,1295	1
131	Pencicuumom	66063-05-6	C ₁₉ H ₂₁ Cl N ₂ O	328,1342	1
132	Penconazol	66246-88-6	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	283,0643	3
133	Picoxistrobina (s)	117428-22-5	C ₁₈ H ₁₆ F ₃ N O ₄	367,1031	1
134	Pimetrozina	123312-89-0	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	217,0964	1
135	Butóxido de Piperonila	51-03-6	C ₁₉ H ₃₀ O ₅	338,2093	1
136	Piraclostrobina (s)	175013-18-0	C ₁₉ H ₁₈ Cl N ₃ O ₄	387,0986	1
137	Pirazofós	13457-18-6	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ P S	373,0861	1
138	Piridabem	96489-71-3	C ₁₉ H ₂₅ Cl N ₂ O S	364,1376	2
139	Piridafentona	119-12-0	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ P S	340,0647	1
140	Pirifenoxi	88283-41-4	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	294,0327	1
141	Pirimetanil	53112-28-0	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	199,1109	2
142	Pirimicarbe	23103-98-2	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	238,1430	1
143	Pirimicarbe Desmetil	30614-22-3	C ₁₀ H ₁₆ N ₄ O ₂	224,1273	3
144	Pirimifós- Etilico	23505-41-1	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₃ P S	333,1276	2
145	Pirimifós-Metilico	29232-93-7	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P S	305,0963	1
146	Piriproximem (s)	95737-68-1	C ₂₀ H ₁₉ N O ₃	321,1365	1
147	Procloraz	67747-09-5	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	375,0308	1
148	Profenofós (s)	41198-08-7	C ₁₁ H ₁₅ Br Cl O ₃ P S	371,9351	1
149	Propargito	2312-35-8	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	350,1552	1
150	Propiconazol (s)	60207-90-1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	341,0698	1
151	Propizamida	23950-58-5	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N O	255,0218	1
152	Propoxur	114-26-1	C ₁₁ H ₁₅ N O ₃	209,1052	1
153	Quinalfós	13593-03-8	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ P S	298,0541	1
154	Tebuconazol (s)	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ Cl N ₃ O	307,1451	1
155	Tebufenozida (s)	112110-23-8	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	352,2151	1
156	Tebufenpirade	119168-77-3	C ₁₈ H ₂₄ Cl N ₃ O	333,1608	1
157	Terbufós	13071-79-9	C ₉ H ₂₁ O ₂ P S ₃	288,0441	1
158	Tetraconazol (s)	112281-77-3	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	371,0215	1
159	Tiabendazol (s)	148-79-8	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201,0361	1
160	Tiacloprido (s)	111988-49-9	C ₁₀ H ₉ Cl N ₄ S	252,0236	1
161	Tiametoxam (s)	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ Cl N ₅ O ₃ S	291,0193	1
162	Tiobencarbe	28249-77-6	C ₁₂ H ₁₆ Cl N O S	257,0641	3
163	Tiodicarbe (s)	59669-26-0	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃	354,0490	1
164	Tiofanox-Sulfona	39184-59-3	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	250,0987	1
165	Tiofanox-Sulfóxido	39184-27-5	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	234,1038	3
166	Tolclofós-Metilico	57018-04-9	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ P S	299,9544	3
167	Tolilfluanida (s)	731-27-1	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ F N ₂ O ₂ S ₂	345,9780	3
168	Triadimefom	43121-43-3	C ₁₄ H ₁₆ Cl N ₃ O ₂	293,0931	3
169	Triadimenol	55219-65-3	C ₁₄ H ₁₈ Cl N ₃ O ₂	295,1088	3
170	Triazofós (s)	24017-47-8	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ P S	313,0650	1
171	Triciclazol	41814-78-2	C ₉ H ₇ N ₃ S	189,0361	3
172	Triclorfom	52-68-6	C ₄ H ₈ Cl ₃ O ₄ P	255,9226	1

Tabela 11 Continuação Outras características químicas das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Nº CAS	Fórmula Molecular	Massa Monoisotópica (g.mol ⁻¹)	Observações
173	Trifloxistrobina (s)	141517-21-7	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	408,1297	1
174	Triflumizol	99387-89-0	C ₁₅ H ₁₅ Cl F ₃ N ₃ O	345,0856	1
175	Triticonazol	131983-72-7	C ₁₇ H ₂₀ Cl N ₃ O	317,1295	1
176	Vamidotiona	2275-23-2	C ₈ H ₁₈ N O ₄ P S ₂	287,0415	1
177	Zoxamida	156052-68-5	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₃ N O ₂	335,0247	1

Observações

- 1 Substâncias analisadas no método HPLC e UPLC.
 - 2 Substâncias analisadas apenas no método HPLC.
 - 3 Substâncias analisadas apenas no método UPLC.
- (s) Substâncias permitidas para a cultura da soja.

3.2 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados para o desenvolvimento do trabalho encontram-se relacionados na Tabela 12.

Tabela 12 Reagentes e solventes utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

Reagentes/Solventes	Grau	Fornecedor
Acetato de Etila	Resíduo	Tedia
Acetato de Sódio	Para Análise	Tedia
Acetona	Resíduo	Tedia
Acetonitrila	Cromatografia Líquida	Sigma-Adrich
Ácido Acético Glacial	Cromatografia Líquida	Tedia
Água	Tipo I	-
Detergente Extran®	Alcalino	Merck
Formato de Amônio	Para Análise	Sigma-Adrich
Metanol	Espectrometria de Massas	J. T. Baker
PSA	-	Varian
Sulfato de Magnésio Anidro	Para Análise	Merck

3.3 SOLUÇÕES DOS AGROTÓXICOS

As soluções estoques dos agrotóxicos foram preparadas a partir dos padrões de agrotóxicos diluídos em acetato de etila ou metanol, dependendo da solubilidade da substância. As soluções estoque foram preparadas nas concentrações nominais de 100 e 400 µg.mL⁻¹, de acordo com a pureza definida no seu certificado e a aplicação pretendida. Na Figura 3, está descrita a sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo da curva analítica para o método HPLC. E, na

Figura 4, está descrita a sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo de fortificação da validação do método HPLC. Na Figura 5, está descrita a sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo da curva analítica para o método UPLC. E, na Figura 6, está descrita a sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo de fortificação da validação do método UPLC.

Figura 3 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo da curva analítica para o método HPLC, a partir das soluções estoques de $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

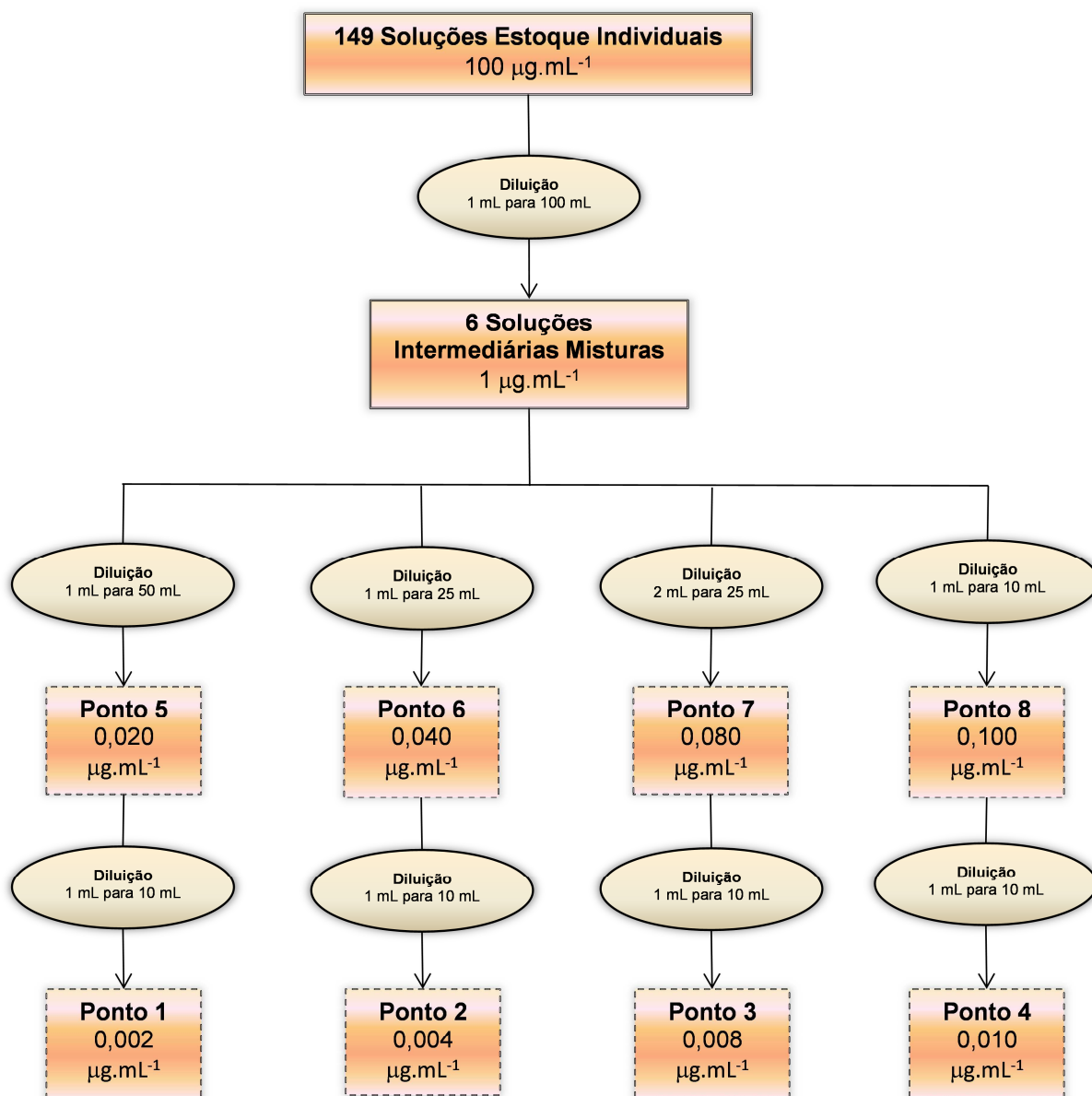


Figura 4 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo de fortificação da validação do método HPLC a partir das soluções estoques de $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

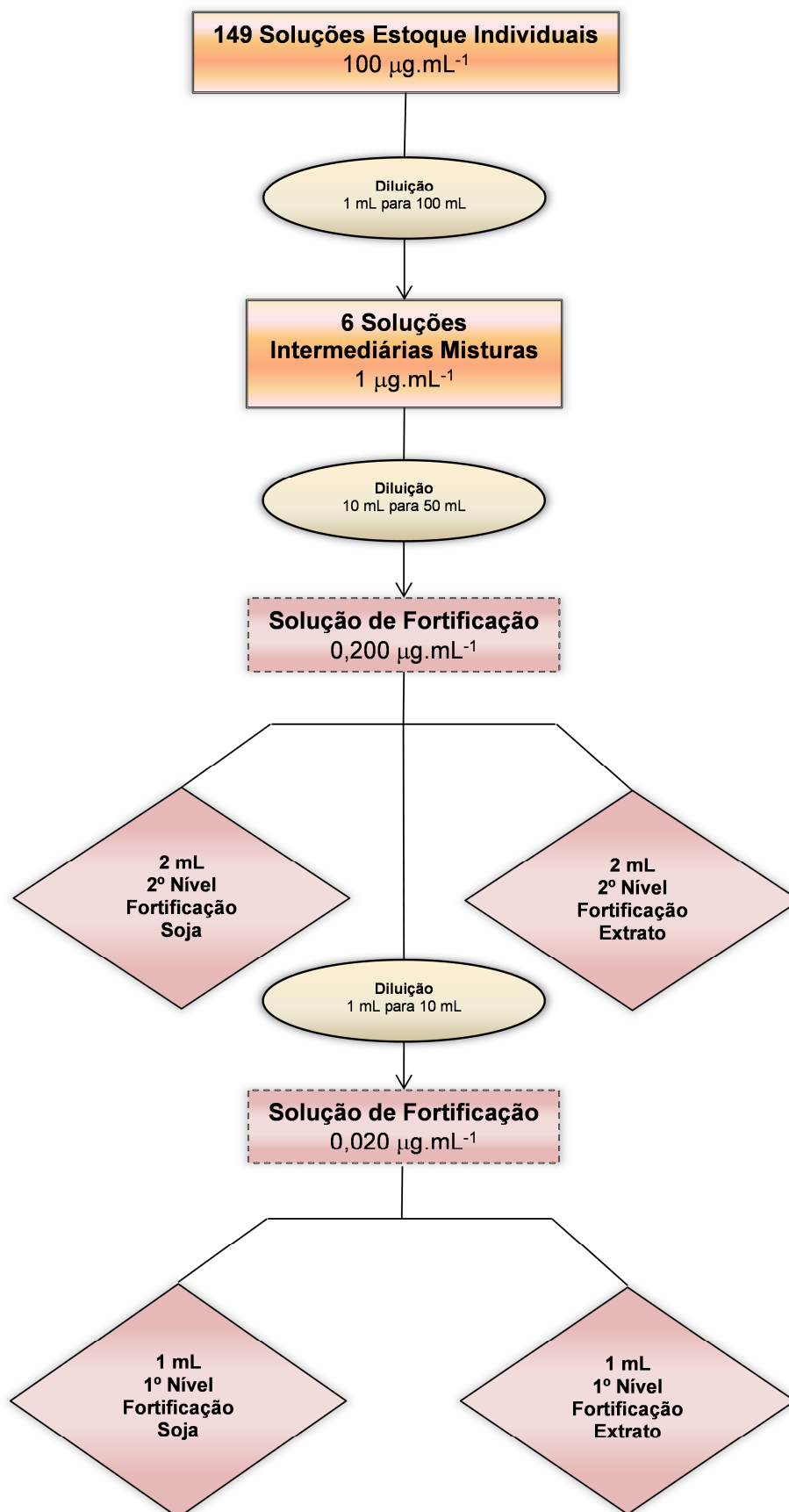


Figura 5 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo da curva analítica para o método UPLC, a partir das soluções estoques de $400 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

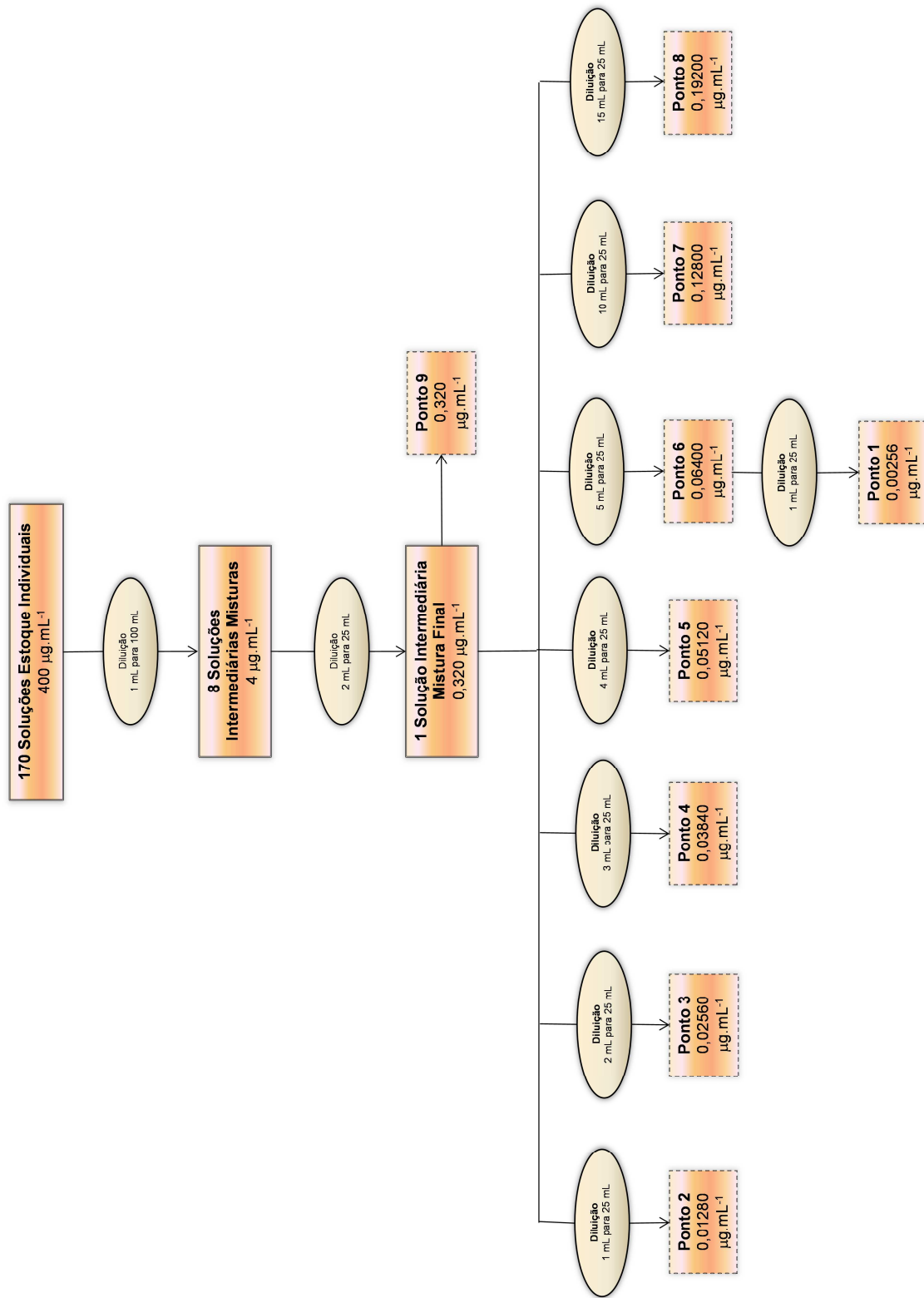
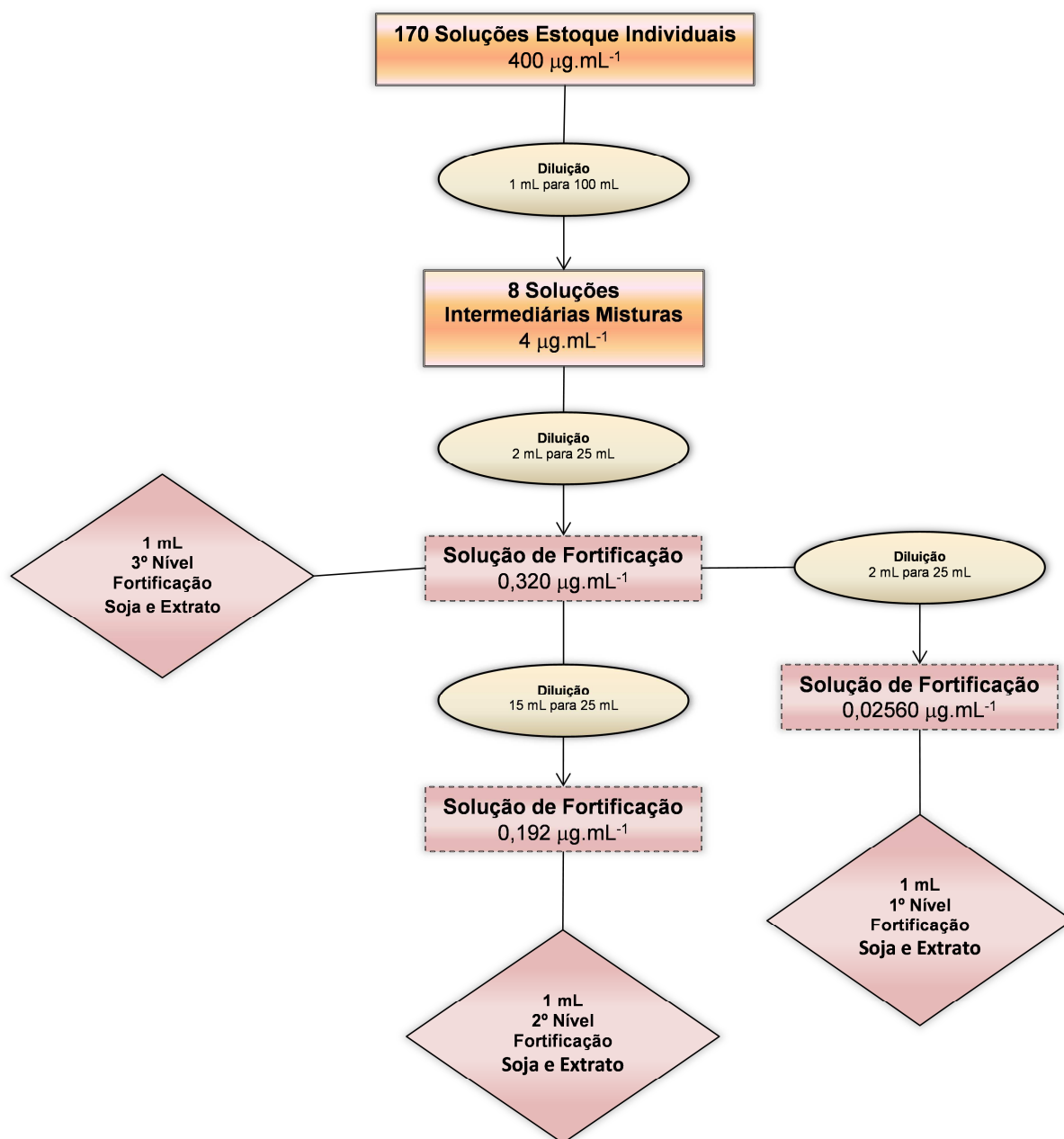


Figura 6 - Sequência de preparação das soluções utilizadas para o estudo de fortificação da validação do método HPLC a partir das soluções estoques de $400 \mu\text{g.mL}^{-1}$.



A preparação das soluções de trabalho, conforme descrito na Figura 5 para o método UPLC, foram feitas a partir de diluições em metanol na proporção 1:2 (v.v⁻¹). As soluções de trabalho para a confecção da curva usando o método HPLC foram preparadas seguindo as etapas descritas na Figura 3.

3.4 AMOSTRAS SELECIONADAS PARA O ESTUDO DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Foi adquirido em mercado local uma amostra de soja e uma de extrato solúvel de soja para utilização no processo de validação dos métodos HPLC e UPLC. A amostra denominada A é de grãos de soja integral e a quantidade recebida foi de 500g. A amostra denominada B é de extrato solúvel de soja, descrita no rótulo como alimento com soja sabor baunilha. A quantidade recebida do produto foi de 1000 mL e ingredientes descritos como: água, extrato de soja orgânico, açúcar orgânico, maltodextrina orgânica, amido orgânico, aromatizantes aroma natural de baunilha e aroma natural de malte, estabilizante nitrato de sódio e sal. Sendo que existia uma declaração da presença de ingredientes orgânicos > 95% e certificação por IBD Projeto SP 144. A amostra A foi utilizada para a validação do método para análise das amostras sólidas e amostra B foi utilizada para a validação do método para análise das amostras líquidas.

3.5 MÉTODO QuEChERS ACETATO

O método QuEChERS acetato foi selecionado para a realização do estudo nas matrizes soja e extrato solúvel de soja adquiridas em mercado local. Para a matriz soja foi feita a extração de 2 g de amostra com 3 mL de água adicionados à 15 mL de uma solução de acetonitrila com 1% de ácido acético glacial. Após agitação foi adicionado 6 g de sulfato de magnésio anidro e 1,5 g de acetato de sódio e novamente agitado seguido de uma centrifugação (3000 RPM, 5 min, 20°C). Em uma alíquota de 2 mL do sobrenadante foi adicionado 100 mg de sulfato de magnésio anidro e 50 mg de PSA sendo promovidas uma nova agitação e centrifugação (3000 RPM, 5 min, 20°C). Após este procedimento 1 mL do sobrenadante foi evaporado sob atmosfera de nitrogênio e o resíduo foi reconstituído com metanol. Esta solução foi filtrada em filtro para solventes orgânicos com tamanho de partícula 0,22 µm e injetado no cromatógrafo líquido com detector por massas sequencial. Para a matriz extrato solúvel de soja o processo se inicia com a extração de 15 g de amostra direto com a solução de acetonitrila com 1% de ácido

acético glacial. O restante do procedimento segue a mesma sequência anteriormente descrita.

3.6 INSTRUMENTAÇÃO

O trabalho foi desenvolvido com duas colunas que caracterizaram um método HPLC e um método UPLC.

Para o método HPLC o equipamento utilizado para a realização do estudo foi o cromatógrafo líquido de ultra eficiência (Waters, USA) modelo ACQUITY UPLC™, equipado com um sistema binário de bombas, injetor automático, degaseificador e forno para a coluna. A coluna utilizada para a separação cromatográfica foi de fase reversa Alltima™ C₁₈, com 5 µm de tamanho de partícula, 3.2 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento (Grace, USA). A pré-coluna utilizada foi o cartucho SecurityGuard C₁₈, com 4 mm de diâmetro interno e 3 mm de comprimento (Phenomenex, USA). O detector acoplado foi o detector de massas sequencial (Waters, USA), modelo Quattro Premier XE™, equipado com uma fonte de ionização “Electrospray Ionization” (ESI) (Z-Spray™), operando no modo positivo e estação de trabalho MassLynx™ Versão 4.1.

Para o estudo no método UPLC, o equipamento utilizado para a realização do trabalho foi o mesmo, porém com a coluna de fase reversa ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈, com 1.7 µm de tamanho de partícula esférica, 2.1 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento (Waters, USA). A pré-coluna utilizada foi a VanGuard™ BEH C₁₈, com 1.7 µm de tamanho de partícula esférica 2.1 mm de diâmetro interno e 5 mm de comprimento (Waters, USA).

As condições operacionais do cromatógrafo líquido encontram-se descritas nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13 Condições operacionais do cromatógrafo líquido operando com a coluna do método HPLC.

Parâmetro	Valor
Volume de Injeção (µL)	5
Vazão da Fase Móvel Constante (mL.min ⁻¹)	0,3
Temperatura do Forno da Coluna Constante (°C)	40
Temperatura do Amostrador Constante (°C)	8
Tempo Total de Corrida (min)	39

Tabela 14 Condições operacionais do cromatógrafo líquido operando com a coluna do método UPLC.

Parâmetro	Valor
Volume de Injeção (μL)	5
Vazão da Fase Móvel Constante ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,3
Temperatura do Forno da Coluna Constante ($^{\circ}\text{C}$)	35
Temperatura do Amostrador Constante ($^{\circ}\text{C}$)	8
Tempo Total de Corrida (min)	25

Na eluição por gradiente, as fases móveis utilizadas no estudo foram a fase denominada A: formato de amônio $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com 10% de metanol e a fase denominada B: metanol.

As condições operacionais do espectrômetro de massas sequencial encontram-se descritas na Tabela 15.

Tabela 15 Condições operacionais do espectrômetro de massas sequencial operando nos métodos HPLC e UPLC.

Parâmetro	Valor
Voltagem do Capilar (kV)	0,98
Temperatura da Fonte ESI ⁺ ($^{\circ}\text{C}$)	120
Temperatura do Gás de Dessolvatação N ₂ ($^{\circ}\text{C}$)	400
Fluxo do Gás do Cone N ₂ ($\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$)	50
Fluxo do Gás de Dessolvatação N ₂ ($\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$)	800
Pressão do Gás de Colisão Argônio (mbar)	$3,5 \times 10^{-3}$

Os outros equipamentos utilizados para a realização do trabalho encontram-se listados na Tabela 16.

Tabela 16 Outros equipamentos utilizados no trabalho.

Equipamentos	Especificação	Fabricante	Modelo
Agitador	-	IKA	MS3Digital
Balança Analítica	Precisão 3 casas decimais	Sartorius AG	LP 620P
Balança Analítica	Precisão 5 casas decimais	Mettler Toledo	XP205
Balança Analítica	Precisão 5 casas decimais	Mettler Toledo	AG245
Banho Ultrassom	-	Branson Ultrasonics	2510RMTM
Centrífuga	-	Beckman	TJ6
Liquidificador Industrial	-	Ametek	36BL55
Processador de sólidos	-	IKA	M20
Sistema de Purificação de Água Milli-Q	Tipo I	Millipore	-
Unidade de Evaporação	Com fluxo de N ₂	Thermo Fisher Cientific	REACTI THERM III REACTI VAP III

Os gases utilizados para o estudo foram:

- Nitrogênio com pureza maior que 99,995%;
- Argônio com pureza maior que 99,999%.

3.7 ETAPAS DO TRABALHO

O estudo foi desenvolvido em 3 etapas: validação do método HPLC de 149 substâncias, nas matrizes soja e extrato solúvel de soja; validação do método UPLC de 170 substâncias, nas matrizes soja e extrato solúvel de soja e análise de 42 amostras de soja e à base de soja, no método validado no HPLC.

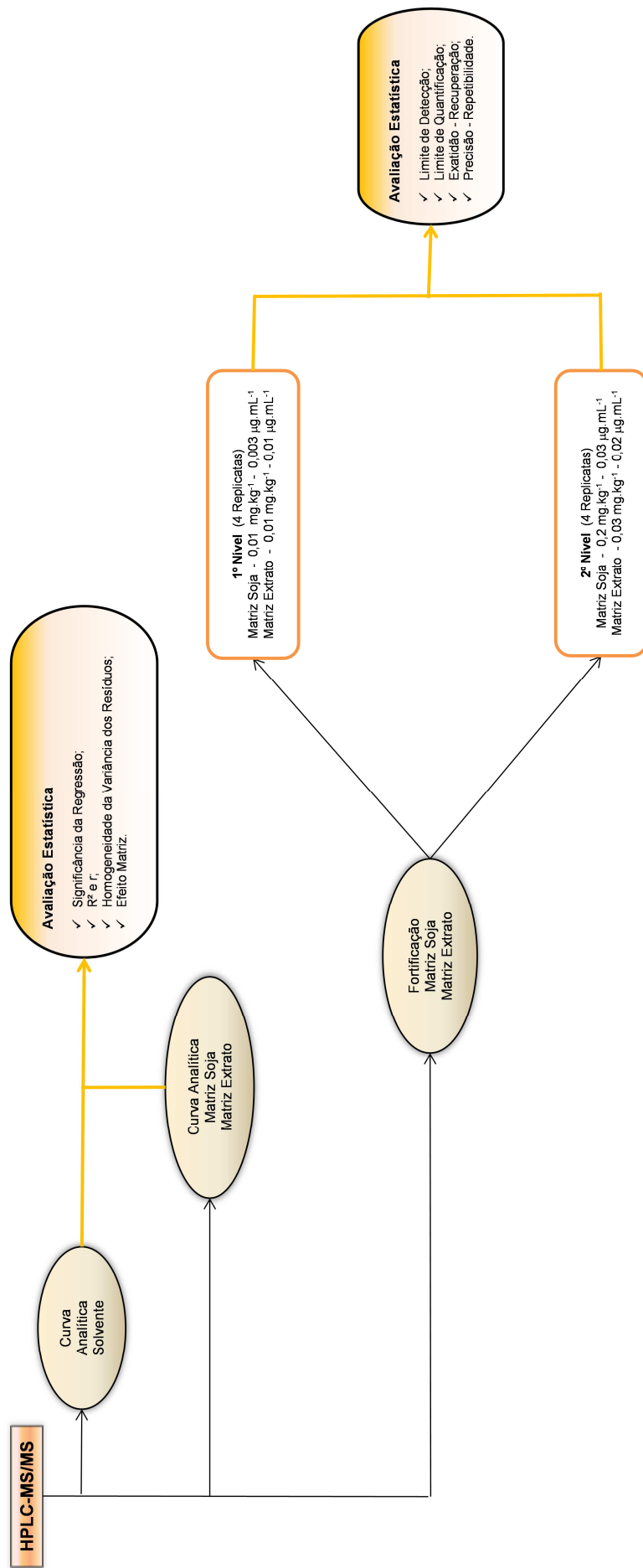
3.7.1 Validação do método HPLC

Os parâmetros avaliados no processo de validação do método HPLC foram: seletividade, faixa de trabalho, linearidade, faixa linear, efeito matriz, exatidão - recuperação e precisão – repetibilidade, limites de detecção e quantificação.

A seletividade foi avaliada analisando-se uma amostra de soja (A) e de extrato solúvel de soja (B) adquiridas em mercado local. Para a determinação da faixa de trabalho das curvas analíticas, foram considerados valores adequados de $R^2 \geq 0,95$ e $r \geq 0,98$, regressão linear significativa ($p < 0,001$) e homocedasticidade dos resíduos ($\alpha = 0,05$). A curva analítica foi avaliada nas concentrações nominais 2, 4, 8, 10, 20, 40 e 80 ng.mL^{-1} para a curva no solvente, na matriz soja e na matriz extrato solúvel de soja. Para a preparação da curva nas matrizes soja e extrato solúvel de soja foram extraídas, pelo método QuEChERS acetato, 8 amostras definidas como branco (A e B), avaliadas no parâmetro de seletividade. Foram evaporados 1 mL do extrato branco da soja e do extrato solúvel de soja e, adicionados aos resíduos da evaporação, os pontos das curvas analíticas, sendo assim, feita a avaliação das curvas analíticas nas duas matrizes. Foi utilizada a planilha desenvolvida por Bazilio e colaboradores (2012) para todos os cálculos das curvas analíticas. Para a avaliação da exatidão e precisão, foram utilizados ensaios de fortificação, com as amostras avaliadas anteriormente no parâmetro seletividade. A amostra de soja A foi fortificada em dois níveis, nas concentrações nominais de 0,01 e 0,2 mg.kg^{-1} , com quatro replicatas de cada nível. Para a amostra de extrato solúvel de soja B também foram fortificados dois níveis, porém com concentrações nominais de 0,01 e 0,03 mg.kg^{-1} , em quatro replicatas de cada nível. Foram pesadas oito amostras de soja (A) com duas gramas. Essas amostras foram separadas em dois grupos de quatro amostras. No primeiro grupo foram adicionados, a cada uma

das quatro amostras, uma solução de fortificação de concentração nominal de $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 1º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. Para obtenção desse nível de fortificação, a alíquota de evaporação, foi de 2 mL. No segundo grupo de amostras, foram adicionados a cada uma das quatro amostras, uma solução de fortificação de $0,2 \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 2º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Para obtenção desse nível de fortificação, o volume de acetonitrila adicionado, foi de 10 mL. Para o extrato solúvel de soja (B), foram pesadas também oito amostras, com quinze gramas. Essas amostras foram separadas em dois grupos de quatro amostras. No primeiro grupo, foram adicionados a cada uma das quatro amostras, uma solução de fortificação de concentração nominal de $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 1º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. No segundo grupo de amostras, foram adicionados a cada uma das quatro amostras, uma solução de fortificação de $0,2 \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 2º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$. Foram definidos critérios de aceitação para as recuperações de 70 a 120% e valores aceitáveis de DPR(%) ou CV(%) $\leq 20\%$. Ambos estes critérios foram definidos pelo SANCO (2012). Os limites de detecção e quantificação foram definidos como sendo o menor nível de fortificação com resultados satisfatórios de: precisão, exatidão e relação S/N ≥ 10 . Na Figura 7 estão descritas todas as etapas envolvidas no processo de validação do método analítico usando o HPLC.

Figura 7 - Etapas do processo de validação na matriz soja e extrato solúvel de soja no método HPLC.



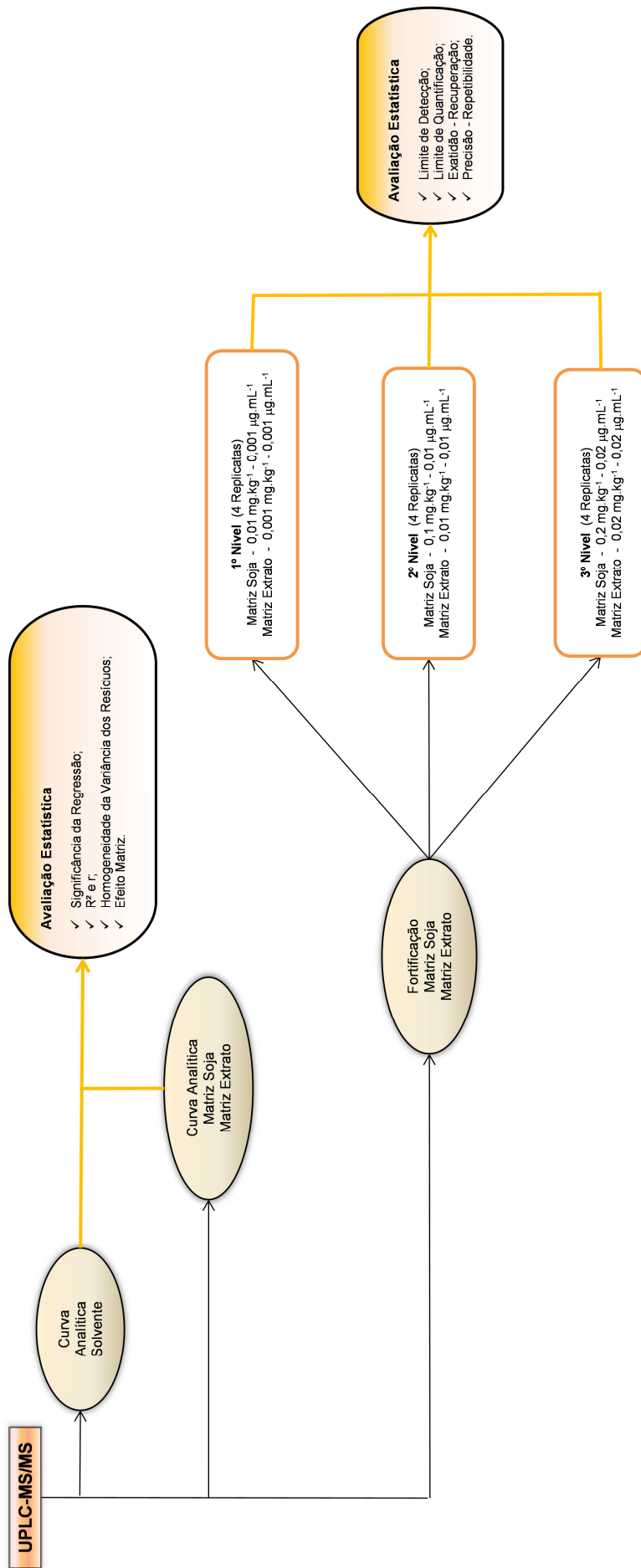
3.7.2 Validação do método UPLC

Os parâmetros avaliados no processo de validação do método UPLC foram: seletividade, faixa de trabalho, linearidade, faixa linear, efeito matriz, exatidão - recuperação e precisão – repetibilidade, limites de detecção e quantificação.

A seletividade foi avaliada analisando-se as mesmas amostras de soja (A) e de extrato solúvel de soja (B), utilizadas na validação do método HPLC. Para a determinação da faixa de trabalho das curvas analíticas, foram considerados valores adequados de $R^2 \geq 0,95$ e $r \geq 0,98$, regressão linear significativa ($p < 0,001$) e homocedasticidade dos resíduos ($\alpha = 0,05$). A curva analítica foi avaliada nas concentrações nominais 0,0192; 0,0256; 0,0320; 0,0640 e 0,096 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ para a curva no solvente, na matriz soja e na matriz extrato solúvel de soja. Para a preparação da curva nas matrizes soja (A) e extrato solúvel de soja (B) foram extraídas, pelo método QuEChERS acetato, 8 amostras definidas como branco avaliadas no parâmetro de seletividade. Foram evaporados 1 mL do extrato branco da soja e do extrato solúvel de soja e, adicionados aos resíduos da evaporação, os pontos das curvas analíticas sendo assim, feita a avaliação das curvas analíticas nas duas matrizes. Foi utilizada a planilha desenvolvida por Bazilio e colaboradores (2012) para todos os cálculos das curvas analíticas. Para a avaliação da exatidão e precisão foram utilizados ensaios de fortificação, com as amostras avaliadas anteriormente no parâmetro seletividade. A amostra de soja A foi fortificada em três níveis, nas concentrações nominais de 0,01; 0,1 e 0,2 mg.kg^{-1} , com quatro replicatas de cada nível. Para a amostra de extrato solúvel de soja B também foram fortificados três níveis, porém com concentrações nominais de 0,001; 0,01 e 0,02 mg.kg^{-1} em quatro replicatas de cada nível. Foram pesadas 12 amostras de soja (A), com duas gramas. Essas amostras foram separadas em três grupos de quatro amostras. No primeiro grupo foram adicionados a cada uma das quatro amostras, uma solução de fortificação de concentração nominal de 0,0256 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 1º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de 0,01 mg.kg^{-1} . No segundo grupo de amostras foram adicionados a cada uma das quatro amostras uma solução de fortificação de 0,192 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 2º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de 0,1 mg.kg^{-1} . No terceiro e último grupo de amostras foram adicionados a cada uma das quatro amostras uma solução de fortificação de 0,320 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 3º nível

de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. Para o extrato solúvel de soja (B) foram pesadas também 12 amostras de soja, com quinze gramas. Essas amostras foram separadas em três grupos de quatro amostras. No primeiro grupo foram adicionados a cada uma das quatro amostras uma solução de fortificação de concentração nominal de $0,0256 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 1º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,001 \text{ mg.kg}^{-1}$. No segundo grupo de amostras foram adicionados a cada uma das quatro amostras uma solução de fortificação de $0,192 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 2º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. No terceiro e último grupo de amostras foram adicionados a cada uma das quatro amostras uma solução de fortificação de $0,320 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$, correspondendo ao 3º nível de fortificação, com quatro replicatas, na concentração nominal final de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$. Foram definidos critérios de aceitação para as recuperações de 70 a 120% e valores aceitáveis de DPR(%) ou CV(%) $\leq 20\%$. Ambos estes critérios foram definidos pelo SANCO (2012). Os limites de detecção e quantificação foram definidos como sendo o menor nível de fortificação com resultados satisfatórios de: precisão, exatidão e relação S/N ≥ 10 . Na Figura 8 estão descritas todas as etapas envolvidas no processo de validação do método analítico usando o UPLC.

Figura 8 - Etapas do processo de validação na matriz soja e extrato solúvel de soja no método UPLC



3.7.3 Amostras de soja e extrato solúvel de soja selecionadas para o estudo

Os produtos alimentícios foram selecionados para o estudo de acordo com a disponibilidade no mercado e a sua importância para grupos específicos da população consumidora. As amostras foram separadas em dois grupos: amostras sólidas e amostras líquidas. As amostras sólidas foram processadas e homogeneizadas em um processador de sólidos do fabricante IKA (EUA) modelo M20. As amostras líquidas foram processadas e homogeneizadas em um liquidificador industrial do fabricante Ametek (EUA) modelo 36BL55. As amostras foram pesadas e armazenadas em freezer com temperatura controlada de -10°C a -25°C para posterior análise. Nas Tabelas 17 e 18 estão relacionados estes produtos alimentícios, com as respectivas descrições e legislações que definem as características dos produtos estudados.

Tabela 17 Lista dos produtos alimentícios estudados com suas respectivas descrições e legislações específicas.

Nº	Tipo de Amostra	Descrição	Legislação
1	Alimento com soja	Produto cuja principal fonte de proteínas é proveniente da soja. Produto pronto para o consumo e produto que necessita de preparo para o consumo.	Resolução RDC nº 91, de 18 de outubro de 2000.
2	Extrato de soja concentrado	Produto obtido a partir da emulsão aquosa resultante da hidratação dos grãos de soja, convenientemente limpos, seguido de processamento tecnológico adequado, adicionado ou não de ingredientes opcionais permitidos podendo ser submetido à desidratação, total ou parcial. Extrato de soja em pó na forma de emulsão aquosa, constitui fonte de proteínas e pode ser usado como alimento ou como ingredientes para a elaboração de alimentos.	Resolução CNNPA nº14, de 28 de junho de 1978.
3	Extrato solúvel de soja	Produto obtido a partir da emulsão aquosa resultante da hidratação dos grãos de soja, convenientemente limpos, seguido de processamento tecnológico adequado, adicionado ou não de ingredientes opcionais permitidos podendo ser submetido à desidratação, total ou parcial. Extrato de soja em pó na forma de emulsão aquosa, constitui fonte de proteínas e pode ser usado como alimento ou como ingredientes para a elaboração de alimentos.	Resolução CNNPA nº14, de 28 de junho de 1978.
4	Farinha desengordurada de soja	Produto obtido a partir dos grãos de soja convenientemente processados até a obtenção da farinha desengordurada. É utilizado como fonte de proteína para outros alimentos.	Resolução CNNPA nº14, de 28 de junho de 1978.
5	Fórmula infantil para lactentes com proteína isolada de soja	Produto em forma líquida ou em pó, destinado a alimentação de lactentes, sob prescrição, em substituição total ou parcial do leite humano, para satisfação das necessidades nutricionais desse grupo etário. Apresentação líquida pronta para o consumo, líquida concentrada e em pó.	Portaria nº 977, de 05 de dezembro de 1998.
6	Grãos de soja descascados	Grãos provenientes da espécie <i>Glycine max</i> (L) Merrill.	Instrução Normativa nº 11, de 15 de maio de 2007.
7	Proteína concentrada de soja	Produto protéico, concentrado por processo tecnológico adequado a partir da farinha de soja. Constitui fonte de proteína utilizada como ingrediente na elaboração de alimentos.	Resolução CNNPA nº14, de 28 de junho de 1978.
8	Proteína texturizada de soja	Produto protéico dotado de integridade estrutural identificável, de modo a que cada unidade suporte hidratação e cozimento, obtida por fiação e extrusão termoplástica a partir de proteína concentrada de soja e farinha desengordurada de soja. É utilizada como ingrediente de alimentos como fonte protéica e como "extensor" em produtos de carne.	Resolução CNNPA nº14, de 28 de junho de 1978.

Tabela 18 Lista dos produtos alimentícios estudados com suas descrições contidas nos rótulos.

Identificação	Descrição do Rótulo	Ingredientes	Declaração de Não Transgênico	Observações	Indicação de Consumo	Quantidade Recebida
SO01	Soja em grão em conserva.	Soja, água e sal.	Não	Não consta.	Modo de preparo: abrir a embalagem, colocar a soja em um recipiente.	Peso líquido: 380g Peso drenado: 247g
SO02	Soja partida descascada.	Não consta.	Não	Grupo: I- Soja destinada ao consumo in natura, Tipo: Fora de tipo	Receita básica: proporção de 3 de água para 1 de soja. Ferver por 10 minutos, escorra na água fria, depois cozinhe na mesma proporção por cerca de 20 minutos até que fique ao ponto. Tempere a gosto. Pode ser usada como feijão ou salada.	500g
SO03	Grãos de soja descascados.	Não consta.	Não	Não consta.	Cozinhar 2 xícaras de chá de grãos de soja com quantidade suficiente de água (aproximadamente 2 litros) por cerca de meia hora em uma panela aberta ou 15 minutos em uma panela de pressão, adicionando 1 colher de sopa de óleo de soja.	500g
SO04	Soja integral.	Não consta.	Não	Não consta.	Choque térmico: para cada parte de soja, acrescentar 3 partes de água fervente. Deixe ferver por mais 5 minutos, escorra e lave em água fria. Em seguida, cozinhe por 15 minutos em panela de pressão, ou por 30 minutos em panela comum, utilizando a mesma proporção de água (3 para 1). Acrescente temperos a gosto.	500g
SO05	Salgadinho de soja natural.	Soja em grãos descascada e partida, óleo vegetal (palma, soja ou milho) e sal.	Sim	Não consta.	Não consta.	100g
FS01	Farinha de soja tostada.	Grão de soja não transgênica tostada e moída.	Sim	Não consta.	A farinha de soja é derivada do grão da soja não transgênica tostada e moída, e pode ser usada em substituição parcial (10g trigo/50g soja = biscoito de soja) da farinha de trigo, como exemplo nos preparos de tortas, doces e salgadinhos, pães, biscoito entre outros.	200g
FS02	Farinha de soja torrada integral.	Grãos de soja torrados e moídos.	Não	Não consta.	Não consta.	200g
FS03	Farofa à base de soja.	Farinha de mandioca, proteína texturizada de soja, óleo de soja, queijo de soja, sal e cebola.	Não	Não consta.	Não consta.	200g
FS04	Farofa pronta de soja.	Farinha de soja desengordurada, óleo de palma, sal light, aromas naturais de cebola, alho e ervas finas desidratadas.	Sim	Não consta.	Não consta.	200g
FS05	Fibra de soja.	Não consta.	Não	Não consta.	Não consta.	500g
FS06	Farofa de soja.	Farinha de mandioca, proteína texturizada de soja, óleo vegetal, cebola, alho, sal e condimento preparado sabor cebola tostada, realçador de sabor glutamato monossódico, corante cúrcuma e antioxidante BHT.	Não	Não consta.	Não consta.	250g
PS01	Proteína texturizada de soja fina clara.	Farinha desengordurada de soja.	Sim	Não consta.	Para preparar a soja deixe de molho em água quente aproximadamente 30 minutos ou até que fique macia.	250g
PS02	Proteína texturizada de soja fina escura.	Farinha desengordurada de soja e corante caramelo.	Sim	Não consta.	Para preparar a soja deixe de molho em água quente aproximadamente 30 minutos ou até que fique macia.	500g
PS03	Proteína texturizada de soja fina escura.	Não consta.	Não	Não consta.	Ferver a proteína texturizada de soja por 5 minutos.	500g
PS04	Proteína de soja fina escura.	Proteína texturizada de soja e corante natural caramelo.	Não	Não consta.	Não consta.	400g
PS05	Proteína de soja texturizada média.	Não consta.	Sim	Não consta.	Deixe cada xícara de molho em uma xícara de água morna com uma colher (sopa) de suco de limão. Após 15 minutos escorra bem e tempere conforme sua preferência ou de acordo com a receita escolhida.	400g
PS06	Proteína texturizada de soja fina (PVT ou PTS).	Não consta.	Não	Não consta.	Não consta.	250g
PS07	Proteína texturizada de soja fina clara.	Farinha desengordurada de soja.	Sim	Não consta.	Para preparar a soja deixe de molho em água quente aproximadamente 30 minutos ou até que fique macia.	250g
PS08	Proteína texturizada de soja fina escura.	Farinha desengordurada de soja e corante caramelo.	Sim	Não consta.	Para preparar a soja deixe de molho em água quente aproximadamente 30 minutos ou até que fique macia.	250g
PS09	Proteína texturizada de soja granulada.	Não consta.	Não	Não consta.	Coloque 1 xícara (chá) em um recipiente e adicione 4 xícaras (chá) de água quente. Deixe hidratar por 30 minutos. Após hidratação, escorra em uma peneira e esprema bem para retirar toda a água.	500g

Tabela 18 Continuação Lista dos produtos alimentícios estudados com suas descrições contidas nos rótulos.

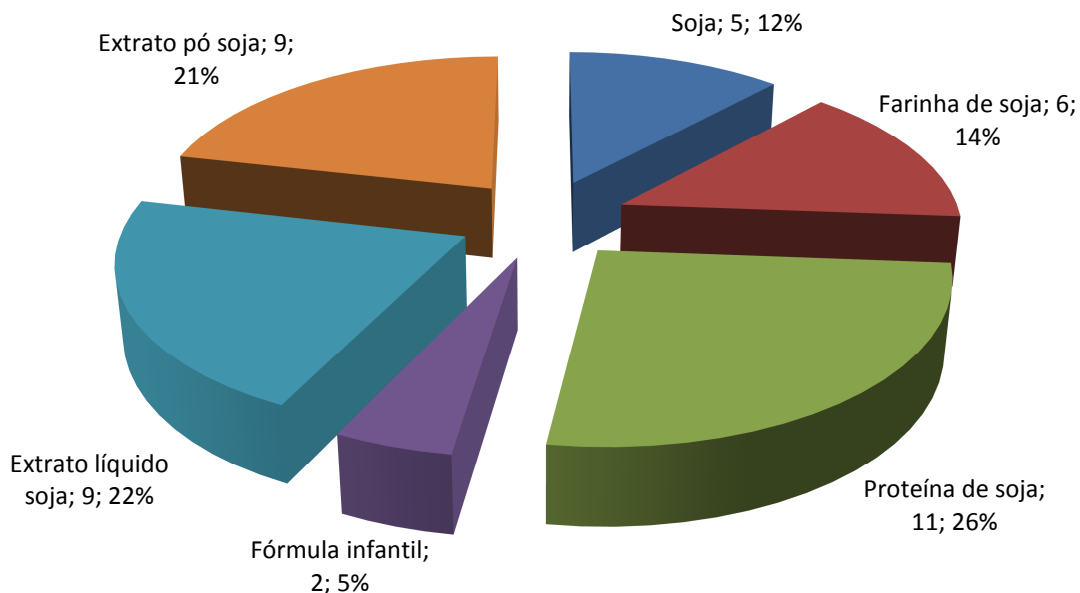
Identificação	Descrição do Rótulo	Ingredientes	Declaração de Não Transgênicos	Observações	Indicação de Consumo	Quantidade Recebida
PS10	Proteína de soja texturizada média.	Não consta.	Sim	Não consta.	Deixe cada xícara de proteína de soja seca de molho em uma xícara de água morna com uma colher de sopa de suco de limão. Após 15 minutos escorra bem e tempere conforme sua preferência ou de acordo com a receita escolhida.	400g
PS11	Proteína texturizada de soja fina escura.	Não consta.	Não	Não consta.	Deixe a proteína de soja de molho em água quente, no mínimo durante meia hora. Depois esprema suavemente com as mãos e 250g prepare como a carne comum.	250g
F101	Fórmula infantil à base de proteína isolada de soja com ferro para lactentes.	Xarope de glicose, proteína isolada de soja, óleos de palma, girassol, canola e coco, carbonato de cálcio, cloreto de potássio, fosfato de magnésio dibásico, citrato de potássio, fosfato tricalcico, vitamina C, cloreto de colina, L-triptofano, tannina, cloreto de sódio, L-metionina, inositol, L-carnitina, sulfato ferroso e de zinco, vitaminas A, D e E, patotenato de cálcio, niacina, vitaminas B12 e B2, β-caroteno, sulfato de manganês, vitamina B1 e B6, sulfato cupríco, iodeto de potássio, ácido fólico, vitamina K, biotina, regulador de acidez, hidróxido de potássio.	Não	Não consta.	Modo de preparo e administração na diluição padrão (12,7%): adicionar 1 colher-medida rasa de pó para cada 30 mL de água morna previamente fervida. Cada colher-medida contém 4,25g de pó.	400g
F102	Fórmula infantil à base de proteína isolada de soja com ferro para lactentes.	Maltodextrina, proteína isolada de soja (fonte proteica), oleína de palma, óleo de soja, óleo de coco, sais minerais, óleo de girassol, vitaminas, L-carnitina e regulador de acidez hidróxido de potássio.	Não	Não consta.	Reconstituição com 13,2g de pó e 90 mL de água = 100 mL. Capacidade da medida 4,4g.	400g
EL01	Alimento à base de soja sabor original.	Água, açúcar, proteína isolada de soja, óleo de girassol, amido modificado, estabilizantes, aromatizantes, cloreto de sódio, regulador de acidez, citrato de sódio e emulsificante lecitina de soja.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EL02	Alimento com soja sabor original.	Água, extrato de soja, açúcar, cálcio (fosfato tricalcico), cloreto de sódio (sal), espessantes celulose microcristalina, carragena e carboximetilcelulose, aromatizantes, estabilizante, citrato de sódio e edulcorante artificial, sucralose (2mg/100mL).	Não	Não consta.	1 copo (200mL) atende a 12% da ingestão diária de cálcio para adultos.	1000 mL
EL03	Alimento com soja sabor baunilha enriquecido com vitaminas e minerais.	Extrato de soja, água, maltodextrina, e sal. Estabilizantes, aromatizante, edulcorante artificial sucralose (4,2mg/mL), vitaminas Não e minerais.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EL04	Alimento com soja sabor original.	Água, proteína isolada de soja, açúcar orgânico, sal, estabilizante lecitina de soja, regulador de acidez citrato de sódio, goma carragena, aroma idêntico ao natural de baunilha, mix de vitaminas e minerais, polidextrose (fibra alimentar) e edulcorante artificial sucralose (3mg/100mL).	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EL05	Alimento com soja sabor manga.	Água, extrato de soja, açúcar e polpa de manga. Espessante: pectina. Corante natural: urucum. Aromatizante. Regulador de acidez: citrato de sódio. Edulcorante artificial: sucralose (8,0 mg/100 mL). Vitaminas (C, E, B6, A, ácido fólico, D e B12) e ferro.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EL06	Alimento com soja e polpa de manga.	Água, açúcar, polpa de manga, proteína isolada de soja, fosfato tricalcico, vitamina C, estabilizantes pectina, carboximetilcelulose sódica e goma gelatina, acidulante ácido cítrico, aromatizantes, corante natural urucum, edulcorantes natural glicosídeos de esteviol e artificial sucralose e antes-punantepolidimetilsiloxana.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EL07	Alimento com soja e sabor manga.	Água, açúcar, polpa de manga, proteína isolada de soja, fosfato tricalcico, vitamina C, estabilizantes pectina, carboximetilcelulose sódica e goma gelatina, acidulante ácido cítrico, aromatizantes, corante natural urucum, edulcorantes natural glicosídeos de esteviol e artificial sucralose e antes-punantepolidimetilsiloxana.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EL08	Alimento à base de soja sabor manga.	Água, açúcar, polpa de manga, proteína isolada de soja, fosfato tricalcico, vitamina C, estabilizantes pectina, carboximetilcelulose sódica e goma gelatina, acidulante ácido cítrico, aromatizantes, corante natural urucum, edulcorantes natural glicosídeos de esteviol e artificial sucralose e antes-punantepolidimetilsiloxana.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL

Tabela 18 Continuação Lista dos produtos alimentícios estudados com suas descrições contidas nos rótulos.

Identificação	Descrição do Rótulo	Ingredientes	Declaração de Não Transgêntico	Observações	Indicação de Consumo	Quantidade Recebida
EL09	Alimento com soja e suco de morango.	Água, açúcar, proteína isolada de soja, suco de morango concentrado, fosfato tricálcico, vitamina C, estabilizantes pectina, carboximetilcelulose sódica e goma gelana, acidulante ácido cítrico, aromatizantes, corantes naturais carmin cochonilha e caramelo, edulcorantes natural glicosídeos de esteviol e artificial sucralose e antiespumante polidimetilsiloxano.	Não	Não consta.	Não consta.	1000 mL
EP01	Alimento com soja rico em vitaminas e cálcio.	Extrato de soja, maltodextrina, óleo de soja refinado, sal refinado, vitaminas (A, C, E e B6) e minerais (cálcio e fósforo), aroma natural de baunilha, estabilizante lecitina de soja e L-metionina.	Não	Alternativa para substituir o leite animal destinada a pessoas que não podem ou não querem beber leite.	Modo de preparo: adicione em um copo de água (180 mL) morno ou fria, filtrada ou previamente fervida, 3 colheres de sopa (30g).	250g
EP02	Pó para preparo de bebida à base de extrato de soja sabor baunilha adicionado de cálcio e vitaminas. Alimento com soja + arroz + amaranto e baunilha.	Extrato de soja, açúcar de cana orgânico, maltodextrina, farinha de arroz, farinha de amaranto orgânica, fibra natural solúvel inulina (BENE O™), cálcio e vitaminas (C, E, A e D), sal, espessante natural goma guar e aroma.	Sim	Não consta.	Adicione 3 colheres de sopa em um copo de 200 mL de água. 100 mL atende a 7,5% da IDR de cálcio e das vitaminas.	300g
EP03	Extrato de soja concentrado.	Não consta.	Sim	Não consta.	Dissolver 2 colheres de sopa do extrato concentrado em um copo de 200 mL de água.	200g
EP04	Extrato de soja.	Não consta.	Não	Não consta.	Coloque 2 colheres de sopa de extrato de soja em 250 mL de água, junte frutas a gosto, abata no liquidificador.	500g
EP05	Extrato de soja, pó para preparo de bebida à base de soja.	Extrato de soja e aromatizante idêntico ao natural do leite. Elaborado a partir de grãos de soja moídos e desidratados.	Sim	Não consta.	Diluir duas colheres de sopa em um copo com 250 mL de água. 250g	250g
EP06	Leite de soja - extrato de soja.	Farinha de soja micronizada nativa (FISM) obtida a partir de grãos rigorosamente selecionados, submetidos a um tratamento térmico, descascamento, pré-moagem, e micronização que mantêm integralmente as características nutricionais do grão.	Sim	Não consta.	Não consta.	500g
EP07	Alimento com soja rico em vitaminas e minerais.	Extrato de soja, açúcar, óleo de soja refinado, vitaminas e minerais, maltodextrina, sal refinado, L-metionina, aroma idêntico ao natural de baunilha, estabilizante lecitina de soja e espessante goma guar.	Não	Alternativa para substituir o leite animal destinada a pessoas que não podem ou não querem beber leite.	Modo de preparo: adicione em um copo de água (180 mL) morno ou fria, filtrada ou previamente fervida, 3 colheres de sopa (30g).	300g
EP08	Extrato de soja isento de lactose e colesterol.	Não consta.	Não	Não consta.	Não consta.	250g
EP09	Alimento com proteína isolada de soja, sem adição de açúcar e zero colesterol como todo produto de soja.	Maltodextrina, proteína isolada de soja, fibra alimentar inulina, vitaminas e minerais, antiumectante fosfato tricálcico, aroma idêntico ao natural de baunilha, espessantes goma guar e xantana e edulcorantes sucralose e acessulfame K.	Não	Este produto não deve ser usado para alimentar crianças menores de 1 ano de idade, a não ser por indicação expressa de médico ou nutricionista.	Modo de preparo: 1 - diluir 3 colheres de sopa (30g) do produto em um copo (200mL) de água fria. 2 - para 1 L de água, bata no liquidificador 150g (15 colheres de sopa).	300g

A Figura 9 apresenta a quantidade de produtos selecionados para o estudo.

Figura 9 - Quantitativo dos diferentes produtos à base se soja selecionados para o estudo.



3.7.4 Método QuEChERS acetato utilizado no estudo para a análise das amostras sólidas e líquidas

As Figuras 10 e 11 representam esquemas gerais das etapas do método QuEChERS acetato usando HPLC e UPLC.

Figura 10 - Etapas envolvidas no método QuEChERS utilizado para analisar amostras sólidas.

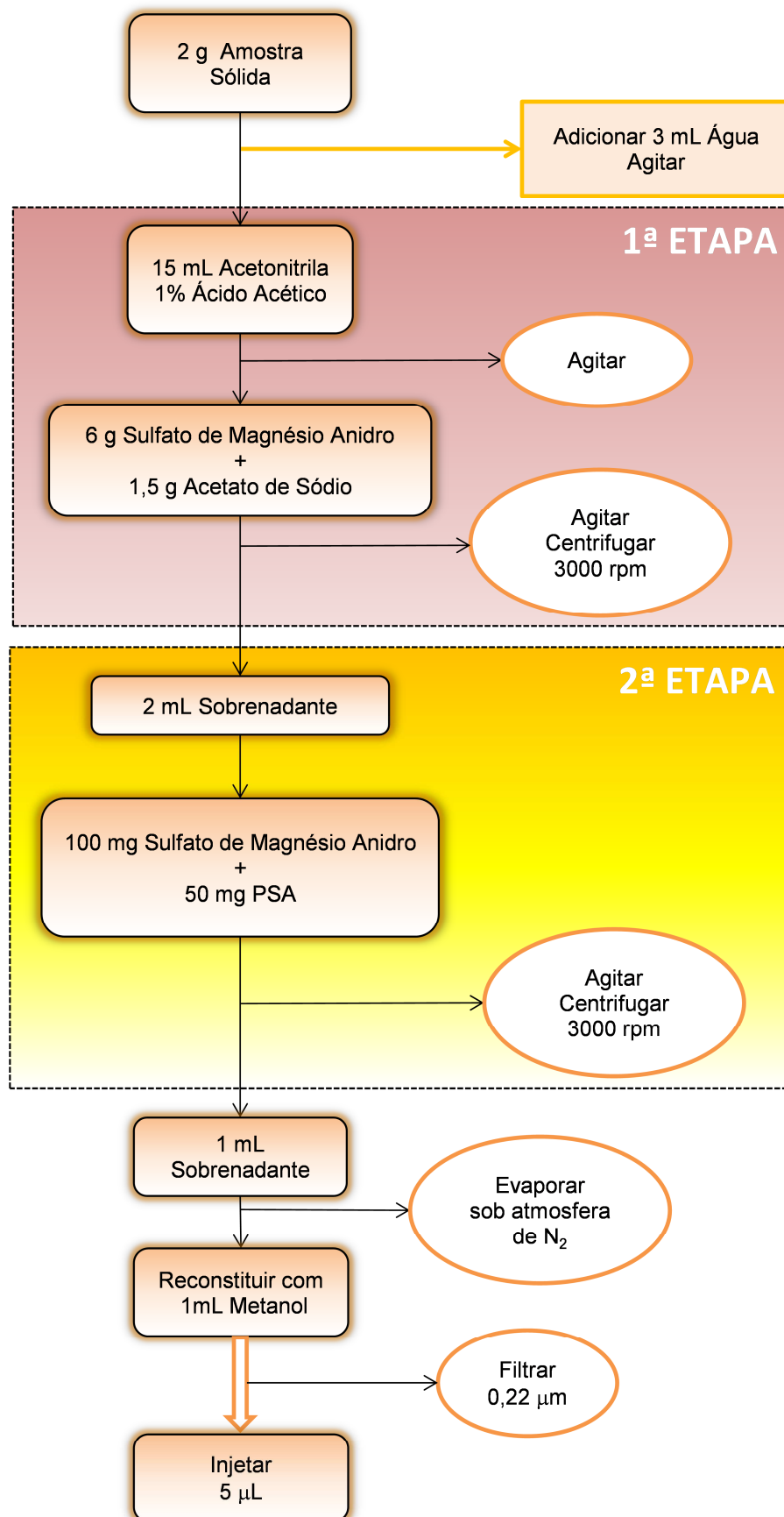
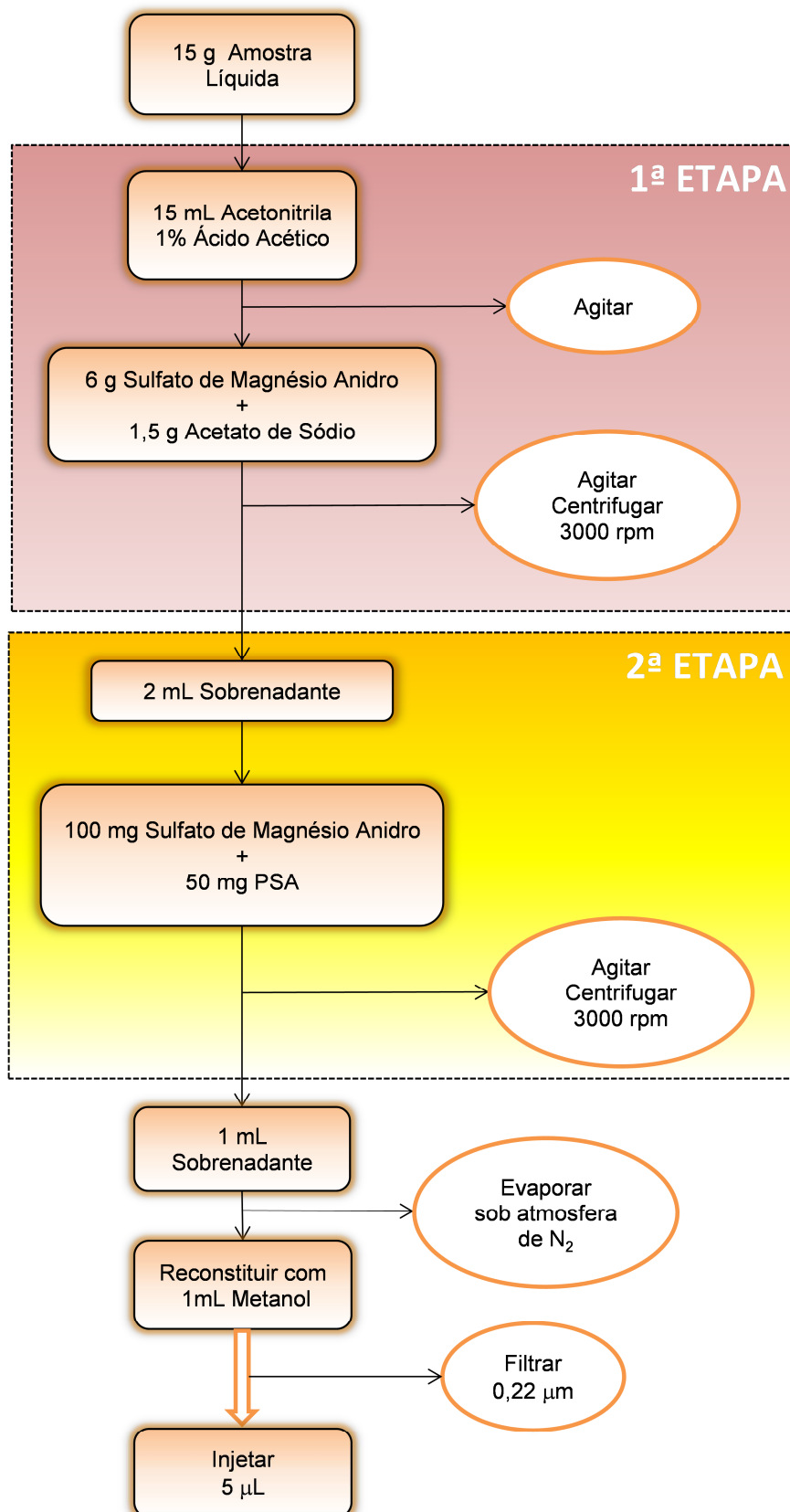


Figura 11 - Etapas envolvidas no método QuEChERS utilizado para analisar amostras líquidas.



3.7.5 Condições analíticas de detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo

Na Tabela 19 estão relacionadas as transições selecionadas para a quantificação e confirmação de cada substância nas amostras de acordo com as referências consultadas e a parceria com o laboratório LabTox do ITEP localizado em Recife (PE). A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja. O padrão do espinosade é composto pelos seus isômeros A e D, sem a especificação da porcentagem presente na mistura fornecida. No entanto, a técnica de espectrometria de massas sequencial é capaz de promover a diferenciação entre os isômeros, logo a relação S/R é específica para cada isômero, porém os demais cálculos envolvidos são efetuados com a soma dos isômeros.

Tabela 19 Condições analíticas para detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Transição		Espécie do Íon Precursor	Voltagem do Cone (V)	Energia de Colisão	Energia de Colisão	Observações	Referências
		Quantificação MRM	Confirmação MRM			Quant. (eV)	Confirm. (eV)		
1	3-Hidroxi-Carbofurano	237,9 > 162,8	237,9 > 180,8	[M + H] ⁺	18	15	10	1	1, 7
2	Abamectina (s)	890,5 > 567,1	890,5 > 305,0	[M + NH ₄] ⁺	20	20	15	1	10
3	Acefato (s)	183,9 > 142,8	183,9 > 94,6	[M + H] ⁺	20	25	10	1	1, 17
4	Acetamiprido (s)	223,1 > 125,9	223,1 > 90,0	[M + H] ⁺	35	35	22	1	1, 7
5	Aldicarbe	190,5 > 115,6	190,5 > 88,7	[M + H] ⁺	12	14	5	1	1, 7
6	Aldicarbe Sulfona	223,1 > 76,0	223,1 > 86,0	[M + H] ⁺	25	10	14	1	7, 11
7	Aldicarbe Sulfóxido	207,0 > 88,9	207,0 > 131,9	[M + H] ⁺	20	14	10	1	1, 7
8	Ametrina	228,1 > 186,0	228,1 > 96,0	[M + H] ⁺	30	25	20	1	7
9	Atrazina	216,1 > 174,1	216 > 96,1	[M + H] ⁺	39	18	23	3	16, 8
10	Azaconazol	300,1 > 158,9	300,1 > 230,9	[M + H] ⁺	30	25	16	1	1, 8
11	Azametifós	325,0 > 111,9	325,0 > 138,9	[M + H] ⁺	25	35	24	1	11, 13
12	Azinfós-Etilíco	345,5 > 131,8	345,5 > 159,8	[M + H] ⁺	15	18	10	1	7
13	Azinfós-Metilíco	318,0 > 131,9	318,0 > 104,2	[M + H] ⁺	15	24	16	1	1
14	Azoxistrobina (s)	404,1 > 372,0	404,1 > 328,9	[M + H] ⁺	15	30	16	1	1, 3
15	Benalaxil	325,9 > 147,9	325,9 > 293,9	[M + H] ⁺	20	20	20	1	4, 11
16	Bitertanol	338,1 > 70,1	338,1 > 98,9	[M + H] ⁺	15	10	14	1	1, 4
17	Boscalida	343,0 > 307,0	343,0 > 271,2	[M + H] ⁺	30	30	20	1	1
18	Bromuconazol (s)	376,0 > 70,1	376,0 > 158,9	[M + H] ⁺	35	25	35	1	1, 11
19	Bupirimato	316,8 > 107,6	316,8 > 271,7	[M + H] ⁺	35	25	20	1	3, 11
20	Buprofenzina (s)	306,1 > 201,0	306,1 > 115,9	[M + H] ⁺	20	16	12	1	1, 4
21	Butocarboxim Sulfóxido	207,0 > 88,0	207,0 > 75,0	[M + H] ⁺	20	10	10	1	11, 12
22	Cadusafós	271,4 > 159,0	271,4 > 215,0	[M + H] ⁺	25	15	10	1	5
23	Carbaril	219,0 > 144,9	219,0 > 126,9	[M + NH ₄] ⁺	10	35	16	1	1
24	Carbendazim (s)	192,0 > 159,9	192,0 > 132,0	[M + H] ⁺	25	30	16	1	1
25	Carbofurano	222,1 > 122,9	222,1 > 164,9	[M + H] ⁺	25	25	12	1	1
26	Carbossulfano (s)	381,0 > 160,0	381,0 > 118,0	[M + H] ⁺	30	20	15	1	13, 14
27	Carpropamida	333,5 > 138,7	334 > 196	[M + H] ⁺	25	20	10	3	1
28	Ciazofamida	324,6 > 107,6	324,6 > 260,7	[M + H] ⁺	20	15	10	1	1, 13
29	Cimoxanil	199,0 > 127,9	199,0 > 110,9	[M + H] ⁺	20	18	10	1	1
30	Ciproconazol (s)	292,1 > 70,1	292,1 > 124,9	[M + H] ⁺	25	18	30	1	1
31	Ciprodinil	226,1 > 92,9	226,1 > 107,9	[M + H] ⁺	45	35	25	1	1
32	Ciromazina	166,8 > 60,0	166,8 > 124,8	[M + H] ⁺	30	18	18	1	11, 13
33	Clofentezina	303,0 > 137,9	303,0 > 101,9	[M + H] ⁺	20	35	14	1	1, 11
34	Clorbromurom	294,5 > 205,6	294,5 > 181,6	[M + H] ⁺	25	20	20	1	2, 11
35	Clorfenvinfós	359,0 > 98,8	359,0 > 126,9	[M + H] ⁺	25	24	22	1	1, 13
36	Clorpirifós (s)	349,5 > 197,7	349,5 > 96,7	[M + H] ⁺	20	30	21	1	1, 13
37	Clotianidina (s)	250,0 > 168,9	250,0 > 131,8	[M + H] ⁺	20	14	14	1	1
38	Coumafós	363,0 > 307,0	363,0 > 289,0	[M + H] ⁺	26	16	24	1	11, 13
39	Cresoxim-Metilíco (s)	313,7 > 266,7	313,7 > 115,7	[M + H] ⁺	15	15	5	1	11, 13
40	Dazomete	162,8 > 89,8	162,8 > 119,8	[M + H] ⁺	25	20	20	1	
41	Deltametrina (s)	522,9 > 280,9	522,9 > 181,2	[M + NH ₄] ⁺	20	30	15	3	16
42	Demeton-S-Metilíco	230,7 > 88,9	230,7 > 61,1	[M + H] ⁺	12	30	10	1	1, 5
43	Desmedifam	318,2 > 181,9	318,2 > 135,9	[M + NH ₄] ⁺	20	30	14	1	1, 8
44	Diazinona	305,1 > 169,0	305,1 > 96,9	[M + H] ⁺	25	35	22	1	1, 13
45	Diclofluanida	350 > 122,9	350 > 224	[M + NH ₄] ⁺	10	30	18	3	16
46	Diclorvós	220,9 > 126,9	220,9 > 108,8	[M + H] ⁺	25	18	18	1	1
47	Dicrotofós	238,1 > 111,9	238 > 72	[M + H] ⁺	25	25	14	3	16, 11
48	Dietofencarbe	267,8 > 225,8	268 > 124	[M + H] ⁺	15	35	10	3	16, 15
49	Difenoconazol (s)	406,1 > 250,9	406,1 > 187,8	[M + H] ⁺	35	40	25	1	1
50	Dimetoato	230,0 > 198,8	230,0 > 124,8	[M + H] ⁺	20	22	10	1	1, 4

Tabela 19 Continuação Condições analíticas para detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Transição		Espécie do Íon Precursor	Voltagem do Cone (V)	Energia de Colisão		Observações	Referências
		Quantificação MRM	Confirmação MRM			de Quant. (eV)	de Confirm. (eV)		
51	Dimetomorfe	388,1 > 300,9	388,1 > 165,0	[M + H] ⁺	35	30	20	1	1
52	Dimoxistrobina	327,2 > 115,9	327 > 89	[M + H] ⁺	20	40	24	3	11
53	Diniconazol	326,1 > 70,1	326,1 > 158,9	[M + H] ⁺	35	25	30	1	1
54	Dissulfotom	274,7 > 61,0	274,7 > 88,8	[M + H] ⁺	12	35	10	1	5
55	Diurum (s)	233,0 > 72,0	233,0 > 159,9	[M + H] ⁺	25	18	25	1	1, 7
56	Dodemorfe	282,3 > 115,9	282,3 > 97,9	[M + H] ⁺	40	29	21	1	1, 11
57	EPN	324,1 > 295,9	324,1 > 156,9	[M + H] ⁺	25	15	20	1	1, 6
58	Epoconazol (s)	330,1 > 120,9	330,1 > 122,9	[M + H] ⁺	35	25	20	1	1
59	Espinosade A (s)	732,6 > 142,0	732,6 > 98,1	[M + H] ⁺	50	59	31	1	1, 4
60	Espinosade D (s)	746,5 > 142,0	746,5 > 98,1	[M + H] ⁺	45	55	31	1	2, 9
61	Espiroxamina	298,3 > 144,0	298,3 > 100,0	[M + H] ⁺	30	30	20	1	1, 8
62	Etiofencarbe-Sulfona	275,1 > 106,9	275,1 > 201,0	[M + NH ₄] ⁺	15	22	10	1	1, 11
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	242,1 > 106,9	242,1 > 184,9	[M + H] ⁺	15	25	10	1	1, 11
64	Etiona	384,6 > 198,7	384,6 > 142,7	[M + H] ⁺	20	25	10	1	1, 11
65	Etiprole	414,1 > 350,9	414,1 > 396,9	[M + NH ₄] ⁺	15	25	9	1	1, 13
66	Etirimol	210,1 > 97,9	210,1 > 140,0	[M + H] ⁺	40	25	22	1	1, 11
67	Etofemproxi (s)	394,3 > 177	394 > 107	[M + NH ₄] ⁺	20	43	15	3	16
68	Etoprofós	243,0 > 131,0	243,0 > 97,0	[M + H] ⁺	25	30	20	1	5, 13
69	Etrinfós	293,0 > 265,0	293,0 > 125,0	[M + H] ⁺	35	25	15	1	4
70	Famoxadona	391,7 > 330,8	391,7 > 237,7	[M + NH ₄] ⁺	15	18	10	1	1
71	Fenamidona	312,1 > 92,0	312,1 > 236,1	[M + H] ⁺	25	25	14	1	1
72	Fenamifós	304,1 > 216,9	304,1 > 201,9	[M + H] ⁺	30	35	24	1	1, 13
73	Fenarimol (s)	330,6 > 267,6	330,6 > 80,8	[M + H] ⁺	30	25	25	1	1, 4
74	Fenazaquina	307,2 > 57,2	307,2 > 161,0	[M + H] ⁺	30	25	19	1	1, 11
75	Fenbuconazol	336,8 > 69,8	336,8 > 124,7	[M + H] ⁺	30	20	25	1	1
76	Fenhexamida	301,9 > 96,8	301,9 > 55,0	[M + H] ⁺	35	40	25	1	1, 8
77	Fenoxicarbe	302,1 > 88,0	302,1 > 115,9	[M + H] ⁺	20	18	12	1	1, 9
78	Fenpiroximato	422,3 > 366,1	422,3 > 134,9	[M + H] ⁺	30	17	31	1	9, 14
79	Fenpropimorfe	304,2 > 147,0	304,2 > 130,0	[M + H] ⁺	45	25	31	1	1
80	Fentiona	279,0 > 168,9	279,0 > 104,9	[M + H] ⁺	25	25	18	1	1, 4
81	Fentiona Sulfoxido	294,7 > 108,9	294,7 > 279,7	[M + H] ⁺	30	30	15	2	1, 13
82	Fentoato	320,8 > 246,8	321 > 163	[M + H] ⁺	20	10	10	3	16, 4
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	384,0 > 282,0	384,0 > 328,0	[M + H] ⁺	25	25	20	1	8, 11
84	Flufenacete	364,1 > 193,9	364,1 > 151,9	[M + H] ⁺	20	18	10	1	1, 11
85	Fluquinconazol (s)	375,7 > 348,8	375,7 > 107,9	[M + H] ⁺	35	40	20	1	1, 14
86	Flusilazol	316,1 > 247,0	316,1 > 165,0	[M + H] ⁺	35	25	18	1	1, 4
87	Flutriafol (s)	302,1 > 70,1	302,1 > 122,9	[M + H] ⁺	25	16	30	1	1, 11
88	Fosalona	368,0 > 182,0	368,0 > 111,0	[M + H] ⁺	25	45	15	1	9, 13
89	Fosmete	317,9 > 159,9	317,9 > 132,9	[M + H] ⁺	20	40	20	1	1
90	Fostiazato	284,1 > 103,9	284,1 > 227,8	[M + H] ⁺	20	22	10	2	1, 12
91	Furatiocarbe	383,2 > 194,9	383,2 > 252,0	[M + H] ⁺	25	18	12	1	1, 9
92	Halofenozideo	330,7 > 274,7	331 > 105	[M + H] ⁺	10	20	5	3	16
93	Hexaconazol	314,1 > 70,1	314 > 159	[M + H] ⁺	30	20	40	3	16
94	Hexitiazoxi	352,8 > 227,8	352,8 > 167,8	[M + H] ⁺	20	25	15	1	1
95	Imazalil	297,1 > 69,1	297,1 > 158,9	[M + H] ⁺	35	18	24	1	1, 13
96	Imidacloprido (s)	256,1 > 174,9	256,1 > 209,0	[M + H] ⁺	25	20	12	1	1
97	Indoxacarbe	528,1 > 202,9	528,1 > 217,9	[M + H] ⁺	30	40	25	1	4, 15
98	lprovalicarbe	321,2 > 118,9	321,2 > 203,0	[M + H] ⁺	20	18	10	1	1, 4
99	Isoprotiolana	291,1 > 188,8	291,1 > 230,9	[M + H] ⁺	20	22	12	1	1, 4
100	Isoxafutol	359,5 > 250,6	359,5 > 220,0	[M + H] ⁺	20	35	15	1	1, 13

Tabela 19 Continuação Condições analíticas para detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Transição		Espécie do Íon Precursor	Voltagem do Cone (V)	Energia de Colisão		Observações	Referências
		Quantificação MRM	Confirmação MRM			de Quant. (eV)	de Confirm. (eV)		
101	Isoxationa	313,7 > 104,7	313,7 > 285,5	[M + H] ⁺	20	15	10	1	1
102	Linurom (s)	249,0 > 159,9	249,0 > 181,9	[M + H] ⁺	20	20	16	1	1
103	Malationa	331,0 > 126,9	331,0 > 98,9	[M + H] ⁺	20	25	12	1	1, 3
104	Mefenacete	299,1 > 147,9	299,1 > 119,9	[M + H] ⁺	20	25	16	1	1, 13
105	Mefosfolam	270,0 > 139,8	270,0 > 195,9	[M + H] ⁺	35	25	14	1	1, 13
106	Mepanipirim	224,1 > 106	224 > 77	[M + H] ⁺	40	40	25	3	16
107	Mepronil	270,1 > 118,9	270,1 > 91,0	[M + H] ⁺	30	40	25	1	13
108	Metalexil	280,1 > 220,0	280,1 > 192,0	[M + H] ⁺	25	18	12	1	1, 4
109	Metamidofós (s)	141,9 > 93,9	141,9 > 124,8	[M + H] ⁺	30	12	14	1	1, 4
110	Metconazol (s)	320,1 > 70,1	320,1 > 124,9	[M + H] ⁺	35	18	40	1	1, 11
111	Metidationa	303,0 > 84,9	303,0 > 144,8	[M + H] ⁺	20	22	12	1	1
112	Metiocarbe	226,1 > 121,0	226,1 > 168,9	[M + H] ⁺	20	20	10	1	1
113	Metiocarbe Sulfona	275,1 > 121,9	275,1 > 200,9	[M + NH ₄] ⁺	15	24	14	2	1, 3
114	Metiocarbe Sulfóxido	242,1 > 184,9	242,1 > 121,9	[M + H] ⁺	25	30	14	1	1, 3
115	Metobromurom	258,5 > 147,7	258,5 > 169,6	[M + H] ⁺	20	15	20	1	1, 8
116	Metomil (s)	162,9 > 105,9	162,9 > 88,0	[M + H] ⁺	15	10	10	1	1
117	Metoxifenzida (s)	368,8 > 148,7	368,8 > 312,8	[M + H] ⁺	15	15	10	1	1
118	Metoxurom	229 > 72	229 > 156	[M + H] ⁺	20	18	25	3	16
119	Mevinfós	225,0 > 193,0	225,0 > 127,0	[M + H] ⁺	20	15	10	1	13
120	Miclobutanil (s)	289,1 > 70,1	289,1 > 124,9	[M + H] ⁺	30	18	30	1	1
121	Monocrotófos	224,0 > 126,8	224,0 > 97,9	[M + H] ⁺	20	14	16	1	1
122	Monolinurom	214,6 > 147,7	215 > 98,7	[M + H] ⁺	25	35	15	3	16, 18
123	Nitempiram	270,5 > 224,6	271 > 126	[M + H] ⁺	20	25	10	3	16, 1
124	Nuarimol	315,1 > 252	315 > 81	[M + H] ⁺	35	25	22	3	16
125	Ometoato	214,0 > 124,8	214,0 > 182,8	[M + H] ⁺	25	22	10	1	1, 4
126	Oxadixil	279,1 > 219,0	279,1 > 132,3	[M + H] ⁺	20	25	12	1	1, 13
127	Oxamil	237 > 72	237 > 90	[M + NH ₄] ⁺	15	10	10	3	16
128	Oxamil-Oxima	162,9 > 72,0	162,9 > 89,9	[M + H] ⁺	20	12	16	1	1, 13
129	Oxicarboxina	268,1 > 174,8	268 > 147	[M + H] ⁺	20	25	16	3	16
130	Paclobutrazol	294,1 > 70,0	294,1 > 124,9	[M + H] ⁺	30	18	35	1	1
131	Pencicurom	329,1 > 124,9	329,1 > 218,0	[M + H] ⁺	30	30	16	1	1
132	Penconazol	284,1 > 70,1	284 > 159	[M + H] ⁺	30	16	30	3	16
133	Picoxistrobina (s)	368,1 > 144,9	368,1 > 204,9	[M + H] ⁺	15	25	10	1	1, 6
134	Pimetrozina	218,1 > 104,9	218,1 > 78,3	[M + H] ⁺	30	35	18	1	1, 8
135	Butóxido de Piperonila	356,3 > 176,9	356,3 > 119,0	[M + NH ₄] ⁺	20	37	11	1	1, 13
136	Piraclostrobina (s)	388,1 > 163,0	388,1 > 193,9	[M + H] ⁺	25	25	12	1	1
137	Pirazofós	374,0 > 222,0	374,0 > 194,0	[M + H] ⁺	40	35	20	1	9, 11
138	Piridabem	365,2 > 147,0	365,2 > 309,0	[M + H] ⁺	25	27	13	2	1
139	Piridafentona	341,1 > 188,9	341,1 > 92,0	[M + H] ⁺	35	40	25	1	1, 13
140	Pirifenoxi	295,1 > 92,9	295,1 > 66,1	[M + H] ⁺	35	40	22	1	1, 13
141	Pirimetaniil	200,1 > 106,9	200,1 > 82,0	[M + H] ⁺	45	25	25	2	1
142	Pirimicarbe	239,1 > 72,0	239,1 > 182,0	[M + H] ⁺	30	20	16	1	1
143	Pirimicarbe Desmetil	225,1 > 72	225 > 168	[M + H] ⁺	25	20	16	3	16
144	Pirimifós- Etílico	333,5 > 197,7	333,5 > 305,5	[M + H] ⁺	35	25	18	2	9
145	Pirimifós-Metílico	306,1 > 107,9	306,1 > 67,1	[M + H] ⁺	30	40	30	1	1
146	Piriproxifem (s)	322,2 > 95,9	322,2 > 184,9	[M + H] ⁺	25	15	23	1	1, 15
147	Procloraz	376,0 > 308,0	376,0 > 266,0	[M + H] ⁺	20	15	15	1	1
148	Profenofós (s)	374,8 > 304,6	374,8 > 346,7	[M + H] ⁺	25	20	15	1	1, 7
149	Propargito	368,3 > 231,1	368,3 > 175,0	[M + NH ₄] ⁺	20	15	11	1	1
150	Propiconazol (s)	342,1 > 158,9	342,1 > 69,1	[M + H] ⁺	35	20	30	1	1, 4

Tabela 19 Continuação Condições analíticas para detecção e quantificação das substâncias selecionadas para o estudo.

Nº	Substância	Transição		Espécie do Íon Precursor	Voltagem do Cone (V)	Energia de Colisão		Observações	Referências
		Quantificação MRM	Confirmação MRM			de Quant. (eV)	de Confirm. (eV)		
151	Propizamida	255,6 > 189,6	255,6 > 172,6	[M + H] ⁺	25	25	15	1	1
152	Propoxur	210,1 > 110,9	210,1 > 92,9	[M + H] ⁺	15	25	12	1	1, 17
153	Quinalfós	298,8 > 162,8	298,8 > 146,8	[M + H] ⁺	25	20	25	1	11
154	Tebuconazol (s)	307,8 > 124,7	307,8 > 69,9	[M + H] ⁺	30	20	35	1	1
155	Tebufenozida (s)	352,8 > 132,9	352,8 > 296,8	[M + H] ⁺	10	20	10	1	1
156	Tebufenpirade	334,2 > 116,9	334,2 > 144,9	[M + H] ⁺	45	35	25	1	1, 13
157	Terbufós	289,0 > 103,0	289,0 > 57,0	[M + H] ⁺	10	10	10	1	5, 11
158	Tetraconazol (s)	372,0 > 158,9	372,0 > 70,1	[M + H] ⁺	35	22	35	1	1, 4
159	Tiabendazol (s)	202,0 > 174,9	202,0 > 130,9	[M + H] ⁺	45	30	25	1	1
160	Tiacloprido (s)	253,0 > 125,8	253,0 > 90,0	[M + H] ⁺	35	40	20	1	1, 13
161	Tiametoxam (s)	292,1 > 210,9	292,1 > 180,9	[M + H] ⁺	20	22	12	1	1
162	Tiobencarbe	257,5 > 124,2	258 > 99,6	[M + H] ⁺	20	10	18	3	7
163	Tiodicarbe (s)	355,0 > 87,9	355,0 > 107,9	[M + H] ⁺	20	16	16	1	1, 3
164	Tiofanox-Sulfona	268,1 > 76,0	268,1 > 57,2	[M + NH ₄] ⁺	10	12	10	1	1, 12
165	Tiofanox-Sulfóxido	251,6 > 234,7	252 > 178	[M + NH ₄] ⁺	10	10	5	3	16
166	Tolclofós-Metilico	300,5 > 174,5	301 > 125	[M + H] ⁺	30	20	25	3	16
167	Tolilfluana (s)	363,5 > 237,6	364 > 137	[M + NH ₄] ⁺	15	25	15	3	16
168	Triadimefom	294,1 > 196,9	294 > 69,1	[M + H] ⁺	30	20	16	3	16, 4
169	Triadimenol	296,1 > 70	296 > 98,9	[M + H] ⁺	15	10	14	3	16, 8
170	Triazofós (s)	314,1 > 161,9	314,1 > 118,9	[M + H] ⁺	25	35	18	1	1
171	Triciclazol	189,9 > 162,9	190 > 136	[M + H] ⁺	40	25	22	3	16
172	Triclorfom	256,9 > 108,8	256,9 > 126,8	[M + H] ⁺	25	20	18	1	1
173	Trifloxistrobina (s)	409,2 > 185,9	409,2 > 145,0	[M + H] ⁺	25	40	14	1	1, 13
174	Triflumizol	346,1 > 278,0	346,1 > 73,1	[M + H] ⁺	15	18	10	1	1, 8
175	Triticonazol	317,7 > 69,8	317,7 > 124,7	[M + H] ⁺	20	20	35	1	1, 14
176	Vamidotiona	287,7 > 145,8	287,7 > 117,5	[M + H] ⁺	20	25	12	1	1, 8
177	Zoxamida	336,0 > 186,9	336,0 > 158,9	[M + H] ⁺	30	40	25	1	13

Observações

- 1 Substâncias analisadas no método HPLC e UPLC.
- 2 Substâncias analisadas apenas no método HPLC.
- 3 Substâncias analisadas apenas no método UPLC.
- (s) Substâncias permitidas para a cultura da soja.

Referências

- 1 (HIEMSTRA; de KOK, 2007)
- 2 (PIZZUTTI et al., 2009)
- 3 (KOVALCZUK et al., 2008)
- 4 (BANERJEE et al., 2007)
- 5 (LEANDRO et al., 2006)
- 6 (PAREJA et al., 2011)
- 7 (MASTOVSKA et al., 2010)
- 8 (ROMERO-GONZÁLES; FRENICH; VIDAL, 2008)
- 9 (MOL et al., 2008)
- 10 (DURDEN, 2007)
- 11 (AGILENT, 2008)
- 12 (PANG et al., 2006)
- 13 (WATERS, 2008)
- 14 (FILLÂTRE et al., 2010)
- 15 (SACK et al. 2011)
- 16 (ALDER et al., 2006)
- 17 (AGILENT, 2012)
- 18 (CHEN; CAO; LIU, 2011)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Com o objetivo de estabelecer as condições analíticas de separação cromatográfica, foi feita a injeção da mistura das substâncias de interesse na concentração nominal de $0,02 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$. Os resultados encontrados na Tabela 20 são relativos ao método HPLC e na Tabela 21 ao método UPLC. Na Figura 12 está representado o método MRM, desenvolvido com a separação dos respectivos grupos das substâncias no método HPLC e na Figura 13 para o método UPLC.

Tabela 20 Condições analíticas de separação cromatográfica para o método HPLC.

Tempo Inicial	Fluxo ($\text{mL}.\text{min}^{-1}$)	Percentual de Fase A (%)	Percentual de Fase B (%)
0	0,3	82.5	17.5
15	0,3	5.5	94.5
30	0,3	5.5	94.5
30.1	0,3	82.5	17.5

Tabela 21 Condições analíticas de separação cromatográfica para o método UPLC.

Tempo Inicial	Fluxo ($\text{mL}.\text{min}^{-1}$)	Percentual de Fase A (%)	Percentual de Fase B (%)
0	0,3	82.5	17.5
17	0,3	5.5	94.5
20	0,3	82.5	17.5

Figura 12 - Método MRM desenvolvido e otimizado para os agrotóxicos do estudo no método HPLC.

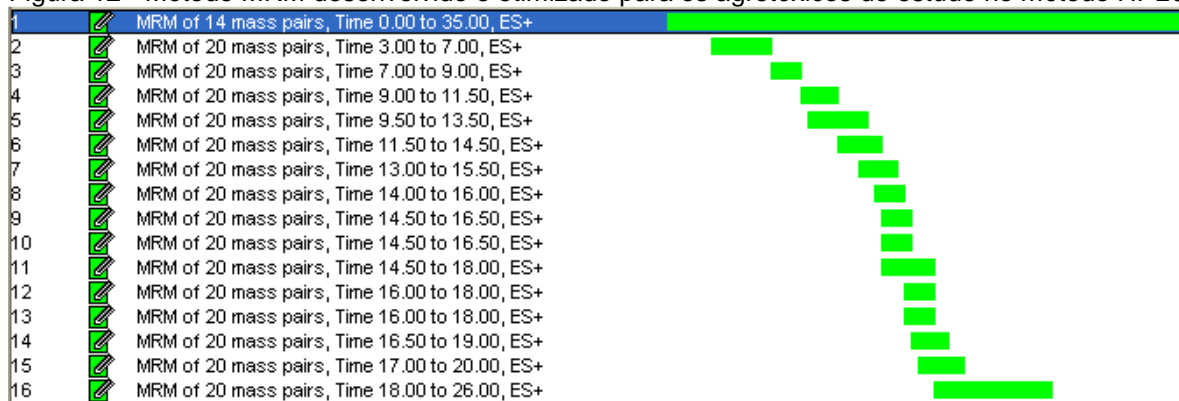
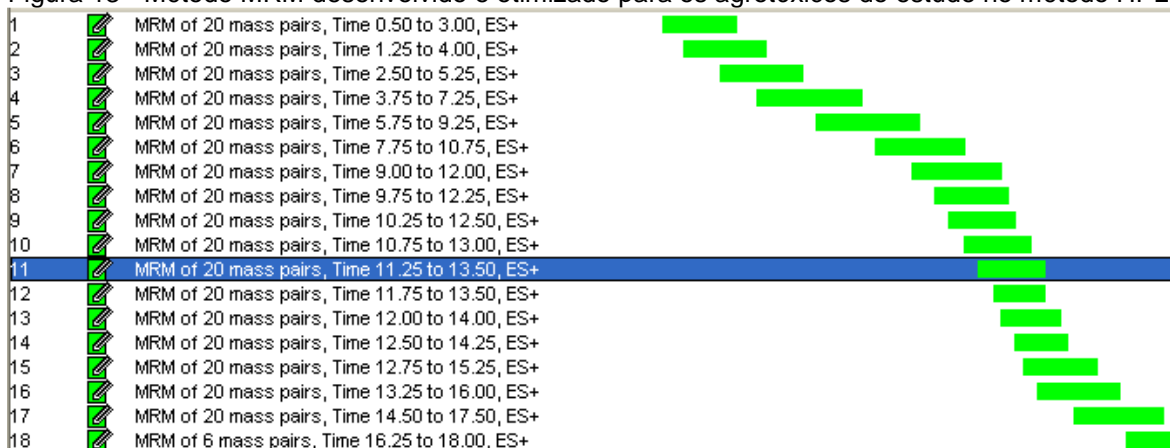


Figura 13 - Método MRM desenvolvido e otimizado para os agrotóxicos do estudo no método HPLC.



Na técnica de detecção por espectrometria de massas sequencial com monitoramento MRM, a coeluição das substâncias na separação cromatográfica não interfere no poder de identificação delas para a maioria dos casos, no entanto, diminui a sensibilidade, visto que o espectrômetro de massas está monitorando a presença de íons que não pertencem à fragmentação da substância.

A recomendação é de que dependendo da quantidade de substâncias que se pretende analisar, estas podem ou não ser separadas e, a quantidade de íons analisados por grupo de MRM, não seja maior que 32 para as especificações do equipamento utilizado, pois uma distribuição adequada no tempo da corrida cromatográfica aliada a uma separação de grupos MRM irá aumentar a sensibilidade da técnica utilizada.

Tanto a separação cromatográfica quanto a separação por grupos MRM desenvolvidas foram adequadas para a realização do estudo e foi possível analisar todas as substâncias dentro de um menor tempo possível, de acordo com a técnica utilizada, respeitando sempre as especificações e limitações do equipamento utilizado. Uma das vantagens da utilização do UPLC é evidenciada no tempo total de corrida otimizado, que representou 36% de diminuição frente ao HPLC. Também foi possível se obter um aumento do monitoramento de 27 novas substâncias no UPLC.

4.2 SELETIVIDADE

As amostras de soja (amostra A) e de extrato solúvel de soja (amostra B) foram consideradas adequadas para o uso no estudo pela ausência das substâncias de interesse selecionadas em cada método.

4.3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS

4.3.1 Avaliação das curvas analíticas em solvente

Os resultados da avaliação das curvas analíticas preparadas em solvente metanol usando o HPLC encontram-se na Tabela 22, e usando o UPLC na Tabela 23. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

Tabela 22 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão				R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular	x ±	a				
		y =	b	x ±	a				
1	3-Hidroxi-Carbofurano	y = 4,42E+03	x +	2,74E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	
2	Abamectina (s)	y = 2,09E+02	x +	8,76E+01	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	
3	Acefato (s)	y = 6,72E+03	x +	5,08E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	
4	Acetamiprido (s)	y = 5,31E+03	x +	3,54E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	
5	Aldicarbe	y = 4,56E+02	x +	7,88E+02	0,9890	0,9945	Homocedástica	Significativa	
6	Aldicarbe Sulfona	y = 1,60E+03	x +	1,14E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	
7	Aldicarbe Sulfóxido	y = 4,13E+03	x +	3,31E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	
8	Ametrina	y = 1,67E+04	x +	1,17E+04	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	
10	Azaconazol	y = 2,75E+03	x +	2,07E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	
11	Azametifós	y = 2,33E+03	x +	1,46E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	
12	Azinfós-Etilico	y = 7,93E+02	x +	2,13E+02	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	
13	Azinfós-Metilico	y = 2,07E+03	x +	4,57E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	
14	Azoxistrobina (s)	y = 8,63E+03	x +	5,31E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	
17	Boscalida	y = 1,47E+03	x +	3,11E+02	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	
18	Bromuconazol (s)	y = 2,19E+02	x +	7,06E+01	0,9908	0,9954	Homocedástica	Significativa	
19	Bupirimato	y = 1,71E+03	x +	2,81E+03	0,9962	0,9981	Homocedástica	Significativa	
20	Buprofenzina (s)	y = 1,41E+04	x +	1,07E+04	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa	
21	Butocarboxim Sulfóxido	y = 1,86E+03	x +	6,78E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	
22	Cadusafós	y = 3,98E+03	x +	1,66E+03	0,9978	0,9989	Homocedástica	Significativa	
23	Carbaril	y = 6,82E+03	x +	5,13E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	
24	Carbendazim (s)	y = 5,64E+03	x +	4,97E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	
25	Carbofurano	y = 6,65E+03	x +	8,75E+03	0,9966	0,9983	Homocedástica	Significativa	
26	Carbossulfano (s)	y = 2,59E+03	x -	1,66E+02	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	
28	Ciazofamida	y = 1,45E+03	x +	1,44E+03	0,9842	0,9921	Homocedástica	Significativa	
29	Cimoxanil	y = 5,12E+02	x +	2,73E+02	0,9926	0,9963	Homocedástica	Significativa	
30	Ciproconazol (s)	y = 2,17E+03	x +	2,85E+03	0,9947	0,9947	Homocedástica	Significativa	
31	Ciprodinil	y = 2,99E+03	x +	3,09E+03	0,9987	0,9994	Homocedástica	Significativa	
32	Ciromazina	y = 1,74E+03	x +	2,48E+03	0,9981	0,9991	Homocedástica	Significativa	
33	Clofentezina	y = 8,97E+02	x -	7,46E+02	0,9738	0,9868	Homocedástica	Significativa	
34	Clorbromurom	y = 6,66E+02	x +	1,22E+03	0,9865	0,9932	Homocedástica	Significativa	
35	Clorfenvinfós	y = 8,15E+01	x +	2,14E+02	0,9972	0,9986	Homocedástica	Significativa	
36	Clorpirifós (s)	y = 6,69E+02	x +	8,49E+02	0,9723	0,9861	Homocedástica	Significativa	
37	Clotianidina (s)	y = 1,22E+03	x +	1,19E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	
38	Coumafós	y = 8,27E+02	x +	6,66E+02	0,9979	0,9989	Homocedástica	Significativa	
39	Cresoxim-Metilico (s)	y = 4,60E+02	x +	5,20E+02	0,9961	0,9980	Homocedástica	Significativa	
42	Demeton-S-Metilico	y = 6,11E+03	x +	6,04E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa	
43	Desmedifam	y = 7,69E+03	x +	5,85E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	
44	Diazinona	y = 8,57E+03	x +	1,37E+04	0,9973	0,9986	Homocedástica	Significativa	
46	Diclorvós	y = 7,92E+01	x +	1,05E+02	0,9898	0,9949	Homocedástica	Significativa	
49	Difenoconazol (s)	y = 2,85E+03	x +	3,08E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	
50	Dimetoato	y = 7,91E+03	x +	4,83E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	
51	Dimetomorfe	y = 2,52E+03	x +	3,35E+03	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	
53	Diniconazol	y = 2,24E+03	x +	6,75E+03	0,9903	0,9952	Homocedástica	Significativa	
54	Dissulfotom	y = 7,57E+01	x +	3,24E+01	0,9909	0,9955	Homocedástica	Significativa	
55	Diurum (s)	y = 3,81E+03	x +	4,36E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	
58	Epoxiconazol (s)	y = 7,51E+02	x +	1,17E+03	0,9619	0,9807	Homocedástica	Significativa	
62	Etiofencarbe-Sulfona	y = 9,86E+03	x +	4,97E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	y = 1,17E+04	x +	9,42E+03	0,9978	0,9989	Homocedástica	Significativa	
64	Etiona	y = 7,44E+03	x +	4,84E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	
65	Etiprole	y = 4,73E+02	x +	4,91E+02	0,9906	0,9953	Homocedástica	Significativa	
66	Etimol	y = 4,38E+03	x +	6,82E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa	
68	Etoprofos	y = 4,72E+02	x +	6,28E+02	0,9974	0,9987	Homocedástica	Significativa	
69	Etrinós	y = 5,87E+03	x +	7,27E+03	0,9981	0,9991	Homocedástica	Significativa	
70	Famoxadona	y = 2,05E+02	x +	1,08E+03	0,9816	0,9907	Homocedástica	Significativa	

Tabela 22 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão			R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)
		a = Coeficiente Linear b = Coeficiente Angular						
		y =	b	x ± a				
71	Fenamidona	y = 2,49E+03	x +	1,65E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa
72	Fenamifós	y = 4,91E+03	x +	5,55E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa
73	Fenarimol (s)	y = 2,27E+02	x +	1,11E+02	0,9822	0,9910	Homocedástica	Significativa
74	Fenazaquina	y = 1,42E+04	x +	1,06E+04	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
75	Fenbuconazol	y = 7,74E+02	x +	7,60E+02	0,9975	0,9987	Homocedástica	Significativa
76	Fenhexamida	y = 1,78E+03	x +	2,98E+03	0,9744	0,9871	Homocedástica	Significativa
77	Fenoxicarbe	y = 1,82E+03	x +	8,74E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
78	Fenpiroximato	y = 6,20E+03	x +	3,23E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa
79	Fenpropimorfe	y = 1,65E+04	x +	9,67E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa
80	Fentiona	y = 2,83E+02	x +	1,32E+03	0,9878	0,9939	Homocedástica	Significativa
81	Fentiona Sulfóxido	y = 2,23E+03	x +	2,14E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	y = 3,81E+03	x +	3,94E+03	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa
84	Flufenacete	y = 9,33E+03	x +	9,70E+03	0,9983	0,9991	Homocedástica	Significativa
85	Fluquinconazol (s)	y = 5,66E+02	x +	7,37E+02	0,9852	0,9926	Homocedástica	Significativa
86	Flusilazol	y = 3,59E+03	x +	4,72E+03	0,9979	0,9990	Homocedástica	Significativa
87	Flutriafol (s)	y = 2,11E+03	x +	9,07E+02	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
88	Fosalona	y = 2,94E+03	x +	5,52E+03	0,9949	0,9974	Homocedástica	Significativa
89	Fosmete	y = 7,11E+03	x +	6,32E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa
90	Fostiazato	y = 1,26E+04	x +	6,34E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
91	Furatiocarbe	y = 4,32E+03	x +	3,26E+03	0,9981	0,9991	Homocedástica	Significativa
94	Hexitiazoxi	y = 2,31E+03	x +	1,33E+03	0,9968	0,9984	Homocedástica	Significativa
95	Imazalil	y = 2,14E+03	x -	3,52E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
96	Imidacloprido (s)	y = 9,54E+02	x +	3,60E+02	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
97	Indoxacarbe	y = 3,87E+02	x +	6,38E+02	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa
98	Iprovalicarbe	y = 7,59E+03	x +	5,95E+03	0,9997	0,9995	Homocedástica	Significativa
99	Isoprotilana	y = 7,72E+03	x +	3,07E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
100	Isoxafutol	y = 2,31E+02	x +	4,52E+02	0,9893	0,9946	Homocedástica	Significativa
101	Isoxationa	y = 6,61E+03	x +	8,06E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
102	Linurom (s)	y = 1,06E+03	x +	1,40E+03	0,9952	0,9976	Homocedástica	Significativa
103	Malationa	y = 7,95E+03	x +	8,93E+03	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa
104	Mefenacete	y = 1,33E+04	x +	1,25E+04	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa
105	Mefosfolam	y = 4,34E+03	x +	3,82E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa
107	Mepronil	y = 9,42E+03	x +	1,16E+04	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa
108	Metalaxil	y = 8,54E+03	x +	5,87E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa
109	Metamidofós (s)	y = 5,11E+03	x +	1,21E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
110	Metconazol (s)	y = 2,97E+03	x +	5,27E+03	0,9967	0,9983	Homocedástica	Significativa
111	Metidationa	y = 7,21E+03	x +	6,08E+03	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa
112	Metiocarbe	y = 8,31E+03	x +	5,33E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa
113	Metiocarbe Sulfona	y = 3,32E+03	x +	3,55E+03	0,9962	0,9981	Homocedástica	Significativa
114	Metiocarbe Sulfóxido	y = 7,25E+03	x +	1,68E+04	0,9959	0,9979	Homocedástica	Significativa
115	Metobromurom	y = 1,35E+03	x +	8,77E+02	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa
116	Metomil (s)	y = 3,81E+03	x +	2,54E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa
117	Metoxifenoazida (s)	y = 1,02E+04	x +	1,48E+04	0,9961	0,9981	Homocedástica	Significativa
119	Mevinfós	y = 5,35E+03	x +	3,25E+03	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa
120	Miclobutanil (s)	y = 1,32E+03	x +	1,44E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa
121	Monocrotofos	y = 5,99E+03	x +	6,02E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa
125	Ometoato	y = 3,29E+03	x +	1,55E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
126	Oxadixil	y = 1,15E+04	x +	6,32E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa
128	Oxamil-Oxima	y = 3,34E+03	x +	2,25E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa
130	Paclobutrazol	y = 2,63E+03	x +	1,07E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa

Tabela 22 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão			R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	b x ±	a				
131	Pencicurom	y = 1,06E+04	x +	9,49E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
133	Picoxistrobina (s)	y = 2,52E+03	x -	8,24E+02	0,9878	0,9939	Homocedástica	Significativa
134	Pimetrozina	y = 7,78E+03	x +	5,95E+03	0,9987	0,9994	Homocedástica	Significativa
135	Butóxido de Piperonila	y = 2,40E+04	x +	2,48E+04	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa
136	Piraclostrobina (s)	y = 3,95E+03	x +	4,18E+03	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa
137	Pirazofós	y = 3,17E+03	x +	1,48E+03	0,9946	0,9973	Homocedástica	Significativa
138	Piridabem	y = 4,28E+03	x +	6,40E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
139	Piridafentona	y = 4,54E+03	x +	2,45E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa
140	Pirifenoxi	y = 2,62E+03	x +	2,73E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa
141	Pirimetanil	y = 5,98E+03	x +	5,35E+02	0,9985	0,9993	Homocedástica	Significativa
142	Pirimicarbe	y = 1,33E+04	x +	8,54E+03	0,9987	0,9994	Homocedástica	Significativa
144	Pirimifós- Etilico	y = 1,45E+04	x +	1,79E+04	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
145	Pirimifós- Metílico	y = 5,99E+03	x +	1,00E+04	0,9785	0,9892	Homocedástica	Significativa
146	Piriproxifem (s)	y = 1,26E+04	x +	6,50E+03	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa
147	Procloraz	y = 3,13E+03	x +	2,44E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
148	Profenofós (s)	y = 2,66E+03	x +	2,14E+03	0,9756	0,9877	Homocedástica	Significativa
149	Propargito	y = 4,83E+03	x +	2,02E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa
150	Propiconazol (s)	y = 2,27E+03	x +	3,30E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa
151	Propizamida	y = 9,65E+02	x +	1,25E+03	0,9912	0,9956	Homocedástica	Significativa
152	Propoxur	y = 8,57E+03	x +	4,39E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa
154	Tebuconazol (s)	y = 5,63E+01	x +	4,48E+02	0,9860	0,9930	Homocedástica	Significativa
155	Tebufenozida (s)	y = 1,53E+03	x +	2,81E+03	0,9785	0,9892	Homocedástica	Significativa
156	Tebufenpirade	y = 4,22E+03	x +	3,22E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
157	Terbufós	y = 1,31E+03	x -	1,25E+03	0,9730	0,9864	Homocedástica	Significativa
158	Tetraconazol (s)	y = 2,74E+03	x +	1,06E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa
159	Tiabendazol (s)	y = 6,06E+03	x +	1,20E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
160	Tiacloprido (s)	y = 5,89E+03	x +	4,20E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa
161	Tiametoxam (s)	y = 3,85E+03	x +	2,42E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa
163	Tiodicarbe (s)	y = 2,83E+03	x +	3,48E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa
164	Tiofanox-Sulfona	y = 2,56E+03	x +	1,34E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
170	Triazofós (s)	y = 1,06E+04	x +	5,76E+03	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa
172	Triclorfom	y = 1,87E+03	x +	1,38E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa
173	Trifloxistrobina (s)	y = 9,23E+03	x +	9,24E+03	0,9985	0,9993	Homocedástica	Significativa
174	Triflumizol	y = 6,67E+03	x -	8,09E+03	0,9791	0,9895	Homocedástica	Significativa
176	Vamidotiona	y = 1,31E+04	x +	1,94E+04	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa
177	Zoxamida	y = 2,95E+03	x -	3,50E+02	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa

Tabela 23 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular				
		y =	x ±				
1	3-Hidroxi-Carbofurano	y = 2,42E+06	x + 1,22E+02	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa
2	Abamectina (s)	y = 2,71E+05	x + 2,68E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
3	Acefato (s)	y = 7,14E+06	x + 3,53E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa
4	Acetamiprido (s)	y = 5,12E+06	x + 6,06E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa
5	Aldicarbe	y = 8,99E+05	x - 6,32E+02	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
6	Aldicarbe Sulfona	y = 1,40E+06	x + 3,38E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa
7	Aldicarbe Sulfóxido	y = 3,57E+06	x - 1,94E+02	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa
8	Ametrina	y = 1,50E+07	x + 2,35E+04	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa
9	Atrazina	y = 4,77E+06	x + 3,04E+03	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
10	Azaconazol	y = 3,21E+06	x + 3,17E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
11	Azametifós	y = 5,25E+06	x + 1,14E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
12	Azinfós-Etílico	y = 3,38E+06	x + 1,64E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
13	Azinfós-Metílico	y = 2,97E+06	x + 1,29E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
14	Azoxistrobina (s)	y = 1,25E+07	x + 1,35E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
15	Benalaxil	y = 3,32E+06	x - 1,31E+04	0,9905	0,9952	Homocedástica	Significativa
17	Boscalida	y = 2,09E+06	x - 3,97E+02	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
18	Bromuconazol (s)	y = 1,59E+05	x - 1,10E+02	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
19	Bupirimato	y = 2,60E+05	x - 1,16E+03	0,9666	0,9832	Homocedástica	Significativa
20	Buprofenzina (s)	y = 1,41E+07	x + 3,55E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa
21	Butocarboxim Sulfóxido	y = 2,74E+06	x - 4,70E+03	0,9985	0,9993	Homocedástica	Significativa
22	Cadusafós	y = 1,62E+05	x + 6,70E+01	0,9857	0,9928	Homocedástica	Significativa
23	Carbaril	y = 7,22E+06	x - 8,97E+02	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
24	Carbendazim (s)	y = 7,43E+06	x - 4,01E+04	0,9983	0,9966	Homocedástica	Significativa
25	Carbofurano	y = 5,25E+06	x - 1,23E+04	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa
27	Carpropamida	y = 1,01E+06	x + 1,52E+03	0,9981	0,9991	Homocedástica	Significativa
28	Ciazofamida	y = 9,44E+06	x - 6,64E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
29	Cimoxanil	y = 2,35E+06	x + 6,82E+02	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
30	Ciproconazol (s)	y = 2,57E+06	x - 8,47E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
31	Ciprodinil	y = 3,37E+05	x + 7,16E+02	0,9943	0,9971	Homocedástica	Significativa
32	Ciromazina	y = 1,92E+06	x + 2,32E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
34	Clorbromurom	y = 2,23E+06	x - 1,78E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
36	Clorpirifós (s)	y = 2,32E+06	x - 4,93E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa
37	Clotianidina (s)	y = 8,47E+05	x + 2,16E+02	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa
38	Coumafós	y = 2,05E+05	x - 1,44E+02	0,9949	0,9974	Homocedástica	Significativa
39	Cresoxim-Metílico (s)	y = 8,39E+04	x + 8,90E+01	0,9729	0,9864	Homocedástica	Significativa
41	Deltametrina (s)	y = 2,56E+05	x - 1,15E+03	0,9954	0,9977	Homocedástica	Significativa
42	Demeton-S-Metílico	y = 3,90E+06	x - 2,37E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
43	Desmedifam	y = 9,40E+06	x - 5,65E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa
44	Diazinona	y = 2,70E+06	x + 9,58E+03	0,9956	0,9978	Homocedástica	Significativa
45	Diclofluanida	y = 1,16E+06	x + 2,03E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
46	Diclorvós	y = 1,50E+05	x + 8,74E+01	0,9965	0,9983	Homocedástica	Significativa
47	Dicrotofós	y = 6,36E+06	x + 9,63E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
48	Dietofencarbe	y = 7,42E+06	x + 9,79E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa
49	Difenoconazol (s)	y = 2,77E+06	x + 1,42E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa
50	Dimetoato	y = 6,26E+06	x + 2,40E+03	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
51	Dimetomorfe	y = 4,09E+06	x + 1,12E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
52	Dimoxistrobina	y = 7,54E+06	x - 3,69E+04	0,9867	0,9933	Homocedástica	Significativa
54	Dissulfotom	y = 1,13E+05	x + 2,92E+02	0,9863	0,9931	Homocedástica	Significativa
55	Diurum (s)	y = 4,74E+06	x + 4,00E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
56	Dodemorfe	y = 2,35E+07	x + 9,74E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa
58	Epoxiconazol (s)	y = 3,66E+06	x + 2,26E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa
59	Espinosade A (s)	y = 1,67E+07	x + 1,32E+04	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
60	Espinosade D (s)						

Tabela 23 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão			R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	x ±	a				
61	Espiroxamina	y = 4,54E+06	x -	1,19E+04	0,9979	0,9990	Homocedástica	Significativa
62	Etiofencarbe-Sulfona	y = 1,68E+07	x +	6,63E+02	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	y = 2,93E+07	x +	2,65E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa
64	Etiona	y = 9,09E+06	x +	4,04E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa
65	Etiprole	y = 6,42E+05	x +	9,97E+01	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
66	Etirimol	y = 6,15E+06	x +	8,90E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
67	Etofemproxi (s)	y = 7,79E+06	x -	3,26E+04	0,9956	0,9978	Homocedástica	Significativa
68	Etoprofós	y = 6,47E+06	x -	1,43E+04	0,9949	0,9975	Homocedástica	Significativa
69	Etrinofós	y = 4,81E+05	x +	9,23E+02	0,9971	0,9986	Homocedástica	Significativa
70	Famoxadona	y = 1,70E+04	x +	3,22E+02	0,9862	0,9931	Homocedástica	Significativa
71	Fenamidona	y = 2,95E+06	x +	1,59E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
72	Fenamifós	y = 3,02E+06	x -	9,83E+02	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
73	Fenarimol (s)	y = 4,17E+05	x -	2,54E+02	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa
74	Fenazaquina	y = 1,77E+07	x +	2,12E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
75	Fenbuconazol	y = 7,08E+04	x +	5,50E+02	0,9940	0,9970	Homocedástica	Significativa
76	Fenhexamida	y = 1,99E+06	x -	4,53E+02	0,9981	0,9990	Homocedástica	Significativa
77	Fenoxicarbe	y = 1,50E+06	x -	4,46E+02	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa
78	Fenpiroximato	y = 5,98E+06	x -	2,82E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
79	Fenpropimorfe	y = 2,00E+07	x -	1,41E+04	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa
80	Fentiona	y = 8,06E+04	x +	3,75E+02	0,9976	0,9988	Homocedástica	Significativa
82	Fentoato	y = 1,89E+05	x +	1,37E+03	0,9887	0,9943	Homocedástica	Significativa
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	y = 9,42E+06	x +	5,12E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa
84	Flufenacete	y = 9,50E+06	x -	6,45E+03	0,9973	0,9986	Homocedástica	Significativa
85	Fluquinconazol (s)	y = 6,79E+05	x -	2,48E+02	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
86	Flusilazol	y = 1,98E+05	x -	9,86E+01	0,9760	0,9879	Homocedástica	Significativa
87	Flutriafol (s)	y = 2,12E+06	x +	1,74E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa
88	Fosalona	y = 9,47E+05	x +	4,54E+03	0,9971	0,9985	Homocedástica	Significativa
89	Fosmete	y = 8,92E+06	x -	1,51E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
91	Furaticarbe	y = 9,39E+06	x +	9,73E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
92	Halofenozideo	y = 3,19E+06	x +	1,58E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa
93	Hexaconazol	y = 5,43E+04	x +	3,48E+01	0,9832	0,9916	Homocedástica	Significativa
94	Hexitiazoxi	y = 2,57E+06	x +	4,74E+02	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa
95	Imazailil	y = 9,07E+04	x -	1,18E+02	0,9928	0,9964	Homocedástica	Significativa
96	Imidacloprido (s)	y = 7,06E+05	x -	5,39E+02	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa
97	Indoxacarbe	y = 7,47E+05	x -	1,30E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa
98	lprovalicarbe	y = 1,30E+07	x -	5,48E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
99	Isoprotilolana	y = 1,03E+07	x +	2,86E+03	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa
100	Isoxaflutol	y = 8,36E+05	x -	7,25E+02	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa
101	Isoxationa	y = 1,06E+06	x +	2,24E+03	0,9954	0,9977	Homocedástica	Significativa
102	Linurom (s)	y = 2,90E+06	x -	8,70E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
103	Malationa	y = 9,27E+06	x +	3,36E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
104	Mefenacete	y = 1,35E+07	x +	7,29E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
105	Mefosfolam	y = 5,40E+06	x -	1,07E+03	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa
106	Mepanipirim	y = 4,89E+06	x -	1,03E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
107	Mepronil	y = 1,92E+07	x -	5,97E+03	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa
108	Metalaxil	y = 9,56E+06	x +	9,48E+02	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa
109	Metamidofós (s)	y = 4,44E+06	x -	3,81E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
110	Metconazol (s)	y = 2,53E+05	x +	4,57E+02	0,9918	0,9959	Homocedástica	Significativa
111	Metidationa	y = 7,67E+06	x +	9,20E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
112	Metiocarbe	y = 1,01E+07	x +	6,35E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
114	Metiocarbe Sulfoxido	y = 6,57E+06	x +	3,72E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa
115	Metobromurom	y = 1,82E+06	x -	1,56E+02	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa

Tabela 23 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método UPLC.

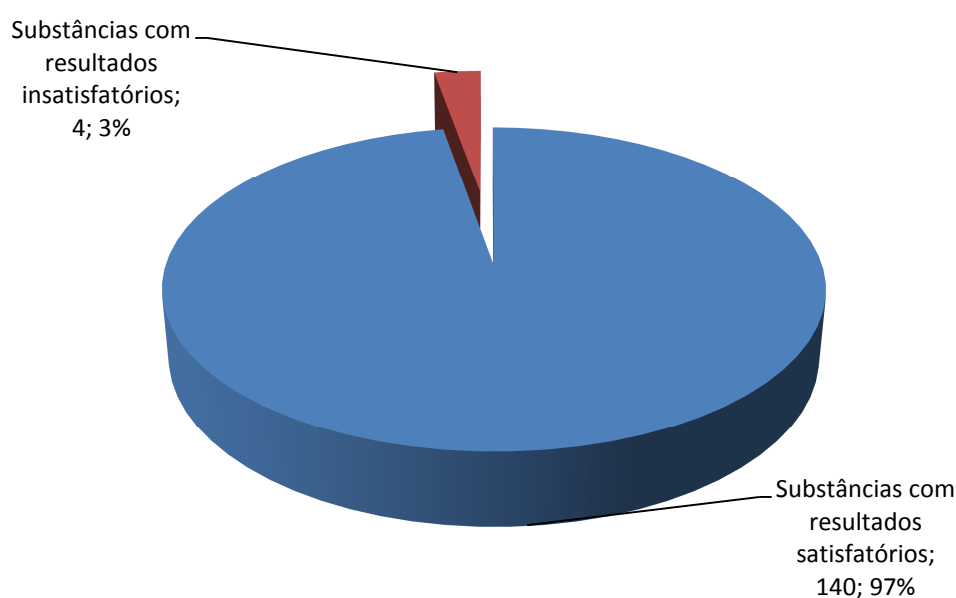
Nº	Substância	Equação de Regressão Linear			R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)
		a = Coeficiente Linear		b = Coeficiente Angular				
		y =	x ±					
116	Metomil (s)	y = 2,92E+06	x + 1,44E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	
117	Metoxifenoazida (s)	y = 1,27E+07	x + 9,15E+03	0,9955	0,9978	Homocedástica	Significativa	
118	Metoxurom	y = 5,51E+06	x + 4,28E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	
119	Mevinfós	y = 4,23E+06	x + 3,83E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	
120	Miclobutanil (s)	y = 2,71E+06	x + 2,94E+03	0,9979	0,9989	Homocedástica	Significativa	
121	Monocrotofos	y = 5,52E+06	x + 5,45E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	
122	Monolinurom	y = 3,16E+06	x - 9,17E+02	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa	
123	Nitempiram	y = 4,80E+05	x + 3,74E+01	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa	
124	Nuarimol	y = 5,40E+05	x + 8,14E+01	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa	
125	Ometoato	y = 2,86E+06	x + 2,23E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	
126	Oxadixil	y = 7,73E+06	x - 1,04E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	
127	Oxamil	y = 4,33E+06	x + 7,94E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	
128	Oxamil-Oxima	y = 2,57E+06	x + 2,12E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	
129	Oxicarboxina	y = 4,76E+06	x + 2,44E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	
130	Paclobutrazol	y = 4,02E+06	x + 4,31E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	
131	Pencicurom	y = 2,55E+05	x + 1,08E+02	0,9975	0,9988	Homocedástica	Significativa	
132	Penconazol	y = 2,45E+05	x - 3,23E+02	0,9945	0,9973	Homocedástica	Significativa	
133	Picoxistrobina (s)	y = 2,57E+05	x + 1,79E+02	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	
134	Pimetrozina	y = 1,05E+06	x - 1,38E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	
135	Butóxido de Piperonila	y = 1,92E+07	x + 2,32E+04	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	
136	Piraclostrobina (s)	y = 1,45E+05	x - 1,83E+02	0,9963	0,9981	Homocedástica	Significativa	
137	Pirazofós	y = 1,93E+05	x - 4,44E+02	0,9954	0,9977	Homocedástica	Significativa	
139	Piridafentiona	y = 6,67E+06	x + 3,46E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	
140	Pirifenoxi	y = 1,22E+07	x - 5,91E+03	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa	
142	Pirimicarbe	y = 1,19E+07	x + 3,43E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	
143	Pirimicarbe Desmetil	y = 1,02E+07	x + 5,06E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	
145	Pirimifós-Metílico	y = 1,78E+05	x + 7,04E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	
146	Piriproxifem (s)	y = 1,52E+07	x + 1,07E+04	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa	
147	Procloraz	y = 2,17E+05	x + 1,37E+03	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	
148	Profenofós (s)	y = 6,12E+06	x + 7,01E+02	1,0000	1,0000	Homocedástica	Significativa	
149	Propargito	y = 5,91E+06	x - 2,37E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	
150	Propiconazol (s)	y = 1,11E+06	x - 1,11E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa	
151	Propizamida	y = 3,61E+06	x - 1,74E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	
152	Propoxur	y = 5,58E+06	x + 6,91E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	
153	Quinalfós	y = 2,55E+06	x + 3,30E+02	0,9961	0,9981	Homocedástica	Significativa	
155	Tebufenozida (s)	y = 2,88E+06	x - 2,74E+03	0,9908	0,9954	Homocedástica	Significativa	
156	Tebufenpirade	y = 2,88E+06	x + 1,86E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	
157	Terbufós	y = 2,37E+06	x + 2,95E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	
158	Tetraconazol (s)	y = 2,80E+06	x - 3,86E+03	0,9970	0,9985	Homocedástica	Significativa	
159	Tiabendazol (s)	y = 7,99E+06	x + 9,00E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	
160	Tiacloprido (s)	y = 9,83E+06	x - 1,01E+04	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	
161	Tiametoxam (s)	y = 2,67E+06	x + 4,48E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	
163	Tiodicarbe (s)	y = 2,95E+06	x + 3,13E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	
164	Tiofanox-Sulfona	y = 1,71E+06	x + 6,68E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	
165	Tiofanox-Sulfóxido	y = 3,55E+06	x + 9,05E+02	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	
167	Tolilfluanida (s)	y = 2,51E+05	x + 8,06E+02	0,9971	0,9986	Homocedástica	Significativa	
168	Triadimefom	y = 1,42E+06	x + 1,85E+03	0,9974	0,9987	Homocedástica	Significativa	
169	Triadimenol	y = 8,97E+05	x + 9,21E+02	0,9821	0,9910	Homocedástica	Significativa	
170	Triazofós (s)	y = 1,84E+07	x + 2,17E+04	0,9976	0,9988	Homocedástica	Significativa	

Tabela 23 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para o estudo, preparados em solvente metanol usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão Linear		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos (α=0,05)	Significância da Regressão (p<0,001)
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular				
171	Triciclazol	y = 8,70E+06 x - 1,01E+03		0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa
172	Triclorfom	y = 1,77E+06 x + 7,93E+02		0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
173	Trifloxistrobina (s)	y = 1,18E+07 x + 9,18E+03		0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa
174	Triflumizol	y = 9,59E+06 x + 6,82E+03		0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa
175	Triticonazol	y = 1,68E+06 x - 1,43E+02		0,9956	0,9978	Homocedástica	Significativa
176	Vamidotiona	y = 1,21E+07 x - 2,83E+03		0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa
177	Zoxamida	y = 3,22E+05 x - 2,15E+02		0,9966	0,9983	Homocedástica	Significativa

Cinco das 149 substâncias estudadas (bitertanol, dazomete, EPN, espiroxamina e triticonazol) usando o método HPLC, foram excluídas do trabalho por falta de resposta nas condições operacionais utilizadas, conforme descrito na Tabela 20. Das 144 substâncias restantes, 4 (benalaxil, dodemorfe, espinosade e quinalfós) apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com avaliação dos critérios estabelecidos nas condições analíticas de trabalho, conforme representado na Figura 14.

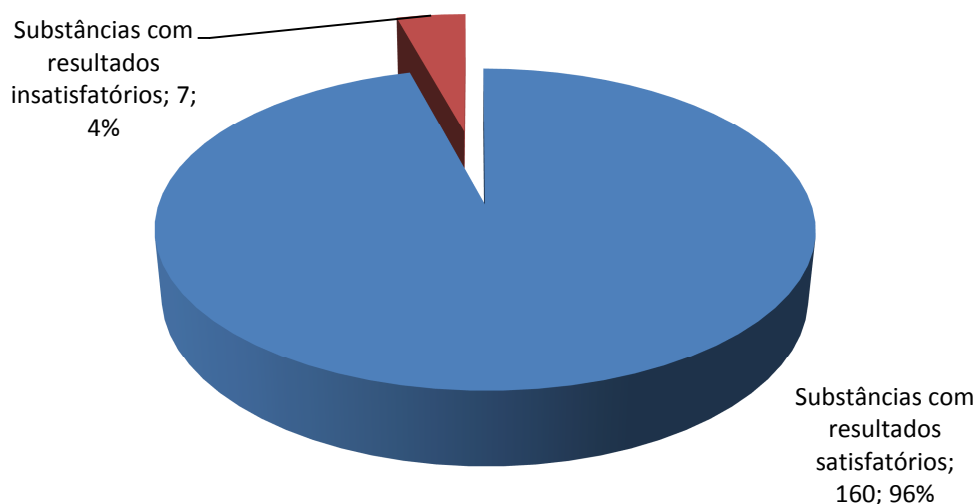
Figura 14 - Resultados satisfatórios e insatisfatórios das curvas analíticas preparadas em solvente usando o método HPLC.



Das 170 substâncias estudadas usando o método UPLC, 3 (bitertanol, dazomete e EPN) foram excluídas do trabalho por falta de resposta nas condições operacionais utilizadas, conforme descrito na Tabela 21. Das 167 substâncias

restantes, 7 apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com os critérios estabelecidos (carbossulfano, clofentezina, clorfenvinfós, diniconazole, tebuconazol, tiobencarbe, tolclófós metílico) as quais estão representadas na Figura 15.

Figura 15 - Resultados satisfatórios e insatisfatórios da curva analítica preparada em solvente usando o método UPLC.



De todas as substâncias analisadas nas curvas preparadas em solvente, apenas 3 foram excluídas do trabalho, representando 2% no método HPLC e 1,8% no método UPLC. Em relação à espiroxamina e ao triticonazol foi possível, com o aprimoramento da técnica UPLC, se obter resultados representativos para utilização em cálculos futuros.

No que se refere às 4 substâncias com resultados insatisfatórios para o HPLC, o problema foi resolvido no UPLC. Em relação às 7 substâncias insatisfatórias no UPLC, 2 (tiobencarbe e tolclófós-metílico) não foram estudadas no HPLC e as outras 5 obtiveram resultados satisfatórios no HPLC.

4.3.2 Avaliação das curvas analíticas na matriz soja

Os resultados da avaliação das curvas analíticas na matriz soja encontram-se na Tabela 24, para o método HPLC, e na Tabela 25, para o método UPLC. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

Tabela 24 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão			R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular						
		y =	b x ±	a					
1	3-Hidroxi-Carbofurano	y = 4,59E+03	x +	4,68E+02	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
2	Abamectina (s)	y = 1,67E+02	x +	1,74E+02	0,9900	0,9950	Homocedástica	Significativa	Não possui.
3	Acefato (s)	y = 5,44E+03	x -	8,90E+02	0,9961	0,9981	Homocedástica	Significativa	Não possui.
4	Acetamiprido (s)	y = 5,32E+03	x +	9,67E+01	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
5	Aldicarbe	y = 5,38E+02	x -	3,72E+02	0,9978	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.
6	Aldicarbe Sulfona	y = 1,44E+03	x +	1,49E+03	0,9964	0,9982	Homocedástica	Significativa	Não possui.
7	Aldicarbe Sulfóxido	y = 3,78E+03	x +	2,69E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
8	Ametrina	y = 1,85E+04	x -	1,28E+04	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.
10	Azaconazol	y = 2,73E+03	x +	2,34E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa	Não possui.
11	Azametifós	y = 2,30E+03	x +	1,07E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
12	Azinfós-Etílico	y = 6,70E+02	x +	5,51E+02	0,9751	0,9875	Homocedástica	Significativa	Possui.
13	Azinfós-Metílico	y = 2,04E+03	x +	5,07E+02	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
14	Azoxistrobina (s)	y = 9,00E+03	x +	2,43E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
17	Boscalida	y = 1,47E+03	x +	5,23E+02	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
18	Bromuconazol (s)	y = 2,41E+02	x -	6,86E+01	0,9964	0,9982	Homocedástica	Significativa	Não possui.
19	Bupirinato	y = 1,76E+03	x +	8,06E+02	0,9936	0,9968	Homocedástica	Significativa	Possui.
20	Buprofenzina (s)	y = 1,32E+04	x +	1,24E+04	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
21	Butocarboxim Sulfóxido	y = 1,69E+03	x +	2,68E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
22	Cadusafós	y = 4,99E+03	x -	1,26E+04	0,9828	0,9914	Homocedástica	Significativa	Não possui.
23	Carbaril	y = 6,96E+03	x +	1,26E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
24	Carbendazim (s)	y = 5,44E+03	x +	7,53E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
25	Carbofurano	y = 6,82E+03	x +	3,56E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
26	Carbossulfano (s)	y = 2,53E+03	x +	1,10E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
28	Ciazofamida	y = 1,94E+03	x -	6,51E+03	0,9795	0,9897	Homocedástica	Significativa	Não possui.
29	Cimoxanil	y = 5,34E+02	x +	1,97E+01	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.
30	Ciproconazol (s)	y = 2,28E+03	x +	6,78E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa	Não possui.
31	Ciprodinil	y = 3,66E+03	x -	6,36E+03	0,9892	0,9946	Homocedástica	Significativa	Possui.
32	Ciromazina	y = 1,69E+03	x +	1,58E+03	0,9965	0,9982	Homocedástica	Significativa	Não possui.
33	Clofentezina	y = 1,28E+03	x -	5,49E+03	0,9708	0,9853	Homocedástica	Significativa	Não possui.
34	Clorbromurom	y = 7,78E+02	x -	1,56E+02	0,9923	0,9961	Homocedástica	Significativa	Não possui.
35	Clorfenvinfós	y = 8,81E+01	x +	3,97E+01	0,9981	0,9990	Homocedástica	Significativa	Possui.
36	Clorpirifós (s)	y = 6,00E+02	x +	7,64E+02	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
37	Clotianidina (s)	y = 1,21E+03	x +	8,60E+02	0,9977	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.
38	Coumafós	y = 1,40E+03	x -	6,22E+03	0,9644	0,9820	Homocedástica	Significativa	Possui.
39	Cresoxim-Metílico (s)	y = 4,97E+02	x -	5,69E+02	0,9927	0,9963	Homocedástica	Significativa	Possui.
42	Demeton-S-Metílico	y = 5,66E+03	x +	8,24E+03	0,9958	0,9979	Homocedástica	Significativa	Não possui.
43	Desmedifam	y = 6,93E+03	x +	1,30E+04	0,9950	0,9975	Homocedástica	Significativa	Não possui.
44	Diazinona	y = 1,10E+04	x -	3,53E+04	0,9874	0,9937	Homocedástica	Significativa	Possui.
46	Diclorvós	y = 8,41E+01	x -	7,31E+01	0,9917	0,9959	Homocedástica	Significativa	Não possui.
49	Difenoconazol (s)	y = 4,40E+03	x -	1,63E+04	0,9656	0,9827	Homocedástica	Significativa	Possui.
50	Dimetoato	y = 8,02E+03	x +	3,49E+02	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
51	Dimetomorfe	y = 3,02E+03	x -	7,12E+02	0,9970	0,9985	Homocedástica	Significativa	Não possui.
53	Diniconazol	y = 2,46E+03	x +	4,99E+02	0,9944	0,9972	Homocedástica	Significativa	Não possui.
54	Dissulfotom	y = 6,08E+01	x +	2,72E+02	0,9736	0,9867	Homocedástica	Significativa	Não possui.
55	Diurum (s)	y = 3,93E+03	x +	2,29E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
58	Epoxiconazol (s)	y = 8,12E+02	x -	7,56E+00	0,9840	0,9920	Homocedástica	Significativa	Possui.
62	Etiofencarbe-Sulfona	y = 8,51E+03	x +	1,71E+04	0,9942	0,9971	Homocedástica	Significativa	Não possui.
63	Etiofencarbe-Sulfóxido	y = 1,13E+04	x +	8,13E+03	0,9991	0,9982	Homocedástica	Significativa	Não possui.
64	Etiona	y = 6,68E+03	x +	9,25E+03	0,9976	0,9988	Homocedástica	Significativa	Não possui.
65	Etiprole	y = 4,76E+02	x +	1,91E+02	0,9940	0,9970	Homocedástica	Significativa	Não possui.
66	Etirimol	y = 4,00E+03	x +	1,30E+04	0,9877	0,9938	Homocedástica	Significativa	Não possui.
68	Etoprofós	y = 5,00E+02	x +	3,81E+02	0,9961	0,9980	Homocedástica	Significativa	Possui.
69	Etrinifós	y = 8,23E+03	x -	2,35E+04	0,9798	0,9899	Homocedástica	Significativa	Possui.
70	Famoxadona	y = 2,21E+02	x +	3,78E+02	0,9547	0,9771	Homocedástica	Significativa	Possui.

Tabela 24 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	b x ± a					
71	Fenamidona	y = 2,20E+03	x + 4,48E+03	0,9918	0,9959	Homocedástica	Significativa	Não possui.
72	Fenamifós	y = 7,68E+03	x - 2,50E+04	0,9782	0,9890	Homocedástica	Significativa	Possui.
73	Fenarimol (s)	y = 2,56E+02	x - 8,27E+02	0,9929	0,9965	Homocedástica	Significativa	Não possui.
74	Fenzaquina	y = 1,23E+04	x + 1,07E+04	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
75	Fenbuconazol	y = 1,01E+03	x - 1,90E+03	0,9891	0,9946	Homocedástica	Significativa	Possui.
76	Fenhexamida	y = 1,91E+03	x - 1,49E+03	0,9941	0,9971	Homocedástica	Significativa	Não possui.
77	Fenoxicarbe	y = 1,86E+03	x + 3,98E+02	0,9985	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.
78	Fenpiroximato	y = 6,04E+03	x + 4,27E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
79	Fenpropimorfe	y = 1,67E+04	x - 2,67E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
80	Fentiona	y = 4,31E+02	x - 7,59E+02	0,9874	0,9937	Homocedástica	Significativa	Não possui.
81	Fentiona Sulfóxido	y = 2,28E+03	x + 5,66E+02	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Possui.
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	y = 5,15E+03	x - 1,27E+04	0,9866	0,9933	Homocedástica	Significativa	Possui.
84	Flufenacete	y = 9,52E+03	x - 1,27E+03	0,9951	0,9975	Homocedástica	Significativa	Não possui.
85	Fluquinconazol (s)	y = 6,11E+02	x - 9,14E+01	0,9932	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
86	Flusilazol	y = 3,46E+03	x + 3,14E+03	0,9927	0,9963	Homocedástica	Significativa	Não possui.
87	Flutriafol (s)	y = 1,81E+03	x + 4,31E+03	0,9906	0,9953	Homocedástica	Significativa	Não possui.
88	Fosalona	y = 4,05E+03	x - 7,37E+03	0,9887	0,9944	Homocedástica	Significativa	Possui.
89	Fosmete	y = 6,37E+03	x + 7,97E+03	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.
90	Fostiazato	y = 1,21E+04	x + 8,10E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
91	Furatiocarbe	y = 5,92E+03	x - 1,39E+04	0,9833	0,9916	Homocedástica	Significativa	Não possui.
94	Hexitiazoxi	y = 2,04E+03	x + 1,59E+03	0,9969	0,9984	Homocedástica	Significativa	Não possui.
95	Imazailil	y = 1,75E+03	x + 5,61E+03	0,9843	0,9921	Homocedástica	Significativa	Possui.
96	Imidacloprido (s)	y = 9,56E+02	x + 7,88E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
97	Indoxacarbe	y = 6,61E+02	x - 2,73E+03	0,9674	0,9835	Homocedástica	Significativa	Possui.
98	Iprovalicarbe	y = 7,39E+03	x + 6,15E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
99	Isoprotiolana	y = 7,52E+03	x + 1,83E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
100	Isoxaflutol	y = 2,17E+02	x + 3,63E+02	0,9828	0,9914	Homocedástica	Significativa	Não possui.
101	Isoxationa	y = 6,89E+03	x + 2,17E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
102	Linurom (s)	y = 1,44E+03	x - 3,35E+03	0,9909	0,9954	Homocedástica	Significativa	Possui.
103	Malationa	y = 9,19E+03	x - 4,23E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	Possui.
104	Mefenacete	y = 1,34E+04	x + 1,35E+03	0,9968	0,9984	Homocedástica	Significativa	Não possui.
105	Mefosfolam	y = 4,60E+03	x - 1,33E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	Possui.
107	Mepronil	y = 1,45E+04	x - 4,85E+04	0,9757	0,9878	Homocedástica	Significativa	Possui.
108	Metalaxil	y = 8,70E+03	x + 1,27E+03	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa	Não possui.
109	Metamidofós (s)	y = 2,97E+03	x - 1,85E+02	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
110	Metconazol (s)	y = 2,54E+03	x + 4,87E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa	Não possui.
111	Metidationa	y = 5,70E+03	x + 2,25E+04	0,9746	0,9872	Homocedástica	Significativa	Não possui.
112	Metiocarbe	y = 7,63E+03	x + 1,08E+04	0,9969	0,9985	Homocedástica	Significativa	Não possui.
113	Metiocarbe Sulfona	y = 3,46E+03	x + 1,17E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
114	Metiocarbe Sulfóxido	y = 8,81E+03	x - 4,41E+02	0,9923	0,9961	Homocedástica	Significativa	Não possui.
115	Metobromurom	y = 1,40E+03	x + 7,97E+01	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
116	Metomil (s)	y = 3,78E+03	x + 9,79E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
117	Metoxifenozida (s)	y = 7,98E+03	x + 3,91E+04	0,9646	0,9821	Homocedástica	Significativa	Não possui.
119	Mevinfós	y = 5,50E+03	x + 6,23E+02	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
120	Miclobutanil (s)	y = 1,92E+03	x - 5,51E+03	0,9746	0,9872	Homocedástica	Significativa	Não possui.
121	Monocrotofos	y = 6,28E+03	x + 1,20E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
125	Ometoato	y = 3,25E+03	x - 2,96E+03	0,9973	0,9986	Homocedástica	Significativa	Não possui.
126	Oxadixil	y = 1,21E+04	x - 1,99E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
128	Oxamil-Oxima	y = 2,62E+03	x + 4,88E+03	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.
130	Paclobutrazol	y = 3,84E+03	x - 1,42E+04	0,9805	0,9902	Homocedástica	Significativa	Possui.

Tabela 24 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	x ±					
131	Pencicuirom	y = 1,05E+04	x + 1,34E+04	0,9970	0,9985	Homocedástica	Significativa	Não possui.
133	Picoxistrobina (s)	y = 1,86E+03	x + 2,08E+03	0,9783	0,9891	Homocedástica	Significativa	Possui.
134	Pimetrozina	y = 7,91E+03	x + 7,47E+02	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
135	Butóxido de Piperonila	y = 2,17E+04	x + 4,26E+04	0,9948	0,9974	Homocedástica	Significativa	Não possui.
136	Piraclostrobina (s)	y = 6,08E+03	x - 2,13E+04	0,9731	0,9865	Homocedástica	Significativa	Possui.
137	Pirazofós	y = 3,61E+03	x - 6,39E+03	0,9830	0,9915	Homocedástica	Significativa	Não possui.
138	Piridabem	y = 3,87E+03	x + 1,86E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
139	Piridafentiona	y = 4,68E+03	x - 9,69E+03	0,9860	0,9930	Homocedástica	Significativa	Não possui.
140	Pirifenoxi	y = 2,78E+03	x - 3,44E+02	0,9905	0,9952	Homocedástica	Significativa	Possui.
141	Pirimetanil	y = 6,19E+03	x - 9,45E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
142	Pirimicarbe	y = 1,43E+04	x - 6,34E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Possui.
144	Pirimifós- Etilico	y = 1,31E+04	x + 1,77E+04	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
145	Pirimifós-Metilico	y = 7,46E+03	x - 6,85E+03	0,9973	0,9987	Homocedástica	Significativa	Não possui.
146	Piriproxifem (s)	y = 1,03E+04	x + 1,71E+04	0,9981	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.
147	Procloraz	y = 3,58E+03	x + 2,78E+02	0,9971	0,9986	Homocedástica	Significativa	Não possui.
148	Profenofós (s)	y = 2,24E+03	x + 1,08E+04	0,9690	0,9844	Homocedástica	Significativa	Não possui.
149	Propargito	y = 4,62E+03	x + 2,19E+03	0,9999	1,0000	Homocedástica	Significativa	Não possui.
150	Propiconazol (s)	y = 2,39E+03	x - 6,27E+02	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa	Possui.
151	Propizamida	y = 1,25E+03	x - 1,94E+03	0,9700	0,9849	Homocedástica	Significativa	Não possui.
152	Propoxur	y = 9,30E+03	x - 5,58E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.
154	Tebuconazol (s)	y = 2,41E+02	x - 2,84E+03	0,9643	0,9820	Homocedástica	Significativa	Possui.
155	Tebufenozida (s)	y = 1,76E+03	x + 9,17E+02	0,9874	0,9937	Homocedástica	Significativa	Não possui.
156	Tebufenpirade	y = 3,56E+03	x + 8,18E+03	0,9944	0,9972	Homocedástica	Significativa	Não possui.
157	Terbufós	y = 1,13E+03	x + 2,05E+03	0,9926	0,9963	Homocedástica	Significativa	Não possui.
158	Tetraconazol (s)	y = 2,96E+03	x + 1,34E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
159	Tiabendazol (s)	y = 6,10E+03	x + 4,29E+02	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
160	Tiacloprido (s)	y = 6,56E+03	x - 4,78E+03	0,9979	0,9989	Homocedástica	Significativa	Possui.
161	Tiametoxam (s)	y = 3,93E+03	x + 1,25E+03	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
163	Tiodicarbe (s)	y = 2,59E+03	x + 6,02E+03	0,9919	0,9959	Homocedástica	Significativa	Não possui.
164	Tiofanox-Sulfona	y = 2,56E+03	x + 1,66E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
170	Triazofós (s)	y = 1,36E+04	x - 2,87E+04	0,9904	0,9952	Homocedástica	Significativa	Possui.
172	Triclorfom	y = 1,92E+03	x - 1,01E+02	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
173	Trifloxistrobina (s)	y = 8,52E+03	x + 1,91E+04	0,9961	0,9981	Homocedástica	Significativa	Não possui.
174	Triflumizol	y = 7,54E+03	x - 1,13E+04	0,9934	0,9967	Homocedástica	Significativa	Não possui.
176	Vamidotiona	y = 1,28E+04	x + 1,92E+04	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
177	Zoxamida	y = 3,70E+03	x - 1,02E+04	0,9810	0,9905	Homocedástica	Significativa	Não possui.

Tabela 25 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão			R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular						
		y =	b x ±	a					
1	3-Hidroxi-Carbofurano	y = 3,43E+06	x +	1,27E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
2	Abamectina (s)	y = 2,37E+05	x +	5,95E+02	0,9889	0,9945	Homocedástica	Significativa	Não possui.
3	Acefato (s)	y = 8,42E+06	x +	8,63E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
4	Acetamiprido (s)	y = 7,22E+06	x +	4,34E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
5	Aldicarbe	y = 7,88E+05	x +	1,36E+03	0,9976	0,9988	Homocedástica	Significativa	Possui.
6	Aldicarbe Sulfona	y = 3,46E+06	x +	3,76E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
7	Aldicarbe Sulfoxido	y = 5,36E+06	x -	2,94E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
8	Ametrina	y = 2,08E+07	x -	1,20E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
9	Atrazina	y = 5,61E+06	x +	3,18E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
10	Azaconazol	y = 3,87E+06	x +	6,68E+02	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
11	Azametifós	y = 7,02E+06	x +	2,43E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
12	Azinfós-Etílico	y = 2,43E+06	x +	9,72E+02	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
13	Azinfós-Metílico	y = 3,12E+06	x +	3,51E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
14	Azoxistrobina (s)	y = 1,44E+07	x +	9,74E+03	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.
17	Boscalida	y = 2,00E+06	x +	9,13E+02	0,9965	0,9982	Homocedástica	Significativa	Não possui.
18	Bromuconazol (s)	y = 7,48E+05	x +	1,98E+03	0,9967	0,9984	Homocedástica	Significativa	Possui.
19	Bupirinato	y = 1,24E+05	x -	1,19E+03	0,9895	0,9947	Homocedástica	Significativa	Não possui.
20	Buprofenzina (s)	y = 1,49E+07	x +	1,22E+04	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
21	Butocarboxim Sulfoxido	y = 2,83E+06	x -	5,58E+02	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
22	Cadusafós	y = 8,99E+04	x +	6,67E+02	0,9886	0,9943	Homocedástica	Significativa	Não possui.
23	Carbaril	y = 7,78E+06	x +	5,54E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Possui.
24	Carbendazim (s)	y = 7,54E+06	x +	1,27E+04	0,9985	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
25	Carbofurano	y = 9,80E+06	x -	6,02E+02	0,9974	0,9987	Homocedástica	Significativa	Não possui.
26	Carbossulfano (s)	y = 2,42E+06	x +	8,97E+03	0,9927	0,9963	Homocedástica	Significativa	Não possui.
27	Carpropamida	y = 1,08E+06	x +	1,59E+04	0,9752	0,9875	Homocedástica	Significativa	Não possui.
28	Ciazofamida	y = 4,47E+06	x -	4,48E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
29	Cimoxanil	y = 3,21E+06	x +	2,16E+03	0,9985	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
30	Ciproconazol (s)	y = 2,52E+06	x +	3,62E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
31	Ciprodinil	y = 3,96E+06	x -	1,98E+04	0,9878	0,9939	Homocedástica	Significativa	Não possui.
32	Ciromazina	y = 2,34E+06	x +	8,70E+02	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
34	Clorbromurom	y = 1,90E+06	x +	1,38E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Possui.
36	Clorpirifós (s)	y = 1,64E+06	x +	5,65E+02	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
37	Clotianidina (s)	y = 1,05E+06	x +	1,28E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
41	Deltametrina (s)	y = 4,64E+05	x -	4,38E+02	0,9940	0,9970	Homocedástica	Significativa	Não possui.
42	Demeton-S-Metílico	y = 4,29E+06	x +	3,20E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
43	Desmedifam	y = 1,01E+07	x +	8,80E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
44	Diazinona	y = 2,84E+06	x -	1,11E+04	0,9812	0,9905	Homocedástica	Significativa	Não possui.
45	Diclofluanida	y = 1,74E+06	x +	2,56E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
46	Diclorvós	y = 1,22E+06	x +	9,85E+03	0,9949	0,9974	Homocedástica	Significativa	Possui.
47	Dicrotofós	y = 9,18E+06	x +	4,51E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
48	Dietofencarbe	y = 7,95E+06	x +	9,08E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
49	Difenoconazol (s)	y = 3,41E+06	x -	4,38E+03	0,9893	0,9946	Homocedástica	Significativa	Não possui.
50	Dimetoato	y = 8,63E+06	x +	1,31E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
51	Dimetomorfe	y = 4,52E+06	x -	4,96E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
52	Dimoxistrobina	y = 1,17E+06	x -	6,92E+03	0,9735	0,9867	Homocedástica	Significativa	Não possui.
55	Diurum (s)	y = 4,91E+06	x +	6,38E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
56	Dodemorfe	y = 2,70E+07	x +	1,47E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
58	Epoxiconazol (s)	y = 3,33E+06	x -	1,23E+04	0,9761	0,9880	Homocedástica	Significativa	Não possui.
59	Espinosade A (s)								
60	Espinosade D (s)	y = 2,50E+07	x -	3,51E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.

Tabela 25 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	b x ± a					
61	Espiroxamina	y = 5,79E+06	x + 7,28E+04	0,9946	0,9973	Homocedástica	Significativa	Possui.
62	Etiofencarbe-Sulfona	y = 1,38E+07	x + 1,67E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	y = 8,82E+07	x + 7,37E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
64	Etiona	y = 7,54E+06	x + 7,38E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Possui.
65	Etiprole	y = 9,22E+05	x - 7,55E+01	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
66	Etirimol	y = 8,35E+06	x + 1,30E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
67	Etofoproxi (s)	y = 5,11E+06	x + 5,22E+03	0,9912	0,9956	Homocedástica	Significativa	Não possui.
68	Etoprofós	y = 6,38E+06	x - 2,10E+04	0,9736	0,9867	Homocedástica	Significativa	Não possui.
69	Etrinós	y = 1,50E+06	x + 6,53E+03	0,9777	0,9888	Homocedástica	Significativa	Não possui.
71	Fenamidona	y = 3,02E+06	x - 2,52E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
73	Fenarimol (s)	y = 3,48E+05	x - 9,04E+02	0,9917	0,9958	Homocedástica	Significativa	Não possui.
74	Fenazaquina	y = 1,28E+07	x - 4,69E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
76	Fenhexamida	y = 2,09E+06	x - 1,80E+03	0,9980	0,9990	Homocedástica	Significativa	Não possui.
77	Fenoxicarbe	y = 1,72E+05	x - 4,11E+02	0,9862	0,9931	Homocedástica	Significativa	Não possui.
78	Fenpiroximato	y = 6,11E+06	x - 2,33E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
79	Fenpropimorfe	y = 1,99E+07	x - 1,26E+05	0,9881	0,9941	Homocedástica	Significativa	Não possui.
80	Fentiona	y = 5,85E+04	x + 6,09E+02	0,9781	0,9890	Homocedástica	Significativa	Não possui.
82	Fentoato	y = 1,81E+06	x - 4,40E+03	0,9623	0,9810	Homocedástica	Significativa	Não possui.
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	y = 7,55E+06	x + 1,09E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.
84	Flufenacete	y = 8,60E+06	x + 1,89E+04	0,9965	0,9983	Homocedástica	Significativa	Não possui.
85	Fluquinconazol (s)	y = 1,05E+06	x - 1,88E+02	0,9923	0,9961	Homocedástica	Significativa	Não possui.
86	Flusilazol	y = 1,67E+06	x + 5,40E+03	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.
87	Flutriafol (s)	y = 2,34E+06	x - 7,68E+02	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
88	Fosalona	y = 1,84E+05	x - 1,69E+03	0,9786	0,9893	Homocedástica	Significativa	Não possui.
89	Fosmete	y = 8,37E+06	x - 5,75E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
91	Furatiocarbe	y = 8,24E+06	x + 5,87E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
92	Halofenozideo	y = 2,87E+06	x + 5,61E+03	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.
94	Hexitiazoxi	y = 2,48E+06	x - 1,95E+03	0,9920	0,9960	Homocedástica	Significativa	Não possui.
95	Imazalil	y = 2,93E+05	x + 1,96E+03	0,9823	0,9911	Homocedástica	Significativa	Possui.
96	Imidacloprido (s)	y = 9,27E+05	x + 1,85E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
97	Indoxacarbe	y = 6,71E+05	x + 1,65E+02	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
98	lprovalicarbe	y = 1,12E+07	x + 2,29E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.
99	Isoprotiolana	y = 1,03E+07	x + 7,02E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
100	Isoxaflutol	y = 8,66E+05	x - 1,76E+02	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
101	Isoxationa	y = 2,16E+05	x - 7,04E+02	0,9811	0,9905	Homocedástica	Significativa	Não possui.
102	Linurom (s)	y = 2,72E+06	x + 2,63E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Possui.
103	Malationa	y = 1,14E+07	x + 2,63E+04	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
104	Mefenacete	y = 1,43E+07	x + 2,66E+04	0,9978	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.
105	Mefosfolam	y = 4,33E+06	x + 6,12E+03	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
106	Mepanipirim	y = 5,42E+06	x + 4,20E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
107	Mepronil	y = 1,72E+07	x + 2,21E+04	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Possui.
108	Metalaxil	y = 9,28E+06	x + 1,51E+04	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.
109	Metamidofós (s)	y = 4,89E+06	x + 4,26E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
110	Metconazol (s)	y = 4,65E+05	x + 4,10E+03	0,9846	0,9923	Homocedástica	Significativa	Não possui.
111	Metidationa	y = 8,33E+06	x + 7,15E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
112	Metiocarbe	y = 1,39E+07	x + 1,76E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
114	Metiocarbe Sulfóxido	y = 1,11E+07	x + 6,01E+04	0,9927	0,9964	Homocedástica	Significativa	Possui.
115	Metobromurom	y = 2,42E+06	x + 2,43E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
116	Metomil (s)	y = 4,44E+06	x + 1,61E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
117	Metoxifenoxida (s)	y = 8,80E+06	x + 1,06E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Possui.
118	Metoxurom	y = 7,39E+06	x + 7,42E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
119	Mevinfós	y = 5,79E+06	x + 6,02E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
120	Miclobutanil (s)	y = 2,34E+06	x + 1,34E+03	0,9961	0,9980	Homocedástica	Significativa	Não possui.

Tabela 25 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz soja usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	b x ± a					
121	Monocrotofos	y = 6,90E+06	x + 1,30E+04	0,9911	0,9955	Homocedástica	Significativa	Não possui.
122	Monolinurom	y = 3,20E+06	x - 5,75E+02	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
123	Nitempiram	y = 8,87E+05	x + 1,57E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.
124	Nuarimol	y = 6,12E+05	x - 7,12E+02	0,9974	0,9987	Homocedástica	Significativa	Não possui.
125	Ometoato	y = 3,99E+06	x - 1,75E+03	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
126	Oxadixil	y = 1,07E+07	x + 6,27E+03	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
127	Oxamil	y = 3,37E+06	x + 2,98E+03	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.
128	Oxamil-Oxima	y = 2,78E+06	x + 2,68E+03	0,9969	0,9984	Homocedástica	Significativa	Não possui.
129	Oxicarboxina	y = 6,96E+06	x + 6,01E+02	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
130	Paclobutrazol	y = 4,18E+06	x + 4,21E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
131	Pencicurorom	y = 4,13E+05	x + 1,78E+02	0,9713	0,9856	Homocedástica	Significativa	Não possui.
132	Penconazol	y = 6,41E+04	x + 2,90E+01	0,9820	0,9909	Homocedástica	Significativa	Não possui.
133	Picoxistrobina (s)	y = 3,17E+05	x + 4,17E+03	0,9782	0,9890	Homocedástica	Significativa	Possui.
134	Pimetrozina	y = 1,37E+06	x + 7,97E+01	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
135	Butóxido de Piperonila	y = 2,16E+07	x + 1,43E+04	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
136	Piraclostrobina (s)	y = 5,05E+05	x + 3,12E+03	0,9661	0,9829	Homocedástica	Significativa	Não possui.
137	Pirazofós	y = 6,75E+04	x - 1,59E+02	0,9743	0,9871	Homocedástica	Significativa	Não possui.
139	Piridafentiona	y = 7,07E+06	x + 8,12E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
140	Pirifenoxi	y = 1,76E+07	x + 6,51E+04	0,9970	0,9985	Homocedástica	Significativa	Possui.
142	Pirimicarbe	y = 1,47E+07	x - 1,21E+04	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
143	Pirimicarbe Desmetil	y = 1,04E+07	x + 4,76E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
145	Pirimifós-Metílico	y = 3,89E+05	x + 2,53E+03	0,9843	0,9921	Homocedástica	Significativa	Não possui.
146	Piriproxifem (s)	y = 1,58E+07	x + 1,40E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
147	Procloraz	y = 2,48E+06	x - 1,13E+04	0,9623	0,9810	Homocedástica	Significativa	Não possui.
148	Profenofós (s)	y = 4,75E+06	x - 5,69E+02	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
149	Propargito	y = 5,31E+06	x + 9,97E+03	0,9968	0,9984	Homocedástica	Significativa	Não possui.
150	Propiconazol (s)	y = 6,39E+05	x + 1,91E+03	0,9907	0,9954	Homocedástica	Significativa	Não possui.
151	Propizamida	y = 3,40E+06	x - 3,07E+02	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
152	Propoxur	y = 3,41E+06	x - 2,34E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
153	Quinalfós	y = 2,57E+05	x - 4,37E+03	0,9690	0,9844	Homocedástica	Significativa	Não possui.
154	Tebuconazol (s)	y = 8,75E+05	x - 1,75E+04	0,9833	0,9916	Homocedástica	Significativa	Não possui.
155	Tebufenozida (s)	y = 7,69E+05	x - 1,10E+04	0,9765	0,9882	Homocedástica	Significativa	Não possui.
156	Tebufenpirade	y = 2,62E+06	x - 5,00E+02	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
157	Terbufós	y = 2,62E+06	x + 8,22E+02	0,9947	0,9973	Homocedástica	Significativa	Não possui.
158	Tetraconazol (s)	y = 1,98E+06	x + 1,86E+04	0,9792	0,9895	Homocedástica	Significativa	Não possui.
159	Tiabendazol (s)	y = 1,18E+07	x + 1,50E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
160	Tiacloprido (s)	y = 1,23E+07	x - 3,27E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
161	Tiametoxam (s)	y = 4,17E+06	x + 4,09E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
162	Tiobencarbe	y = 2,83E+05	x - 4,70E+03	0,9773	0,9886	Homocedástica	Significativa	Não possui.
163	Tiodicarbe (s)	y = 2,03E+06	x + 6,77E+03	0,9941	0,9971	Homocedástica	Significativa	Não possui.
164	Tiofanox-Sulfona	y = 2,60E+06	x + 5,64E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
165	Tiofanox-Sulfóxido	y = 4,36E+06	x + 9,94E+02	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
168	Triadimefom	y = 2,19E+06	x + 1,05E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
169	Triadimenol	y = 8,19E+05	x - 1,97E+03	0,9961	0,9980	Homocedástica	Significativa	Não possui.
170	Triazofós (s)	y = 2,12E+07	x + 4,29E+03	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
171	Triciclazol	y = 1,02E+07	x - 2,69E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
172	Triclorfom	y = 2,30E+06	x + 1,28E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
173	Trifloxistrobina (s)	y = 1,27E+07	x + 8,83E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
174	Triflumizol	y = 1,04E+07	x + 2,34E+02	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
175	Triticonazol	y = 1,58E+06	x - 6,85E+02	0,9979	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.
176	Vamidotiona	y = 1,42E+07	x - 6,54E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
177	Zoxamida	y = 9,64E+05	x + 2,22E+03	0,9951	0,9975	Homocedástica	Significativa	Não possui.

Nas condições analíticas usadas no método HPLC, as substâncias bitertanol, dazomete, EPN, espiroxamina e triticonazol não apresentaram resposta nas condições operacionais utilizadas, conforme descrito na Tabela 20. Das 144 substâncias restantes, 4 (benalaxil, dodemorfe, espinosade e quinalfós) apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com os critérios estabelecidos.

Das 170 substâncias estudadas usando o método UPLC, 3 (bitertanol, dazomete e EPN) foram excluídas do trabalho por falta de resposta nas condições operacionais utilizadas, conforme descrito na Tabela 21. Das 167 substâncias, 13 apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com os critérios estabelecidos (benalaxil, clofentezina, clorfenvinfós, coumafós, cresoxim-metílico, diniconazol, dissulfotom, famoxadona, fenamifós, fenbuconazol, hexaconazol, tolifluanida, tolclorfós-metílico).

O comportamento das substâncias tanto nas curvas preparadas em solvente quanto preparadas na matriz soja foi o mesmo para o HPLC. Em relação ao UPLC, 7 substâncias (bitertanol, dazomete, EPN, clofentezina, clorfenvinfós, diniconazol e Tolclorfós-Metílico) apresentaram o mesmo comportamento insatisfatório nas curvas preparadas em solvente e nas curvas preparadas com a matriz soja. Outras 8 substâncias (coumafós, cresoxim-metílico, dissulfotom, famoxadona, fenamifós, fenbuconazol, hexaconazol e tolifluanida) apenas tiveram resultados insatisfatórios na presença da matriz soja. No entanto, para 3 substâncias (carbossilano, tebuconazol e tiobencarbe) a influência da matriz foi positiva na avaliação das curvas.

4.3.3 Avaliação das curvas analíticas na matriz extrato solúvel de soja

Os resultados da avaliação das curvas analíticas na matriz extrato solúvel de soja encontram-se na Tabela 26, para o método HPLC, e na Tabela 27, para o método UPLC. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

Tabela 26 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	x ±					
1	3-Hidroxi-Carbofurano	y = 3,93E+03	x + 8,66E+03	0,9894	0,9947	Homocedástica	Significativa	Não possui.
2	Abamectina (s)	y = 1,75E+02	x + 4,51E+02	0,9843	0,9921	Homocedástica	Significativa	Não possui.
3	Acefato (s)	y = 6,25E+03	x + 8,33E+03	0,9931	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
4	Acetamiprido (s)	y = 4,32E+03	x + 1,20E+04	0,9863	0,9931	Homocedástica	Significativa	Não possui.
5	Aldicarbe	y = 5,60E+02	x + 3,99E+02	0,9889	0,9944	Homocedástica	Significativa	Não possui.
6	Aldicarbe Sulfona	y = 1,38E+03	x + 2,96E+03	0,9906	0,9953	Homocedástica	Significativa	Não possui.
7	Aldicarbe Sulfóxido	y = 3,81E+03	x + 7,10E+03	0,9928	0,9964	Homocedástica	Significativa	Não possui.
8	Ametrina	y = 1,31E+04	x + 3,68E+04	0,9902	0,9951	Homocedástica	Significativa	Não possui.
10	Azaconazol	y = 2,37E+03	x + 6,29E+03	0,9824	0,9912	Homocedástica	Significativa	Não possui.
11	Azametifós	y = 2,01E+03	x + 2,98E+03	0,9927	0,9854	Homocedástica	Significativa	Não possui.
12	Azinfós-Etílico	y = 8,00E+02	x + 3,21E+02	0,9847	0,9923	Homocedástica	Significativa	Não possui.
13	Azinfós-Metílico	y = 1,80E+03	x + 3,61E+03	0,9902	0,9951	Homocedástica	Significativa	Não possui.
14	Azoxistrobina (s)	y = 6,97E+03	x + 2,13E+04	0,9862	0,9931	Homocedástica	Significativa	Não possui.
17	Boscalida	y = 1,19E+03	x + 3,49E+03	0,9850	0,9925	Homocedástica	Significativa	Não possui.
18	Bromuconazol (s)	y = 2,07E+02	x + 4,47E+02	0,9811	0,9905	Homocedástica	Significativa	Não possui.
19	Bupirinato	y = 1,81E+03	x + 1,06E+03	0,9939	0,9970	Homocedástica	Significativa	Não possui.
20	Buprofenzina (s)	y = 1,15E+04	x + 3,09E+04	0,9882	0,9941	Homocedástica	Significativa	Não possui.
21	Butocarboxim Sulfóxido	y = 1,67E+03	x + 2,51E+03	0,9937	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.
22	Cadusafós	y = 2,98E+03	x + 1,14E+04	0,9827	0,9913	Homocedástica	Significativa	Possui.
23	Carbaril	y = 6,00E+03	x + 1,21E+04	0,9902	0,9951	Homocedástica	Significativa	Não possui.
24	Carbendazim (s)	y = 4,84E+03	x + 1,25E+04	0,9885	0,9942	Homocedástica	Significativa	Não possui.
25	Carbofurano	y = 5,82E+03	x + 1,31E+04	0,9880	0,9940	Homocedástica	Significativa	Não possui.
26	Carbossulfano (s)	y = 2,46E+03	x + 3,60E+03	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.
28	Ciazofamida	y = 1,40E+03	x + 1,06E+03	0,9823	0,9911	Homocedástica	Significativa	Não possui.
29	Cimoxanil	y = 4,48E+02	x + 5,78E+01	0,9850	0,9925	Homocedástica	Significativa	Não possui.
30	Ciproconazol (s)	y = 1,94E+03	x + 4,66E+03	0,9804	0,9902	Homocedástica	Significativa	Não possui.
31	Ciprodinil	y = 2,60E+03	x + 7,79E+03	0,9859	0,9929	Homocedástica	Significativa	Não possui.
32	Ciromazina	y = 1,85E+03	x + 2,41E+03	0,9899	0,9949	Homocedástica	Significativa	Não possui.
33	Clofentezina	y = 7,35E+02	x + 2,92E+02	0,9836	0,9918	Homocedástica	Significativa	Não possui.
34	Clorbromurom	y = 6,93E+02	x + 1,09E+03	0,9821	0,9910	Homocedástica	Significativa	Não possui.
35	Clorfenvinfós	y = 7,79E+01	x + 3,77E+02	0,9934	0,9967	Homocedástica	Significativa	Não possui.
36	Clorpirifós (s)	y = 6,78E+02	x + 4,54E+02	0,9859	0,9929	Homocedástica	Significativa	Não possui.
37	Clotianidina (s)	y = 1,01E+03	x + 2,52E+03	0,9880	0,9940	Homocedástica	Significativa	Não possui.
38	Coumafós	y = 1,14E+03	x - 5,92E+02	0,9947	0,9974	Homocedástica	Significativa	Não possui.
39	Cresoxim-Metílico (s)	y = 4,28E+02	x + 6,28E+02	0,9842	0,9921	Homocedástica	Significativa	Não possui.
42	Demeton-S-Metílico	y = 5,63E+03	x + 1,06E+04	0,9841	0,9920	Homocedástica	Significativa	Não possui.
43	Desmedifam	y = 6,89E+03	x + 1,32E+04	0,9903	0,9951	Homocedástica	Significativa	Não possui.
44	Diazinona	y = 9,12E+03	x + 1,33E+03	0,9879	0,9939	Homocedástica	Significativa	Não possui.
46	Diclorvós	y = 6,79E+01	x + 8,48E+01	0,9740	0,9869	Homocedástica	Significativa	Não possui.
49	Difenoconazol (s)	y = 2,42E+03	x + 5,17E+03	0,9930	0,9965	Homocedástica	Significativa	Não possui.
50	Dimetoato	y = 6,42E+03	x + 1,75E+04	0,9870	0,9935	Homocedástica	Significativa	Não possui.
51	Dimetomorfe	y = 2,47E+03	x + 4,54E+03	0,9934	0,9967	Homocedástica	Significativa	Não possui.
53	Diniconazol	y = 3,28E+03	x - 3,92E+03	0,9875	0,9937	Homocedástica	Significativa	Não possui.
55	Diurum (s)	y = 3,21E+03	x + 8,84E+03	0,9966	0,9983	Homocedástica	Significativa	Não possui.
58	Epoxiconazol (s)	y = 7,40E+02	x + 3,01E+02	0,9937	0,9968	Homocedástica	Significativa	Não possui.
62	Etiofencarbe-Sulfona	y = 9,12E+03	x + 1,66E+04	0,9903	0,9951	Homocedástica	Significativa	Não possui.
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	y = 1,06E+04	x + 1,92E+04	0,9870	0,9935	Homocedástica	Significativa	Não possui.
64	Etiona	y = 6,58E+03	x + 1,63E+04	0,9861	0,9930	Homocedástica	Significativa	Não possui.
65	Etiprole	y = 4,14E+02	x + 8,11E+02	0,9833	0,9916	Homocedástica	Significativa	Não possui.
66	Etirimol	y = 3,94E+03	x + 1,61E+04	0,9931	0,9966	Homocedástica	Significativa	Possui.
68	Etoprofós	y = 5,30E+02	x + 6,11E+01	0,9863	0,9931	Homocedástica	Significativa	Não possui.
69	Etrinifós	y = 8,24E+03	x - 7,87E+03	0,9883	0,9941	Homocedástica	Significativa	Não possui.
70	Famoxadona	y = 2,68E+02	x - 8,75E+01	0,9839	0,9919	Homocedástica	Significativa	Não possui.

Tabela 26 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	x ±					
71	Fenamidona	y = 2,27E+03	x + 3,29E+03	0,9933	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
72	Fenamifós	y = 4,25E+03	x + 1,21E+04	0,9913	0,9956	Homocedástica	Significativa	Não possui.
73	Fenarimol (s)	y = 2,14E+02	x + 8,91E+02	0,9900	0,9950	Homocedástica	Significativa	Não possui.
74	Fenazaquina	y = 1,29E+04	x + 2,58E+04	0,9929	0,9965	Homocedástica	Significativa	Não possui.
75	Fenbuconazol	y = 8,03E+02	x + 4,52E+02	0,9972	0,9986	Homocedástica	Significativa	Não possui.
76	Fenhexamida	y = 1,88E+03	x + 1,22E+03	0,9828	0,9914	Homocedástica	Significativa	Não possui.
77	Fenoxicarbe	y = 1,53E+03	x + 3,90E+03	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	Possui.
78	Fenpiroximato	y = 5,61E+03	x + 1,42E+04	0,9850	0,9925	Homocedástica	Significativa	Não possui.
79	Fenpropimorfe	y = 1,46E+04	x + 2,93E+04	0,9888	0,9944	Homocedástica	Significativa	Não possui.
81	Fentiona Sulfóxido	y = 2,07E+03	x + 3,14E+03	0,9931	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	y = 3,34E+03	x + 8,84E+03	0,9867	0,9933	Homocedástica	Significativa	Não possui.
84	Flufenacete	y = 7,83E+03	x + 2,63E+04	0,9825	0,9912	Homocedástica	Significativa	Não possui.
85	Fluquinconazol (s)	y = 4,76E+02	x + 1,50E+03	0,9709	0,9854	Homocedástica	Significativa	Não possui.
86	Flusilazol	y = 2,60E+03	x + 4,37E+03	0,9616	0,9806	Homocedástica	Significativa	Não possui.
87	Flutriafol (s)	y = 1,90E+03	x + 3,43E+03	0,9919	0,9959	Homocedástica	Significativa	Não possui.
88	Fosalona	y = 2,57E+03	x + 8,47E+03	0,9913	0,9956	Homocedástica	Significativa	Não possui.
89	Fosmete	y = 6,06E+03	x + 1,41E+04	0,9885	0,9943	Homocedástica	Significativa	Não possui.
90	Fostiazato	y = 1,05E+04	x + 2,09E+04	0,9934	0,9967	Homocedástica	Significativa	Não possui.
91	Furatiocarbe	y = 3,86E+03	x + 9,09E+03	0,9905	0,9953	Homocedástica	Significativa	Não possui.
94	Hexitiazoxi	y = 2,72E+03	x - 9,40E+02	0,9914	0,9957	Homocedástica	Significativa	Não possui.
95	Imazail	y = 1,98E+03	x + 2,25E+03	0,9974	0,9987	Homocedástica	Significativa	Não possui.
96	Imidacloprido (s)	y = 8,49E+02	x + 1,87E+03	0,9848	0,9924	Homocedástica	Significativa	Não possui.
97	Indoxacarbe	y = 3,87E+02	x + 1,14E+03	0,9896	0,9948	Homocedástica	Significativa	Não possui.
98	lprovalicarbe	y = 6,96E+03	x + 1,48E+04	0,9848	0,9924	Homocedástica	Significativa	Não possui.
99	Isoprotiolana	y = 6,19E+03	x + 1,61E+04	0,9842	0,9920	Homocedástica	Significativa	Não possui.
100	Isoxaflutol	y = 2,42E+02	x + 1,96E+02	0,9720	0,9859	Homocedástica	Significativa	Não possui.
101	Isoxationa	y = 6,00E+03	x + 1,25E+04	0,9897	0,9949	Homocedástica	Significativa	Não possui.
102	Linurom (s)	y = 8,92E+02	x + 2,63E+03	0,9756	0,9877	Homocedástica	Significativa	Não possui.
103	Malationa	y = 7,13E+03	x + 1,48E+04	0,9910	0,9955	Homocedástica	Significativa	Não possui.
104	Mefenacete	y = 1,15E+04	x + 2,78E+04	0,9900	0,9950	Homocedástica	Significativa	Não possui.
105	Mefosfolam	y = 4,01E+03	x + 6,99E+03	0,9855	0,9927	Homocedástica	Significativa	Não possui.
107	Mepronil	y = 8,57E+03	x + 2,09E+04	0,9898	0,9949	Homocedástica	Significativa	Não possui.
108	Metalaxil	y = 7,48E+03	x + 1,31E+04	0,9880	0,9940	Homocedástica	Significativa	Não possui.
109	Metamidofós (s)	y = 3,74E+03	x + 6,76E+03	0,9949	0,9974	Homocedástica	Significativa	Não possui.
110	Metconazol (s)	y = 2,40E+03	x + 6,20E+03	0,9913	0,9956	Homocedástica	Significativa	Não possui.
111	Metidationa	y = 6,37E+03	x + 1,42E+04	0,9914	0,9957	Homocedástica	Significativa	Não possui.
112	Metiocarbe	y = 6,90E+03	x + 1,87E+04	0,9900	0,9950	Homocedástica	Significativa	Não possui.
113	Metiocarbe Sulfona	y = 3,06E+03	x + 6,91E+03	0,9797	0,9898	Homocedástica	Significativa	Não possui.
114	Metiocarbe Sulfóxido	y = 5,55E+03	x + 2,63E+04	0,9851	0,9925	Homocedástica	Significativa	Não possui.
115	Metobromurom	y = 1,36E+03	x + 1,89E+03	0,9881	0,9940	Homocedástica	Significativa	Não possui.
116	Metomil (s)	y = 3,49E+03	x + 6,82E+03	0,9899	0,9950	Homocedástica	Significativa	Não possui.
117	Metoxifenoazida (s)	y = 1,03E+04	x + 2,10E+04	0,9870	0,9935	Homocedástica	Significativa	Não possui.
119	Mevinfós	y = 4,58E+03	x + 9,87E+03	0,9915	0,9957	Homocedástica	Significativa	Não possui.
120	Miclobutanil (s)	y = 1,61E+03	x + 9,07E+02	0,9888	0,9944	Homocedástica	Significativa	Não possui.
121	Monocrotofos	y = 5,58E+03	x + 1,35E+04	0,9857	0,9928	Homocedástica	Significativa	Não possui.
125	Ometoato	y = 3,00E+03	x + 4,81E+03	0,9939	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.
126	Oxadixil	y = 1,00E+04	x + 2,01E+04	0,9883	0,9941	Homocedástica	Significativa	Não possui.
128	Oxamil-Oxima	y = 3,09E+03	x + 5,80E+03	0,9906	0,9953	Homocedástica	Significativa	Não possui.
130	Paclobutrazol	y = 2,37E+03	x + 3,27E+03	0,9961	0,9981	Homocedástica	Significativa	Não possui.

Tabela 26 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método HPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y =	b x ± a					
131	Pencicuirom	y = 9,36E+03	x + 2,05E+04	0,9908	0,9954	Homocedástica	Significativa	Não possui.
133	Picoxistrobina (s)	y = 1,48E+03	x + 3,31E+03	0,9876	0,9938	Homocedástica	Significativa	Não possui.
134	Pimetrozina	y = 6,62E+03	x + 2,02E+04	0,9838	0,9919	Homocedástica	Significativa	Não possui.
135	Butóxido de Piperonila	y = 2,08E+04	x + 5,62E+04	0,9884	0,9942	Homocedástica	Significativa	Não possui.
136	Piraclostrobina (s)	y = 4,72E+03	x - 3,80E+02	0,9963	0,9981	Homocedástica	Significativa	Não possui.
137	Pirazofós	y = 3,68E+03	x - 2,43E+03	0,9964	0,9982	Homocedástica	Significativa	Não possui.
138	Piridabem	y = 3,78E+03	x + 5,81E+03	0,9931	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
139	Piridafentona	y = 3,91E+03	x + 8,33E+03	0,9858	0,9929	Homocedástica	Significativa	Não possui.
141	Pirimetanil	y = 4,82E+03	x + 6,10E+03	0,9910	0,9955	Homocedástica	Significativa	Possui.
142	Pirimicarbe	y = 1,16E+04	x + 2,32E+04	0,9932	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
144	Pirimifós- Etilico	y = 1,50E+04	x + 1,98E+04	0,9912	0,9956	Homocedástica	Significativa	Não possui.
145	Pirimifós-Metilico	y = 5,68E+03	x + 5,39E+03	0,9911	0,9955	Homocedástica	Significativa	Não possui.
146	Piriproxifem (s)	y = 1,14E+04	x + 1,78E+04	0,9936	0,9968	Homocedástica	Significativa	Não possui.
147	Procloraz	y = 2,85E+03	x + 2,41E+03	0,9823	0,9911	Homocedástica	Significativa	Não possui.
148	Profenofós (s)	y = 2,71E+03	x + 5,24E+03	0,9889	0,9945	Homocedástica	Significativa	Não possui.
149	Propargito	y = 4,18E+03	x + 8,46E+03	0,9888	0,9944	Homocedástica	Significativa	Não possui.
150	Propiconazol (s)	y = 1,91E+03	x + 5,76E+03	0,9872	0,9936	Homocedástica	Significativa	Não possui.
151	Propizamida	y = 1,05E+03	x + 1,41E+03	0,9792	0,9896	Homocedástica	Significativa	Não possui.
152	Propoxur	y = 7,34E+03	x + 1,48E+04	0,9894	0,9947	Homocedástica	Significativa	Não possui.
154	Tebuconazol (s)	y = 7,35E+01	x + 8,88E+01	0,9858	0,9929	Homocedástica	Significativa	Não possui.
155	Tebufenozida (s)	y = 1,42E+03	x + 3,82E+03	0,9923	0,9961	Homocedástica	Significativa	Não possui.
156	Tebufenpirade	y = 3,90E+03	x + 7,35E+03	0,9936	0,9968	Homocedástica	Significativa	Não possui.
157	Terbufós	y = 1,02E+03	x + 2,79E+03	0,9866	0,9933	Homocedástica	Significativa	Não possui.
158	Tetraconazol (s)	y = 2,34E+03	x + 3,65E+03	0,9839	0,9919	Homocedástica	Significativa	Não possui.
159	Tiabendazol (s)	y = 5,05E+03	x + 8,21E+03	0,9845	0,9922	Homocedástica	Significativa	Não possui.
160	Tiacloprido (s)	y = 5,65E+03	x + 8,69E+03	0,9902	0,9951	Homocedástica	Significativa	Não possui.
161	Tiametoxam (s)	y = 3,55E+03	x + 4,80E+03	0,9879	0,9939	Homocedástica	Significativa	Não possui.
163	Tiodicarbe (s)	y = 2,91E+03	x + 4,48E+03	0,9929	0,9965	Homocedástica	Significativa	Não possui.
164	Tiofanox-Sulfona	y = 2,27E+03	x + 3,83E+03	0,9920	0,9960	Homocedástica	Significativa	Não possui.
170	Triazofós (s)	y = 8,67E+03	x + 2,59E+04	0,9931	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.
172	Triclorfom	y = 1,73E+03	x + 3,69E+03	0,9900	0,9950	Homocedástica	Significativa	Não possui.
173	Trifloxistrobina (s)	y = 8,53E+03	x + 1,44E+04	0,9852	0,9926	Homocedástica	Significativa	Não possui.
174	Triflumizol	y = 8,20E+03	x - 9,94E+03	0,9784	0,9892	Homocedástica	Significativa	Não possui.
176	Vamidotiona	y = 1,23E+04	x + 4,87E+04	0,9866	0,9933	Homocedástica	Significativa	Não possui.
177	Zoxamida	y = 2,01E+03	x + 5,14E+03	0,9945	0,9972	Homocedástica	Significativa	Possui.

Tabela 27 Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz	
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular						
		y = b x ± a							
1	3-Hidroxi-Carbofurano	y = 3,43E+06	x + 8,08E+02	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
2	Abamectina (s)	y = 1,78E+05	x + 1,67E+03	0,9728	0,9863	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
3	Acefato (s)	y = 8,34E+06	x + 1,16E+04	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
4	Acetamiprido (s)	y = 7,16E+06	x + 6,95E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
5	Aldicarbe	y = 8,13E+05	x + 1,51E+02	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.	
6	Aldicarbe Sulfona	y = 3,30E+06	x + 7,49E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
7	Aldicarbe Sulfóxido	y = 5,38E+06	x + 8,75E+02	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
8	Ametrina	y = 1,88E+07	x + 5,64E+04	0,9969	0,9984	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
9	Atrazina	y = 5,42E+06	x + 1,05E+04	0,9979	0,9990	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
10	Azaconazol	y = 4,45E+06	x + 8,75E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
11	Azametifós	y = 6,93E+06	x + 7,93E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
12	Azinfós-Etílico	y = 2,45E+06	x + 2,33E+02	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
13	Azinfós-Metílico	y = 3,26E+06	x + 3,60E+03	0,9984	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
14	Azoxistrobina (s)	y = 1,45E+07	x + 2,41E+04	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.	
17	Boscalida	y = 1,90E+06	x + 7,25E+03	0,9958	0,9979	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
18	Bromuconazol (s)	y = 7,36E+05	x + 1,82E+03	0,9967	0,9984	Homocedástica	Significativa	Possui.	
19	Bupirinato	y = 9,39E+04	x + 3,96E+02	0,9649	0,9823	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
20	Buprofenzina (s)	y = 1,49E+07	x + 2,77E+04	0,9983	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
21	Butocarboxim Sulfóxido	y = 2,87E+06	x + 6,94E+01	0,9999	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
22	Cadusafós	y = 1,02E+05	x + 2,78E+02	0,9897	0,9948	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
23	Carbaril	y = 7,95E+06	x + 6,79E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.	
24	Carbendazim (s)	y = 7,45E+06	x + 1,78E+04	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
25	Carbofurano	y = 9,71E+06	x + 8,34E+03	0,9983	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
26	Carbossulfano (s)	y = 1,99E+06	x + 1,66E+04	0,9771	0,9885	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
27	Carpropamida	y = 1,20E+06	x + 2,86E+03	0,9932	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
28	Ciazofamida	y = 4,36E+06	x + 4,06E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Possui.	
29	Cimoxanil	y = 3,18E+06	x + 4,65E+03	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
30	Ciproconazol (s)	y = 2,49E+06	x + 1,23E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
31	Ciprodinil	y = 3,59E+06	x + 6,94E+03	0,9966	0,9983	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
32	Ciromazina	y = 2,24E+06	x + 2,18E+03	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
34	Clorbromurom	y = 1,90E+06	x + 2,68E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa	Possui.	
36	Clorpirifós (s)	y = 1,65E+06	x + 2,13E+03	0,9937	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
37	Clotianidina (s)	y = 1,01E+06	x + 1,59E+03	0,9970	0,9985	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
41	Deltametrina (s)	y = 4,36E+05	x + 9,31E+02	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.	
42	Demeton-S-Metílico	y = 4,26E+06	x + 4,93E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
43	Desmedifam	y = 1,03E+07	x + 1,38E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
44	Diazinona	y = 3,90E+06	x - 2,08E+03	0,9890	0,9945	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
45	Diclofluanida	y = 1,72E+06	x + 4,90E+03	0,9972	0,9986	Homocedástica	Significativa	Possui.	
46	Diclorvós	y = 1,17E+06	x + 1,05E+04	0,9958	0,9979	Homocedástica	Significativa	Possui.	
47	Dicrotofós	y = 8,77E+06	x + 1,34E+04	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
48	Dietofencarbe	y = 8,16E+06	x + 6,80E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
49	Difenoconazol (s)	y = 3,83E+06	x - 7,42E+02	0,9945	0,9972	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
50	Dimetoato	y = 8,31E+06	x + 1,16E+04	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
51	Dimetomorfe	y = 4,52E+06	x - 2,90E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
52	Dimoxistrobina	y = 1,53E+06	x + 1,92E+03	0,9753	0,9876	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
53	Diniconazol	y = 6,37E+04	x - 1,81E+03	0,9791	0,9895	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
55	Diurum (s)	y = 4,92E+06	x + 6,19E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
56	Dodemorfe	y = 2,66E+07	x + 3,84E+04	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Possui.	
58	Epoxiconazol (s)	y = 3,63E+06	x - 3,44E+03	0,9829	0,9914	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
59	Espinosade A (s)								
60	Espinosade D (s)	y = 2,34E+07	x + 1,03E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	

Tabela 27 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz	
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular						
		y = b x ± a							
61	Espiroxamina	y = 5,71E+06	x + 6,21E+04	0,9746	0,9872	Homocedástica	Significativa	Possui.	
62	Etiofencarbe-Sulfona	y = 6,71E+03	x + 1,30E+07	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	y = 8,54E+07	x + 2,16E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
64	Etiona	y = 7,40E+06	x + 1,21E+04	0,9982	0,9991	Homocedástica	Significativa	Possui.	
65	Etiprole	y = 9,47E+05	x + 5,37E+02	0,9958	0,9979	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
66	Etirimol	y = 8,32E+06	x + 9,16E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
67	Etofemproxi (s)	y = 4,98E+06	x + 1,53E+04	0,9939	0,9969	Homocedástica	Significativa	Possui.	
68	Etoprofós	y = 7,00E+06	x + 1,48E+04	0,9864	0,9932	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
69	Etrinfós	y = 1,45E+06	x + 5,01E+03	0,9939	0,9970	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
71	Fenamidona	y = 2,97E+06	x + 5,17E+02	0,9995	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
72	Fenamifós	y = 1,03E+06	x - 2,80E+02	0,9896	0,9948	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
73	Fenarimol (s)	y = 2,33E+05	x + 2,02E+03	0,9851	0,9925	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
74	Fenzaquina	y = 1,18E+07	x + 1,84E+04	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Possui.	
75	Fenbuconazol	y = 1,62E+05	x + 6,53E+02	0,9822	0,9910	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
76	Fenhexamida	y = 2,05E+06	x + 2,25E+03	0,9987	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
77	Fenoxicarbe	y = 2,67E+05	x - 3,07E+03	0,9848	0,9924	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
78	Fenpiroximato	y = 5,74E+06	x + 4,11E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
79	Fenpropimorfe	y = 1,36E+07	x + 8,25E+04	0,9909	0,9954	Homocedástica	Significativa	Possui.	
80	Fentiona	y = 8,10E+04	x - 1,89E+02	0,9764	0,9881	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
82	Fentoato	y = 1,87E+06	x + 3,05E+03	0,9938	0,9969	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	y = 7,72E+06	x + 1,16E+04	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.	
84	Flufenacete	y = 8,61E+06	x + 1,91E+04	0,9979	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
85	Fluquinconazol (s)	y = 9,76E+05	x + 4,32E+03	0,9872	0,9936	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
86	Flusilazol	y = 1,82E+06	x + 3,37E+03	0,9926	0,9963	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
87	Flutriafol (s)	y = 2,25E+06	x + 2,76E+03	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
88	Fosalona	y = 1,63E+05	x + 5,46E+02	0,9632	0,9814	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
89	Fosmete	y = 7,64E+06	x + 1,96E+03	0,9979	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
91	Furatiocarbe	y = 8,30E+06	x + 1,01E+04	0,9993	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
92	Halofenozideo	y = 2,95E+06	x + 4,83E+03	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
94	Hexitiazoxi	y = 2,07E+06	x + 9,98E+03	0,9812	0,9905	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
95	Imazalil	y = 2,81E+05	x + 3,24E+03	0,9795	0,9897	Homocedástica	Significativa	Possui.	
96	Imidacloprido (s)	y = 7,81E+05	x + 9,54E+02	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
97	Indoxacarbe	y = 7,00E+05	x + 4,51E+02	0,9947	0,9973	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
98	lprovalicarbe	y = 1,13E+07	x + 2,38E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.	
99	Isoprotirolana	y = 1,01E+07	x + 2,24E+04	0,9991	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
100	Isoxaflutol	y = 8,54E+05	x + 8,52E+02	0,9989	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
101	Isoxationa	y = 1,87E+05	x + 1,39E+03	0,9835	0,9917	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
102	Linurom (s)	y = 2,79E+06	x + 2,72E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Possui.	
103	Malationa	y = 1,17E+07	x + 2,25E+04	0,9989	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
104	Mefenacete	y = 1,48E+07	x + 1,51E+04	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
105	Mefosfolam	y = 4,29E+06	x + 1,03E+04	0,9979	0,9990	Homocedástica	Significativa	Possui.	
106	Mepanipirim	y = 5,32E+06	x + 9,68E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.	
107	Mepronil	y = 1,74E+07	x + 3,10E+04	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.	
108	Metalaxil	y = 9,21E+06	x + 2,10E+04	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.	
109	Metamidofós (s)	y = 4,61E+06	x + 9,73E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
110	Metconazol (s)	y = 4,45E+05	x + 1,41E+03	0,9689	0,9843	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
111	Metidationa	y = 8,05E+06	x + 8,24E+03	0,9995	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
112	Metiocarbe	y = 1,33E+07	x + 3,19E+04	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.	
114	Metiocarbe Sulfóxido	y = 1,07E+07	x + 7,51E+04	0,9857	0,9928	Homocedástica	Significativa	Possui.	
115	Metobromurom	y = 2,36E+06	x + 3,03E+03	0,9985	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
116	Metomil (s)	y = 4,46E+06	x + 2,17E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
117	Metoxifenozida (s)	y = 8,68E+06	x + 1,81E+04	0,9978	0,9989	Homocedástica	Significativa	Possui.	
118	Metoxurom	y = 7,62E+06	x + 4,99E+03	0,9985	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
119	Mevinfós	y = 5,97E+06	x - 1,03E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.	
120	Miclobutanil (s)	y = 2,37E+06	x + 4,51E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Possui.	

Tabela 27 Continuação Avaliação das curvas analíticas dos agrotóxicos selecionados para análise de amostras na matriz extrato solúvel de soja usando o método UPLC.

Nº	Substância	Equação de Regressão		R ²	r	Homogeneidade da Variância dos Resíduos ($\alpha=0,05$)	Significância da Regressão ($p<0,001$)	Efeito Matriz
		a = Coeficiente Linear	b = Coeficiente Angular					
		y = b x ± a						
121	Monocrotofos	y = 7,14E+06	x + 8,19E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
122	Monolinurom	y = 3,25E+06	x + 1,38E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
123	Nitempiram	y = 9,13E+05	x + 1,93E+03	0,9970	0,9985	Homocedástica	Significativa	Possui.
124	Nuarimol	y = 5,77E+05	x + 7,14E+02	0,9983	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.
125	Ometoato	y = 3,93E+06	x + 3,83E+03	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
126	Oxadixil	y = 1,07E+07	x + 1,07E+04	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Possui.
127	Oxamil	y = 3,32E+06	x + 6,51E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
128	Oxamil-Oxima	y = 3,01E+06	x + 5,90E+03	0,9981	0,9991	Homocedástica	Significativa	Não possui.
129	Oxicarboxina	y = 7,10E+06	x + 8,37E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
130	Paclobutrazol	y = 4,19E+06	x + 7,16E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
131	Pencicurorom	y = 3,98E+05	x + 2,01E+03	0,9759	0,9879	Homocedástica	Significativa	Não possui.
132	Penconazol	y = 5,97E+04	x + 7,91E+02	0,9946	0,9973	Homocedástica	Significativa	Não possui.
133	Picoxistrobina (s)	y = 3,35E+05	x + 1,69E+03	0,9909	0,9955	Homocedástica	Significativa	Não possui.
134	Pimetrozina	y = 1,34E+06	x + 1,21E+03	0,9985	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
135	Butóxido de Piperonila	y = 2,13E+07	x + 4,42E+04	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
136	Piraclostrobina (s)	y = 5,24E+05	x + 2,80E+03	0,9875	0,9937	Homocedástica	Significativa	Não possui.
137	Pirazofós	y = 6,04E+04	x + 2,29E+01	0,9829	0,9914	Homocedástica	Significativa	Não possui.
139	Piridafentiona	y = 7,09E+06	x + 1,15E+04	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
140	Pirifenoxi	y = 1,66E+07	x + 1,31E+05	0,9689	0,9843	Homocedástica	Significativa	Não possui.
142	Pirimicarbe	y = 1,50E+07	x - 7,43E+03	0,9997	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
143	Pirimicarbe Desmetil	y = 1,04E+07	x + 1,85E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
145	Pirimifós-Metílico	y = 3,73E+05	x + 1,60E+03	0,9861	0,9930	Homocedástica	Significativa	Não possui.
146	Piriproxifem (s)	y = 1,59E+07	x + 2,27E+04	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
147	Procloraz	y = 7,58E+05	x - 4,55E+02	0,9976	0,9988	Homocedástica	Significativa	Não possui.
148	Profenofós (s)	y = 4,80E+06	x + 5,88E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Possui.
149	Propargito	y = 5,62E+06	x - 3,99E+03	0,9988	0,9994	Homocedástica	Significativa	Não possui.
150	Propiconazol (s)	y = 6,42E+05	x - 1,09E+03	0,9914	0,9957	Homocedástica	Significativa	Não possui.
151	Propizamida	y = 3,41E+06	x + 2,38E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
152	Propoxur	y = 3,50E+06	x - 4,29E+03	0,9983	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
153	Quinalfós	y = 1,78E+05	x + 2,09E+03	0,9808	0,9903	Homocedástica	Significativa	Não possui.
154	Tebuconazol (s)	y = 5,78E+05	x + 2,49E+03	0,9645	0,9821	Homocedástica	Significativa	Não possui.
155	Tebufenozida (s)	y = 1,15E+06	x - 8,19E+03	0,9884	0,9942	Homocedástica	Significativa	Não possui.
156	Tebufenpirade	y = 2,61E+06	x + 1,86E+03	0,9985	0,9992	Homocedástica	Significativa	Não possui.
157	Terbufós	y = 2,65E+06	x + 1,20E+03	0,9993	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
158	Tetraconazol (s)	y = 1,90E+06	x + 7,06E+03	0,9986	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.
159	Tiabendazol (s)	y = 1,21E+07	x + 7,49E+03	0,9991	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
160	Tiicloprido (s)	y = 1,23E+07	x + 7,71E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Possui.
161	Tiametoxam (s)	y = 4,21E+06	x + 9,24E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
162	Tiobencarbe	y = 1,93E+05	x + 2,14E+02	0,9809	0,9904	Homocedástica	Significativa	Não possui.
163	Tiodicarbe (s)	y = 2,11E+06	x + 5,75E+03	0,9958	0,9979	Homocedástica	Significativa	Não possui.
164	Tiofanox-Sulfona	y = 2,56E+06	x + 5,84E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Possui.
165	Tiofanox-Sulfóxido	y = 4,36E+06	x + 4,92E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
167	Tolilfluanida (s)	y = 1,12E+06	x + 4,94E+03	0,9958	0,9979	Homocedástica	Significativa	Não possui.
168	Triadimefom	y = 2,22E+06	x + 1,30E+03	0,9994	0,9997	Homocedástica	Significativa	Não possui.
169	Triadimenol	y = 7,53E+05	x + 1,07E+03	0,9992	0,9996	Homocedástica	Significativa	Não possui.
170	Triazofós (s)	y = 2,00E+07	x + 5,25E+04	0,9977	0,9989	Homocedástica	Significativa	Não possui.
171	Triciclazol	y = 1,01E+07	x + 9,51E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
172	Triclorform	y = 2,37E+06	x + 2,60E+03	0,9987	0,9993	Homocedástica	Significativa	Não possui.
173	Trifloxistrobina (s)	y = 1,29E+07	x + 1,45E+04	0,9997	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
174	Triflumizol	y = 1,01E+07	x + 9,28E+03	0,9996	0,9998	Homocedástica	Significativa	Não possui.
175	Triticonazol	y = 1,55E+06	x + 1,70E+03	0,9990	0,9995	Homocedástica	Significativa	Não possui.
176	Vamidotiona	y = 1,42E+07	x + 3,06E+03	0,9998	0,9999	Homocedástica	Significativa	Não possui.
177	Zoxamida	y = 8,82E+05	x + 4,89E+02	0,9931	0,9966	Homocedástica	Significativa	Não possui.

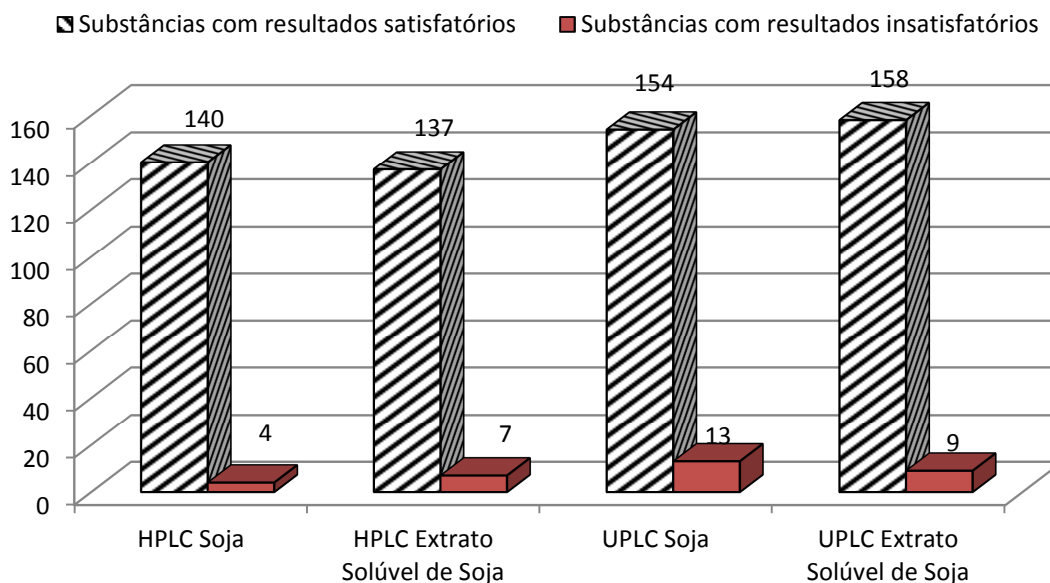
Nas condições analíticas usadas no método HPLC, as substâncias bitertanol, dazomete, EPN, espiroxamina e triticonazol não apresentaram resposta nas condições operacionais utilizadas, conforme descrito na Tabela 20. Das 144 substâncias restantes, 4 (benalaxil, dodemorfe, espinosade e quinalfós) apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com os critérios estabelecidos, assim como para a curva preparada na matriz soja e 3 (dissulfotom, fentiona e pyrifenox) apenas para a curva preparada na matriz extrato solúvel de soja.

Das 170 substâncias selecionadas para o estudo no método UPLC, 3 (bitertanol, dazomete e EPN) foram excluídas do trabalho por falta de resposta nas condições operacionais utilizadas, conforme descrito na Tabela 21. Das 167 substâncias restantes, 9 (benalaxil, clofentezina, clorfenvinfós, coumafós, cresoxim-metílico, dissulfotom, famoxadona, hexaconazol, tolclófós-metílico) apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com os critérios estabelecidos na matriz extrato solúvel de soja.

O diferencial entre as curvas preparadas com solvente e as curvas preparadas com a matriz extrato solúvel de soja para o HPLC foi de 3 substâncias e apenas o dissulfotom apresentou o mesmo comportamento no UPLC na matriz extrato solúvel de soja. Em relação ao UPLC, 8 substâncias (benalaxil, clofentezina, clorfenvinfós, coumafós, cresoxim-metílico, famoxadona, hexaconazol, tolclófós-metílico) apresentaram o mesmo comportamento insatisfatório que nas curvas preparadas na matriz soja. No entanto, para 4 substâncias (diniconazol, fenamifós, fenbuconazol, tolifluanida) a influência da matriz extrato solúvel de soja foi positiva na avaliação das curvas.

As substâncias com resultados satisfatórios para todos os critérios estabelecidos utilizando o método HPLC representaram 97% da totalidade para a soja e 95% para o extrato solúvel de soja. Para o método UPLC, dentro do universo de substâncias estudadas, 92% apresentaram resultados satisfatórios para curva preparada na soja e 95% para o extrato solúvel de soja. Sendo que com o método UPLC foi possível aumentar a capacidade de monitoramento de 27 substâncias. Na Figura 16 estão os resultados desta avaliação.

Figura 16 - Número de substâncias com resultados satisfatórios e insatisfatórios das curvas analíticas preparadas.



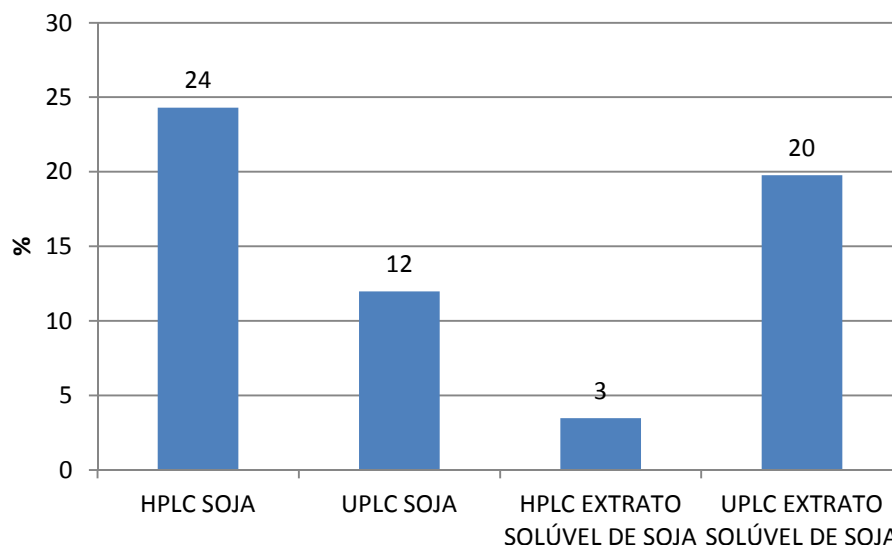
As curvas analíticas estudadas demonstraram ser adequadas para o estudo, de acordo com os critérios estabelecidos, porém, o documento do SANCO (2012) define que se a resposta da substância presente na amostra exceder o LMR é possível quantificá-la através de um cálculo pontual, ou seja, com apenas um ponto da curva. Esse ponto pode ter uma concentração com uma variação permitida de $\pm 20\%$ em relação à concentração da substância na amostra. Se o LMR não é excedido essa variação permitida é de até $\pm 50\%$ (SANCO, 2012).

A quantificação pontual pode fornecer resultados mais fidedignos do que a quantificação com a curva analítica se a resposta do detector for variável com o tempo (SANCO, 2012).

4.3.4 Avaliação do efeito matriz

O efeito matriz foi observado em 35 substâncias para a matriz soja e 5 para a matriz extrato solúvel de soja no método HPLC. Para o método UPLC, 20 substâncias apresentaram efeito matriz para a soja e 33 para o extrato solúvel de soja, como está representado na Figura 17.

Figura 17 - Número percentual de substâncias com efeito matriz observado relativo aos tipos de produtos estudados e a técnica utilizada.



O efeito matriz para a soja no HPLC representa 23,5% do total das substâncias analisadas e para o UPLC 12%. Em relação ao extrato solúvel de soja no HPLC esse índice foi de 3% e para o UPLC de 20%. O efeito matriz foi mais evidenciado no HPLC do que no UPLC para a soja e para o extrato solúvel de soja houve uma inversão.

4.4 EXATIDÃO – TENDÊNCIA COMO RECUPERAÇÃO, PRECISÃO – REPETIBILIDADE, LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Para a avaliação da exatidão e precisão foram utilizados ensaios de recuperação e os resultados foram satisfatórios, como apresentado nas Tabelas 28, 29, 30 e 31. Para as substâncias presentes nas Tabelas 32, 33, 34 e 35, foram avaliadas a exatidão e a precisão apenas no 2º nível de fortificação. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja. Os resultados das recuperações encontradas foram dentro dos limites de 70 a 120% definidos pelo SANCO (2012). A precisão medida sob condições de repetibilidade foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV(%)) e/ou estimativa do desvio padrão relativo (DPR(%)), sendo encontrados valores dentro do limite de 20% (SANCO, 2012). O limite de detecção e o limite de quantificação foram definidos como o menor nível de fortificação que apresentou os parâmetros de recuperação e coeficiente de variação dentro dos critérios estabelecidos e com uma relação S/R

maior ou igual a 10. Os limites de detecção e quantificação foram adequados para as substâncias estudadas, pois seus valores definidos estão abaixo dos LMR.

Tabela 28 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para a soja.

Nº	Substância	Exatidão Recuperação (%)		Precisão - Repetibilidade CV (%)		Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	1º Nível	2º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
5	Aldicarbe	90	89	17	4	0,010	0,003
6	Aldicarbe Sulfona	80	89	12	4	0,010	0,003
7	Aldicarbe Sulfóxido	79	87	3	4	0,010	0,003
8	Ametrina	90	83	9	3	0,010	0,003
10	Azaconazol	88	83	3	7	0,010	0,003
13	Azinfós-Metílico	79	92	8	9	0,010	0,003
14	Azoxistrobina (s)	90	95	1	6	0,010	0,003
17	Boscalida	77	83	12	12	0,010	0,003
20	Buprofenzina (s)	80	88	4	8	0,010	0,003
21	Butocarboxim Sulfóxido	83	89	3	4	0,010	0,003
22	Cadusafós	88	94	15	3	0,010	0,003
23	Carbaril	87	95	5	3	0,010	0,003
24	Carbendazim (s)	76	89	5	4	0,010	0,003
25	Carbofurano	84	89	1	3	0,010	0,003
28	Ciazofamida	86	102	14	5	0,011	0,003
29	Cimoxanil	78	82	8	7	0,010	0,003
31	Ciprodinil	101	90	1	1	0,010	0,003
37	Clotianidina (s)	83	108	2	5	0,010	0,003
44	Diazinona	118	92	5	2	0,014	0,004
51	Dimetomorfe	103	81	3	4	0,010	0,003
53	Diniconazol	89	79	3	9	0,012	0,003
62	Etiofencarbe-Sulfona	78	94	9	5	0,010	0,002
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	77	90	3	4	0,008	0,002
64	Etiona	82	82	4	10	0,010	0,003
65	Etiprole	77	85	8	7	0,010	0,002
71	Fenamidona	77	94	5	4	0,010	0,002
76	Fenhexamida	86	70	8	8	0,010	0,003
78	Fenpiroximato	70	70	3	12	0,010	0,003
79	Fenpropimorfe	81	83	1	5	0,010	0,003
81	Fentiona Sulfóxido	83	89	6	5	0,010	0,002
84	Flufenacete	85	90	1	7	0,010	0,003
85	Fluquinconazol (s)	75	89	10	10	0,010	0,003
86	Flusilazol	89	87	5	3	0,011	0,003
87	Flutriafol (s)	73	92	5	4	0,010	0,003
88	Fosalona	106	100	3	8	0,010	0,003
90	Fostiazato	83	93	3	3	0,010	0,003
91	Furatiocarbe	110	86	5	6	0,010	0,003
94	Hexitiazoxi	86	70	5	7	0,010	0,003
95	Imazalil	76	70	16	9	0,010	0,003
96	Imidacloprido (s)	86	93	6	3	0,010	0,003
98	lprovalicarbe	88	113	7	9	0,010	0,003
99	Isoprotiolana	80	97	10	7	0,010	0,003
101	Isoxationa	91	88	5	8	0,010	0,003
103	Malationa	106	92	4	8	0,010	0,002
104	Mefenacete	90	96	2	7	0,010	0,002
105	Mefosfolam	89	93	3	4	0,011	0,003
107	Mepronil	118	95	3	4	0,010	0,003
108	Metalaxil	86	102	1	4	0,010	0,002
110	Metconazol (s)	83	90	6	4	0,010	0,003
112	Metiocarbe	78	87	5	5	0,010	0,003
115	Metobromurom	82	95	8	3	0,010	0,003
125	Ometoato	78	84	4	3	0,010	0,002
126	Oxadixil	95	100	2	1	0,010	0,003
128	Oxamil-Oxima	71	90	5	5	0,010	0,003
131	Pencicurom	84	97	2	4	0,010	0,003
135	Butóxido de Piperonila	82	73	3	9	0,010	0,003

Tabela 28 Continuação Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para a soja.

Nº	Substância	Exatidão Recuperação (%)		Precisão - Repetibilidade CV (%)		Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	1º Nível	2º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
136	Piraclostrobina (s)	119	95	4	5	0,010	0,003
137	Pirazofós	110	76	4	2	0,010	0,003
138	Piridabem	83	75	1	7	0,010	0,002
139	Piridafentiona	107	90	1	2	0,010	0,003
141	Pirimetani	89	91	13	4	0,005	0,001
142	Pirimicarbe	87	96	3	3	0,010	0,002
144	Pirimifós- Etilico	85	81	10	10	0,010	0,003
145	Pirimifós-Metílico	99	98	2	6	0,010	0,003
146	Piriproxifem (s)	73	76	4	12	0,010	0,002
147	Procloraz	90	86	3	9	0,010	0,003
148	Profenofós (s)	77	71	5	6	0,010	0,003
149	Propargito	80	83	5	8	0,009	0,002
150	Propiconazol (s)	97	88	3	7	0,010	0,002
152	Propoxur	88	85	3	9	0,011	0,003
156	Tebufenpirade	74	75	4	13	0,010	0,003
157	Terbufós	87	93	4	13	0,010	0,002
158	Tetraconazol (s)	86	91	5	8	0,005	0,001
159	Tiabendazol (s)	74	75	9	5	0,010	0,002
160	Tiacloprido (s)	93	94	7	7	0,010	0,003
164	Tiofanox-Sulfona	81	98	3	4	0,010	0,003
170	Triazofós (s)	114	90	3	6	0,010	0,003
173	Trifloxistrobina (s)	107	92	2	4	0,010	0,002
174	Triflumizol	93	88	2	9	0,011	0,003
176	Vamidotiona	81	94	6	3	0,020	0,005

Tabela 29 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para a soja.

Nº	Substância	Exatidão - Recuperação (%)			Precisão - Repetibilidade CV (%)			Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	3º Nível	1º Nível	2º Nível	3º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
1	3-Hidroxi-Carbofurano	83	85	91	20	17	9	0,005	0,001
2	Abamectina (s)	92	102	107	3	12	7	0,013	0,002
3	Acefato (s)	93	89	90	1	5	2	0,013	0,002
4	Acetamiprido (s)	109	100	99	6	6	3	0,013	0,002
6	Aldicarbe Sulfona	94	83	84	14	13	6	0,013	0,002
7	Aldicarbe Sulfóxido	94	96	98	7	5	3	0,013	0,002
8	Ametrina	102	103	103	3	4	3	0,012	0,002
9	Atrazina	104	100	101	1	4	3	0,013	0,002
10	Azaconazol	119	100	101	6	6	2	0,013	0,002
13	Azinfós-Metílico	102	90	95	8	4	2	0,013	0,002
14	Azoxistrobina (s)	118	102	103	2	3	2	0,013	0,002
17	Boscalida	113	105	103	6	5	3	0,013	0,002
18	Bromuconazol (s)	120	91	91	18	10	4	0,013	0,002
20	Buprofenzina (s)	116	101	102	1	3	2	0,012	0,002
21	Butocarboxim Sulfóxido	116	99	100	2	3	5	0,013	0,002
23	Carbaril	75	90	86	20	9	12	0,013	0,002
25	Carbofurano	80	75	76	12	9	5	0,012	0,002
29	Cimoxanil	107	99	98	4	2	4	0,012	0,002
30	Ciproconazol (s)	120	114	109	11	5	1	0,013	0,002
34	Clorbromurom	119	107	106	3	4	3	0,013	0,002
36	Clorpirifós (s)	106	102	102	7	4	4	0,013	0,002
37	Clotianidina (s)	110	106	109	10	6	1	0,013	0,002
47	Dicrotofós	90	92	92	6	4	4	0,012	0,002
48	Dietofencarbe	110	104	103	1	5	2	0,013	0,002
50	Dimetoato	95	89	90	7	4	5	0,012	0,002
51	Dimetomorfe	102	101	102	3	7	4	0,013	0,002
55	Diurum (s)	120	98	98	4	5	3	0,013	0,002
65	Etiprole	116	108	110	4	5	5	0,012	0,002
66	Etirimol	101	91	88	6	4	4	0,013	0,002
68	Etoprofós	79	82	95	18	14	18	0,013	0,002
71	Fenamidona	103	97	100	9	5	5	0,012	0,002
76	Fenhexamida	97	92	102	6	8	5	0,013	0,002
80	Fentiona	74	117	72	20	11	5	0,013	0,002
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	116	106	105	2	5	3	0,013	0,002
84	Flufenacete	94	107	110	17	9	5	0,012	0,002
85	Fluquinconazol (s)	84	83	84	17	2	10	0,012	0,002
86	Flusilazol	112	98	105	5	10	16	0,013	0,002
87	Flutriafol (s)	112	101	99	5	5	3	0,013	0,002
91	Furatiocarbe	101	98	101	2	2	1	0,012	0,002
92	Halofenozideo	119	102	101	6	7	1	0,013	0,002
96	Imidacloprido (s)	118	114	109	5	8	4	0,013	0,002
97	Indoxacarbe	102	109	108	19	3	7	0,013	0,002
98	lprovalicarbe	111	101	102	3	6	2	0,013	0,002
99	Isoprotiolana	105	102	101	4	4	3	0,012	0,002
102	Linurom (s)	114	101	102	1	4	2	0,013	0,002
103	Malationa	85	92	92	13	5	3	0,013	0,002
104	Mefenacete	113	100	100	2	5	4	0,013	0,002
106	Mepanipirim	118	103	102	3	3	4	0,012	0,002
107	Mepronil	114	105	104	2	4	2	0,013	0,002
108	Metalaxil	107	96	97	3	5	1	0,012	0,002
109	Metamidofós (s)	79	81	82	9	6	5	0,013	0,002
111	Metidationa	98	91	92	6	1	2	0,013	0,002
112	Metiocarbe	88	87	90	20	13	6	0,013	0,002
115	Metobromurom	104	98	101	5	4	1	0,013	0,002
117	Metoxifenoazida (s)	108	102	103	2	5	1	0,013	0,002
118	Metoxurom	112	107	107	3	4	3	0,013	0,002
120	Miclobutanil (s)	116	106	106	9	5	3	0,013	0,002
121	Monocrotofos	94	89	89	7	5	4	0,013	0,002
122	Monolinurom	88	95	96	13	5	2	0,013	0,002
123	Nitempiram	97	81	86	6	14	4	0,013	0,002
124	Nuarimol	96	104	98	10	7	7	0,013	0,002
125	Ometoato	78	80	83	14	11	6	0,014	0,002
127	Oxamil	79	79	81	16	17	10	0,013	0,002
129	Oxicarboxina	72	84	91	17	18	9	0,013	0,002
130	Paclobutrazol	106	101	99	4	6	4	0,013	0,002

Tabela 29 Continuação Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para a soja.

Nº	Substância	Exatidão - Recuperação (%)			Precisão - Repetibilidade CV (%)			Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	3º Nível	1º Nível	2º Nível	3º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
133	Picoxistrobina (s)	73	75	95	20	7	19	0,013	0,002
134	Pimetrozina	93	81	84	3	5	3	0,013	0,002
135	Butóxido de Piperonila	116	106	104	1	4	3	0,013	0,002
136	Piraclostrobina (s)	102	91	94	18	7	20	0,013	0,002
139	Piridafentiona	107	99	97	8	5	6	0,013	0,002
140	Pirifenoxi	116	92	90	6	3	7	0,013	0,002
142	Pirimicarbe	98	93	96	3	6	3	0,013	0,002
143	Pirimicarbe Desmetil	101	94	90	4	5	2	0,010	0,001
145	Pirimifós-Metílico	106	73	76	20	5	19	0,013	0,002
148	Profenofós (s)	100	98	100	8	2	1	0,012	0,002
151	Propizamida	106	99	97	12	4	5	0,012	0,002
152	Propoxur	96	86	87	21	9	6	0,013	0,002
156	Tebufenpirade	116	100	101	4	5	3	0,013	0,002
157	Terbufós	81	72	77	11	19	5	0,013	0,002
158	Tetraconazol (s)	114	100	107	16	4	3	0,013	0,002
159	Tiabendazol (s)	116	99	94	4	5	5	0,012	0,002
160	Tiacloprido (s)	112	105	102	2	5	2	0,012	0,002
161	Tiametoxam (s)	116	102	101	5	7	3	0,013	0,002
164	Tiofanox-Sulfona	104	95	95	2	3	1	0,013	0,002
165	Tiofanox-Sulfóxido	99	97	98	6	4	1	0,013	0,002
168	Triadimefom	108	100	101	11	7	3	0,013	0,002
169	Triadimenol	102	100	99	11	10	7	0,012	0,002
170	Triazofós (s)	108	104	103	4	4	4	0,011	0,001
171	Triciclazol	105	102	100	2	5	3	0,013	0,002
174	Triflumizol	120	101	102	9	6	4	0,012	0,002
175	Triticonazol	100	84	90	14	7	1	0,013	0,002
176	Vamidotiona	94	91	92	8	4	3	0,013	0,002

Tabela 30 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para o extrato solúvel de soja.

Nº	Substância	Exatidão Recuperação (%)		Precisão - Repetibilidade CV (%)		Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	1º Nível	2º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
1	3-Hidroxi-Carbofurano	96	85	3	6	0,012	0,011
3	Acefato (s)	90	78	2	8	0,014	0,012
4	Acetamiprido (s)	99	119	2	7	0,013	0,012
5	Aldicarbe	102	88	2	10	0,013	0,012
6	Aldicarbe Sulfona	99	82	1	5	0,013	0,012
7	Aldicarbe Sulfoxido	96	84	3	8	0,013	0,012
8	Ametrina	92	92	10	7	0,013	0,012
10	Azaconazol	97	101	2	12	0,013	0,005
11	Azametifós	94	86	1	6	0,013	0,012
12	Azinfós-Etílico	114	96	5	13	0,013	0,012
13	Azinfós-Metílico	102	88	3	8	0,013	0,012
14	Azoxistrobina (s)	102	91	1	6	0,013	0,012
17	Boscalida	94	84	5	11	0,013	0,012
18	Bromuconazol (s)	97	87	6	15	0,013	0,012
19	Bupirimato	111	101	4	10	0,013	0,012
20	Buprofenzina (s)	94	82	2	5	0,013	0,012
21	Butocarboxim Sulfoxido	91	80	4	7	0,013	0,012
22	Cadusafós	88	78	4	8	0,013	0,012
23	Carbaril	101	91	2	4	0,013	0,012
24	Carbendazim (s)	95	81	2	6	0,013	0,012
25	Carbofurano	100	88	2	6	0,013	0,012
28	Ciazofamida	95	108	4	5	0,014	0,013
29	Cimoxanil	101	89	7	7	0,013	0,012
30	Ciproconazol (s)	112	93	6	12	0,013	0,012
31	Ciprodinil	86	84	6	4	0,013	0,012
32	Ciromazina	79	70	2	6	0,014	0,013
33	Clofentezina	100	88	18	16	0,013	0,012
34	Clorbromurom	103	84	7	12	0,013	0,012
36	Clorpirifós (s)	88	76	9	12	0,013	0,012
37	Clotianidina (s)	100	93	4	5	0,013	0,012
38	Coumafós	84	84	5	11	0,013	0,012
42	Demeton-S-Metílico	91	83	3	5	0,012	0,011
43	Desmedifam	100	96	2	6	0,013	0,012
44	Diazinona	89	75	2	8	0,018	0,017
49	Difenoconazol (s)	102	84	2	3	0,013	0,012
50	Dimetoato	92	112	1	7	0,013	0,012
51	Dimetomorfe	104	81	4	8	0,013	0,012
53	Diniconazol	96	83	8	4	0,015	0,014
54	Dissulfotom	80	71	20	20	0,014	0,012
62	Etiofencarbe-Sulfona	102	87	2	7	0,013	0,011
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	96	84	2	9	0,010	0,010
64	Etiona	99	81	2	4	0,013	0,012
65	Etiprole	105	82	6	5	0,013	0,012
68	Etoprofós	92	88	10	11	0,013	0,012
69	Etrinifós	75	80	4	7	0,012	0,011
71	Fenamidona	100	93	2	7	0,013	0,012
72	Fenamifós	102	89	2	5	0,013	0,012
74	Fenazaquina	91	92	4	7	0,013	0,012
75	Fenbuconazol	109	116	2	8	0,013	0,012
76	Fenhexamida	106	80	6	7	0,013	0,012
77	Fenoxicarbe	102	91	6	6	0,013	0,012
79	Fenpropimorfe	97	86	3	6	0,013	0,012
81	Fentiona Sulfoxido	104	98	1	3	0,013	0,012
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	98	92	2	5	0,013	0,012
84	Flufenacete	89	90	3	8	0,013	0,012
85	Fluquinconazol (s)	95	71	15	9	0,013	0,012
86	Flusilazol	116	94	7	8	0,014	0,013
87	Flutriafol (s)	99	93	2	6	0,013	0,012
88	Fosalona	103	99	4	7	0,013	0,012
90	Fostiazato	100	89	3	5	0,013	0,012

Tabela 30 Continuação Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para o extrato solúvel de soja.

Nº	Substância	Exatidão Recuperação (%)		Precisão - Repetibilidade CV (%)		Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	1º Nível	2º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
91	Furatiocarbe	97	84	4	5	0,013	0,012
94	Hexitiazoxi	96	81	8	4	0,013	0,012
96	Imidacloprido (s)	95	95	3	10	0,013	0,012
97	Indoxacarbe	112	88	9	11	0,013	0,012
98	Iprovalicarbe	103	91	2	5	0,013	0,012
101	Isoxationa	92	80	10	4	0,014	0,013
102	Linurom (s)	100	92	11	13	0,013	0,012
103	Malationa	102	99	4	6	0,013	0,012
104	Mefenacete	99	90	3	10	0,013	0,012
105	Mefosfolam	100	85	2	6	0,014	0,013
107	Mepronil	108	96	7	3	0,014	0,013
108	Metalaxil	103	90	2	8	0,013	0,012
109	Metamidofós (s)	70	70	3	5	0,015	0,014
110	Metconazol (s)	103	78	3	2	0,013	0,012
111	Metidationa	102	93	2	10	0,013	0,012
112	Metiocarbe	103	89	2	5	0,013	0,012
113	Metiocarbe Sulfona	95	93	2	6	0,010	0,009
114	Metiocarbe Sulfóxido	97	82	3	7	0,013	0,012
115	Metobromurom	106	100	2	5	0,013	0,012
116	Metomil (s)	100	87	2	7	0,013	0,012
117	Metoxifenozida (s)	104	97	2	6	0,013	0,012
119	Mevinfós	81	82	6	7	0,013	0,012
120	Miclobutanil (s)	88	109	3	6	0,013	0,012
121	Monocrotofos	96	87	4	8	0,013	0,012
125	Ometoato	95	81	2	7	0,013	0,012
126	Oxadixil	99	86	2	6	0,013	0,012
128	Oxamil-Oxima	95	90	2	8	0,013	0,012
130	Paclobutrazol	108	85	1	7	0,015	0,014
131	Pencicurom	97	87	2	4	0,013	0,012
134	Pimetrozina	89	82	1	6	0,014	0,013
135	Butóxido de Piperonila	98	82	2	2	0,014	0,012
136	Piraclostrobina (s)	101	81	2	5	0,013	0,012
137	Pirazofós	94	94	4	2	0,013	0,012
138	Piridabem	90	82	6	5	0,013	0,012
139	Piridafentiona	80	94	11	3	0,013	0,012
141	Pirimetanil	97	84	1	1	0,006	0,006
142	Pirimicarbe	97	92	3	6	0,013	0,012
145	Pirimifós-Metílico	108	81	3	5	0,013	0,012
146	Piriproxim (s)	94	76	2	3	0,013	0,012
147	Procloraz	107	82	11	8	0,013	0,012
148	Profenofós (s)	97	78	5	5	0,013	0,012
149	Propargito	96	81	2	10	0,012	0,011
150	Propiconazol (s)	95	91	4	4	0,013	0,012
151	Propizamida	114	87	9	12	0,013	0,012
152	Propoxur	98	91	3	8	0,014	0,013
154	Tebuconazol (s)	93	97	13	9	0,013	0,012
155	Tebufenozida (s)	104	94	8	5	0,013	0,012
156	Tebufenpirade	99	76	3	5	0,014	0,012
158	Tetraconazol (s)	96	94	2	2	0,006	0,006
159	Tiabendazol (s)	99	90	1	5	0,013	0,012
160	Tiacloprido (s)	100	89	2	7	0,013	0,012
161	Tiametoxam (s)	102	93	3	8	0,007	0,007
163	Tiodicarbe (s)	99	92	1	8	0,013	0,012
164	Tiofanox-Sulfona	101	83	2	7	0,013	0,012
170	Triazofós (s)	88	94	3	10	0,013	0,012
172	Triclorfom	95	115	3	8	0,014	0,013
173	Trifloxistrobina (s)	95	90	8	7	0,013	0,012
174	Triflumizol	86	93	4	2	0,014	0,013
176	Vamidotiona	97	87	2	7	0,026	0,024
177	Zoxamida	112	84	7	7	0,012	0,011

Tabela 31 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para o extrato solúvel de soja.

Nº	Substância	Exatidão - Recuperação (%)			Precisão - Repetibilidade CV (%)			Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	3º Nível	1º Nível	2º Nível	3º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
1	3-Hidroxi-Carbofurano	105	98	96	6	4	10	0,001	0,001
3	Acefato (s)	88	90	87	2	3	9	0,002	0,002
4	Acetamiprido (s)	92	95	94	2	2	6	0,002	0,002
5	Aldicarbe	103	81	87	3	10	7	0,002	0,002
6	Aldicarbe Sulfona	91	96	91	3	4	11	0,002	0,002
7	Aldicarbe Sulfóxido	100	95	93	2	3	10	0,002	0,002
8	Ametrina	100	99	96	4	2	7	0,002	0,002
9	Atrazina	98	91	91	6	6	10	0,002	0,002
10	Azaconazol	103	98	99	2	4	7	0,002	0,002
11	Azametifós	85	81	76	13	18	11	0,002	0,002
12	Azinfós-Etílico	108	103	101	6	6	10	0,002	0,002
13	Azinfós-Metílico	109	100	99	5	5	7	0,002	0,002
14	Azoxistrobina (s)	107	98	99	3	3	7	0,002	0,002
17	Boscalida	107	105	105	4	3	7	0,002	0,002
18	Bromuconazol (s)	79	94	98	12	10	7	0,002	0,002
20	Buprofenzina (s)	107	96	94	2	4	6	0,002	0,002
21	Butocarboxim Sulfóxido	94	95	93	4	3	10	0,002	0,002
23	Carbaril	100	98	99	1	5	7	0,002	0,002
24	Carbendazim (s)	81	94	94	20	5	6	0,002	0,002
25	Carbofurano	85	77	76	4	1	5	0,002	0,002
26	Carbossulfano (s)	84	94	112	19	11	14	0,002	0,002
27	Carpropamida	90	114	117	11	4	6	0,002	0,002
29	Cimoxanil	102	93	94	5	2	6	0,002	0,002
30	Ciproconazol (s)	99	99	98	5	4	7	0,002	0,002
32	Ciromazina	74	72	73	4	4	13	0,002	0,002
34	Clorbromurom	107	106	103	10	3	6	0,002	0,002
36	Clorpirifós (s)	104	92	90	15	7	7	0,002	0,002
37	Clotianidina (s)	118	107	103	1	3	4	0,002	0,002
42	Demeton-S-Metílico	82	76	77	5	17	6	0,002	0,002
43	Desmedifam	98	95	95	4	4	4	0,002	0,002
44	Diazinona	71	101	72	9	20	13	0,002	0,002
47	Diclotofós	92	93	91	3	4	5	0,002	0,002
48	Dietofencarbe	103	107	105	3	3	4	0,002	0,002
49	Difenoconazol (s)	97	86	86	11	7	9	0,002	0,002
50	Dimetoato	95	95	93	3	4	6	0,002	0,002
51	Dimetomorfe	109	101	102	9	4	5	0,002	0,002
55	Diurum (s)	110	98	95	8	4	7	0,002	0,002
56	Dodemorfe	90	86	86	1	8	4	0,002	0,002
58	Epoxiconazol (s)	106	95	100	14	16	10	0,002	0,002
59	Espinosade A (s)								
60	Espinosade D (s)	112	106	100	1	4	5	0,002	0,002
61	Espiroxamina	78	85	85	8	17	12	0,002	0,002
62	Etiofencarbe-Sulfona	102	96	95	5	5	5	0,000	0,000
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	99	102	101	2	3	5	0,000	0,000
64	Etiona	114	104	106	4	4	6	0,001	0,001
65	Etiprole	103	91	97	9	5	7	0,002	0,002
66	Etimol	90	89	88	2	1	10	0,002	0,002
68	Etoprofós	87	89	75	9	6	7	0,002	0,002
71	Fenamidona	108	99	102	5	6	6	0,002	0,002
72	Fenamifós	115	90	91	16	1	10	0,002	0,002
74	Fenazaquina	97	86	83	2	4	5	0,002	0,002
76	Fenhexamida	97	96	95	6	8	11	0,002	0,002
78	Fenproximoato	107	104	105	3	3	6	0,002	0,002
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	110	106	105	3	4	7	0,002	0,002
84	Flufenacete	117	113	108	15	11	12	0,002	0,002
85	Fluquinconazol (s)	96	75	81	7	12	20	0,002	0,002
86	Flusilazol	87	94	109	5	18	11	0,002	0,002
87	Flutriafol (s)	110	96	94	4	4	10	0,002	0,002
91	Furatiocarbe	108	106	104	3	4	6	0,002	0,002
94	Hexitiazoxi	104	102	103	4	5	9	0,002	0,002
96	Imidacloprido (s)	86	112	105	10	10	4	0,002	0,002
97	Indoxacarbe	103	96	99	12	3	12	0,002	0,002
98	Iprovalicarbe	99	99	99	6	5	6	0,002	0,002
99	Isoprotiolana	100	99	100	3	4	7	0,002	0,002
102	Linurom (s)	99	101	99	9	4	6	0,002	0,002

Tabela 31 Continuação Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para o extrato solúvel de soja.

Nº	Substância	Exatidão - Recuperação (%)			Precisão - Repetibilidade CV (%)			Limites de Detecção e Quantificação	
		1º Nível	2º Nível	3º Nível	1º Nível	2º Nível	3º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
103	Malationa	105	100	98	2	7	6	0,002	0,002
104	Mefenacete	106	101	99	4	3	7	0,002	0,002
105	Mefosfolam	93	89	88	4	3	6	0,002	0,002
106	Mepanipirim	111	99	96	8	3	7	0,002	0,002
107	Mepronil	107	102	102	2	3	7	0,002	0,002
108	Metalaxil	102	97	97	3	4	7	0,002	0,002
109	Metamidofós (s)	87	85	82	2	4	9	0,002	0,002
111	Metidationa	98	96	94	3	3	8	0,002	0,002
112	Metiocarbe	101	102	99	3	3	6	0,002	0,002
114	Metiocarbe Sulfóxido	99	102	101	2	3	5	0,002	0,002
115	Metobromurom	100	96	96	3	5	5	0,002	0,002
116	Metomil (s)	104	101	96	3	4	7	0,002	0,002
117	Metoxifenoazida (s)	116	101	100	4	3	7	0,002	0,002
118	Metoxurom	99	101	99	3	3	8	0,002	0,002
119	Mevinfós	80	81	76	11	5	10	0,002	0,002
120	Miclobutanil (s)	98	97	99	11	6	6	0,002	0,002
121	Monocrotofos	95	92	91	9	2	6	0,002	0,002
122	Monolinurom	89	87	90	7	9	6	0,002	0,002
123	Nitempiram	81	76	81	16	6	3	0,002	0,002
124	Nuarimol	75	99	96	11	6	7	0,002	0,002
125	Ometoato	91	90	87	4	3	11	0,002	0,002
126	Oxadixil	82	98	96	3	4	6	0,002	0,002
127	Oxamil	95	92	92	2	3	7	0,002	0,002
128	Oxamil-Oxima	99	104	102	2	2	3	0,001	0,001
129	Oxicarboxina	100	101	98	1	2	5	0,002	0,002
130	Paclobutrazol	100	99	98	7	4	7	0,002	0,002
131	Pencicurorom	101	118	116	11	5	4	0,002	0,002
134	Pimetrozina	97	90	88	8	2	6	0,002	0,002
135	Butóxido de Piperonila	108	101	98	3	3	6	0,002	0,002
139	Piridafentiona	111	101	98	7	2	5	0,002	0,002
140	Pirifenoxi	89	108	103	16	7	10	0,002	0,002
142	Pirimicarbe	99	93	93	3	6	6	0,002	0,002
143	Pirimicarbe Desmetil	96	95	92	4	4	7	0,001	0,001
146	Piriproximifem (s)	106	96	95	3	5	8	0,002	0,002
148	Profenofós (s)	103	99	97	6	3	4	0,002	0,002
149	Propargito	110	104	108	4	4	10	0,002	0,002
151	Propizamida	102	98	97	4	6	5	0,002	0,002
152	Propoxur	76	81	81	7	10	4	0,002	0,002
156	Tebufenpirade	103	104	101	6	2	6	0,002	0,002
159	Tiabendazol (s)	100	96	95	4	4	7	0,002	0,002
160	Tiacloprido (s)	100	95	95	1	4	6	0,002	0,002
161	Tiametoxam (s)	105	95	96	5	3	5	0,002	0,002
163	Tiodicarbe (s)	87	95	96	10	2	5	0,002	0,002
164	Tiofanox-Sulfona	104	95	98	5	4	6	0,002	0,002
165	Tiofanox-Sulfóxido	103	96	98	17	4	8	0,002	0,002
168	Triadimefom	97	99	101	11	5	5	0,002	0,002
169	Triadimenol	83	99	95	10	2	8	0,002	0,002
170	Triazofós (s)	106	102	98	2	4	6	0,001	0,001
171	Triciclazol	97	96	94	3	4	6	0,002	0,002
172	Triclorfom	89	86	87	7	14	4	0,002	0,002
173	Trifloxistrobina (s)	99	98	91	5	12	14	0,002	0,002
174	Triflumizol	105	104	102	3	5	6	0,002	0,002
175	Triticonazol	100	98	113	14	7	9	0,002	0,002
176	Vamidotiona	97	92	91	3	3	6	0,002	0,002

Tabela 32 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para a soja no 2º nível de fortificação.

Nº	Substância	Exatidão -	Precisão -	Limites de Detecção e Quantificação	
		Recuperação (%) 2º Nível	Repetibilidade CV (%) 2º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
1	3-Hidroxi-Carbofurano	90	6	0,182	0,028
3	Acefato (s)	77	3	0,199	0,030
4	Acetamiprido (s)	92	7	0,188	0,029
11	Azametifós	87	3	0,184	0,028
12	Azinfós-Etílico	94	15	0,189	0,029
15	Benalaxil	94	4	0,188	0,029
18	Bromuconazol (s)	83	1	0,190	0,029
19	Bupirimato	93	2	0,187	0,029
33	Clofentezina	90	18	0,187	0,029
34	Clorbromurom	103	11	0,187	0,029
38	Coumafós	91	8	0,188	0,029
39	Cresoxim-Metílico (s)	88	10	0,187	0,029
42	Demeton-S-Metílico	87	4	0,180	0,027
43	Desmedifam	92	3	0,187	0,029
49	Difenoconazol (s)	85	5	0,190	0,029
50	Dimetoato	98	3	0,187	0,028
56	Dodemorfe	81	5	0,187	0,029
58	Epoxiconazol (s)	85	2	0,190	0,029
66	Etirimol	78	11	0,189	0,029
68	Etoprofós	83	8	0,190	0,029
69	Etrinós	82	9	0,178	0,027
70	Famoxadona	88	2	0,187	0,029
72	Fenamifós	99	5	0,188	0,029
73	Fenarimol (s)	83	11	0,188	0,029
75	Fenbuconazol	97	8	0,188	0,029
77	Fenoxicarbe	90	3	0,190	0,029
83	Fluazifope-P-Butílico (s)	90	4	0,187	0,029
97	Indoxacarbe	99	14	0,187	0,029
111	Metidationa	97	7	0,190	0,029
113	Metiocarbe Sulfona	86	4	0,140	0,021
114	Metiocarbe Sulfóxido	93	3	0,189	0,029
117	Metoxifenoazida (s)	90	3	0,187	0,029
119	Mevinós	90	9	0,192	0,029
120	Miclobutanil (s)	104	4	0,189	0,029
121	Monocrotofos	92	4	0,191	0,029
130	Paclobutrazol	89	3	0,215	0,033
133	Picoxistrobina (s)	93	8	0,204	0,031
134	Pimetrozina	76	4	0,202	0,031
151	Propizamida	91	11	0,191	0,029
153	Quinalfós	88	9	0,189	0,029
154	Tebuconazol (s)	85	6	0,194	0,030
155	Tebufenozida (s)	99	12	0,187	0,029
161	Tiametoxam (s)	96	5	0,104	0,016
172	Triclorfom	89	6	0,203	0,031
177	Zoxamida	95	5	0,182	0,028

Tabela 33 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método UPLC para a soja no 2º nível de fortificação.

Nº	Substância	Exatidão -		Precisão -		Limites de Detecção e	
		Recuperação (%)		Repetibilidade CV (%)		Quantificação	
		2º Nível	3º Nível	2º Nível	3º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
5	Aldicarbe	74	77	13	10	0,094	0,012
12	Azinfós-Etílico	98	99	7	3	0,097	0,012
22	Cadusafós	80	92	12	17	0,095	0,012
31	Ciprodinil	112	80	7	20	0,095	0,012
41	Deltametrina (s)	99	112	11	4	0,095	0,012
42	Demeton-S-Metílico	72	76	12	13	0,099	0,013
56	Dodemorfe	85	85	3	3	0,097	0,012
59	Espinosade A (s)						
60	Espinosade D (s)	102	100	5	3	0,094	0,012
61	Espiroxamina	99	77	8	10	0,094	0,012
63	Etiofencarbe-Sulfoxido	78	80	20	18	0,014	0,002
64	Etiona	105	105	2	2	0,061	0,008
67	Etofemproxi (s)	114	120	3	5	0,094	0,012
69	Etrinfós	88	84	19	20	0,092	0,012
73	Fenarimol (s)	100	109	17	7	0,093	0,012
74	Fenazaquina	95	96	3	1	0,093	0,012
78	Fenpiroximato	105	104	3	2	0,095	0,012
82	Fentoato	77	115	6	12	0,092	0,012
94	Hexitiazoxi	109	110	3	3	0,094	0,012
101	Isoxationa	111	108	20	19	0,093	0,012
105	Mefosfolam	98	98	6	3	0,099	0,013
114	Metiocarbe Sulfoxido	78	80	20	18	0,096	0,012
126	Oxadixil	102	101	5	2	0,095	0,012
128	Oxamil-Oxima	97	97	7	6	0,079	0,010
131	Pencicurom	72	77	12	8	0,095	0,012
146	Piriproxi (s)	101	100	4	2	0,094	0,012
149	Propargito	97	95	3	6	0,088	0,011
173	Trifloxistrobina (s)	108	107	6	3	0,097	0,012
177	Zoxamida	94	89	20	20	0,093	0,012

Tabela 34 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação no método HPLC para o extrato solúvel de soja no 2º nível de fortificação.

Nº	Substância	Exatidão -		Precisão -		Limites de Detecção e	
		Recuperação (%)		Repetibilidade CV (%)		Quantificação	
		2º Nível		2º Nível		mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
15	Benalaxil	91		7		0,026	0,021
26	Carbossulfano (s)	89		4		0,026	0,021
35	Clorfenvinfós	82		14		0,027	0,022
39	Cresoxim-Metílico (s)	77		8		0,026	0,021
56	Dodemorfe	85		5		0,026	0,021
73	Fenarimol (s)	81		18		0,026	0,021
133	Picoxistrobina (s)	90		7		0,028	0,023
140	Pirifenoxi	78		8		0,117	0,097
153	Quinalfós	82		6		0,026	0,021

Tabela 35 Resultados da avaliação da exatidão, precisão e limite de quantificação no método UPLC para o extrato solúvel de soja no 2º nível de fortificação.

Nº	Substância	Exatidão -		Precisão -		Limites de Detecção e	
		Recuperação (%)	Repetibilidade CV (%)	2º Nível	3º Nível	Quantificação	Quantificação
		2º Nível	3º Nível	2º Nível	3º Nível	mg.kg ⁻¹	µg.mL ⁻¹
19	Bupirinato	95	96	20,1	19	0,013	0,012
22	Cadusafós	81	78	20,0	6	0,013	0,012
41	Deltametrina (s)	90	82	2,5	5	0,013	0,012
52	Dimoxistrobina	96	70	15,3	8	0,013	0,012
73	Fenarimol (s)	106	114	17,8	11	0,013	0,012
77	Fenoxicarbe	97	73	17,7	9	0,013	0,012
92	Halofenozideo	104	104	1,5	7	0,013	0,012
95	Imazalil	95	102	18,8	18	0,013	0,012
101	Isoxationa	102	81	6,4	12	0,013	0,012
132	Penconazol	95	90	4,9	20	0,013	0,012
150	Propiconazol (s)	105	119	20,0	6	0,013	0,012
153	Quinalfós	95	70	20,0	15	0,013	0,012
158	Tetraconazol (s)	115	117	8,0	14	0,014	0,013

Das 149 substâncias selecionadas para o estudo no método HPLC, 5 (bitertanol, dazomete, EPN, espiroxamina e triticonazol) foram excluídas do trabalho por falta de resposta. Das 144 substâncias restantes, 19 apresentaram resultados insatisfatórios, de acordo com os critérios estabelecidos para os ensaios de exatidão e de precisão na matriz soja para o método HPLC, dentre eles, o ciproconazol e o espinosade, que são permitidos para o uso na cultura da soja como descrito na Tabela 36. Para o extrato solúvel de soja no método HPLC, 15 substâncias tiveram o mesmo comportamento, sendo que 4 substâncias (abamectina, diurom, epoxiconazol e espinosade) são permitidas para o uso na cultura da soja. Estas estão relacionadas na Tabela 37. Das 170 substâncias selecionadas para o estudo no método UPLC, 3 (bitertanol, dazomete e EPN) foram excluídas do trabalho por falta de resposta. Das 167 substâncias restantes, 47 apresentaram resultados insatisfatórios de acordo com os critérios estabelecidos para os ensaios de exatidão e de precisão na matriz soja para o método UPLC. Destas, 12 são permitidas para o uso na cultura da soja e na Tabela 38 estão listadas todas estas substâncias. Para o extrato solúvel de soja no método UPLC, 36 substâncias tiveram o mesmo comportamento, sendo que 9 substâncias são permitidas para o uso na cultura da soja. Estas substâncias estão relacionadas na Tabela 39. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

As Figuras 18 e 19 representam o comportamento de todas as substâncias selecionadas para o estudo nos métodos HPLC e UPLC, respectivamente, nos critérios de precisão e exatidão.

Tabela 36 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método HPLC na matriz soja.

Nº	Substância
2	Abamectina (s)
26	Carbossulfano (s)
30	Ciproconazol (s)
32	Ciromazina
35	Clorfenvinfós
36	Clorpirifós (s)
46	Diclorvós
54	Dissulfotom
55	Diurrom (s)
59	Espinosade (s)
74	Fenazaquina
80	Fentiona
89	Fosmete
100	Isoxaflutol
102	Linurom (s)
109	Metamidofós (s)
116	Metomil (s)
140	Pirifenoxi
163	Tiodicarbe (s)

Tabela 37 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método HPLC na matriz extrato solúvel de soja.

Nº	Substância
2	Abamectina (s)
46	Diclorvós
55	Diurrom (s)
58	Epoxiconazol (s)
59	Espinosade (s)
66	Etirimol
70	Famoxadona
78	Fenpiroximato
80	Fentiona
89	Fosmete
95	Imazalil
99	Isoprotiolana
100	Isoxaflutol
144	Pirimifós- Etílico
157	Terbufós

Tabela 38 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método UPLC na matriz soja.

Nº	Substância
11	Azametifós
15	Benalaxil
19	Bupirimato
24	Carbendazim (s)
26	Carbossulfano (s)
27	Carpropamida
28	Ciazofamida
32	Ciromazina
33	Clofentezina
35	Clorfenvinfós
38	Coumafós
39	Cresoxim-Metílico (s)
43	Desmedifam
44	Diazinona
45	Diclofluanida
46	Diclorvós
49	Difenoconazol (s)
52	Dimoxistrobina
53	Diniconazol
54	Dissulfotom
58	Epoxiconazol (s)
62	Etiofencarbe-Sulfona
70	Famoxadona
72	Fenamifós
75	Fenbuconazol
77	Fenoxicarbe
79	Fenpropimorfe
88	Fosalona
89	Fosmete
93	Hexaconazol
95	Imazalil
100	Isoxaflutol
110	Metconazol (s)
116	Metomil (s)
119	Mevinfós
132	Penconazol
137	Pirazofós
147	Procloraz
150	Propiconazol (s)
153	Quinalfós
154	Tebuconazol (s)
155	Tebufenozida (s)
162	Tiobencarbe
163	Tiodicarbe (s)
166	Tolclofós-Metílico
167	Tolilfluanida (s)
172	Triclorfom

Tabela 39 Substâncias com resultados insatisfatórios para os ensaios de exatidão e precisão para o método UPLC na matriz extrato solúvel de soja.

Nº	Substância
2	Abamectina (s)
15	Benalaxil
28	Ciazofamida
31	Ciprodinil
33	Clofentezina
35	Clorfenvinfós
38	Coumafós
39	Cresoxim-Metílico (s)
45	Diclofluanida
46	Diclorvós
53	Diniconazol
54	Dissulfotom
67	Etofemproxi (s)
69	Etrinfós
70	Famoxadona
75	Fenbuconazol
79	Fenpropimorfe
80	Fentiona
82	Fentoato
88	Fosalona
89	Fosmete
93	Hexaconazol
100	Isoxaflutol
110	Metconazol (s)
133	Picoxistrobina (s)
136	Piraclostrobina (s)
137	Pirazofós
145	Pirimifós-Metílico
147	Procloraz
154	Tebuconazol (s)
155	Tebufenozida (s)
157	Terbufós
162	Tiobencarbe
166	Tolclofós-Metílico
167	Tolilfluanida (s)
177	Zoxamida

Figura 18 - Avaliação do desempenho do HPLC na análise das matrizes soja e extrato solúvel de soja.

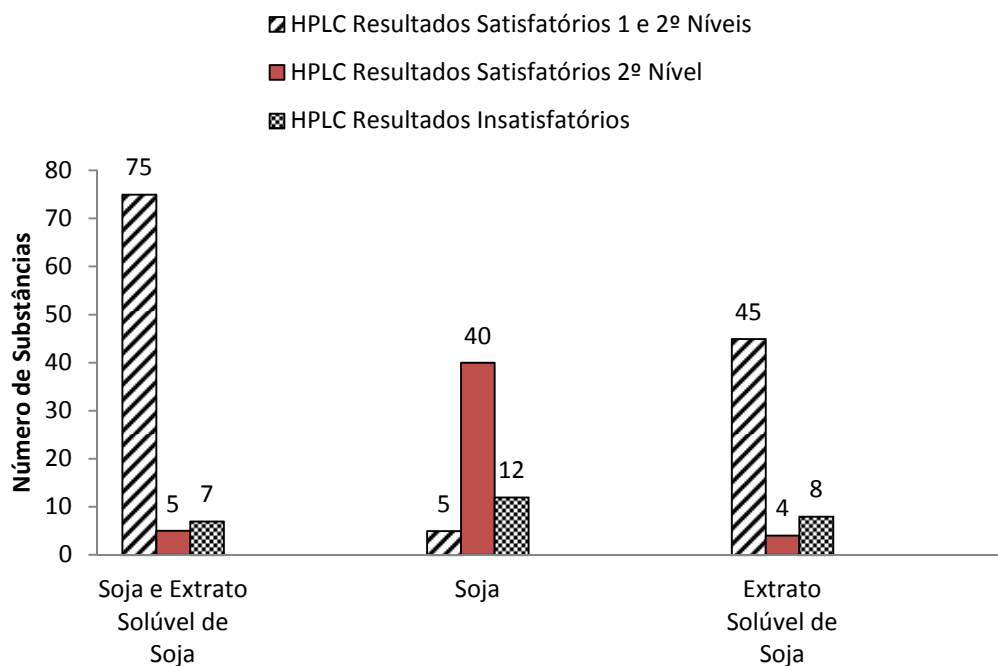
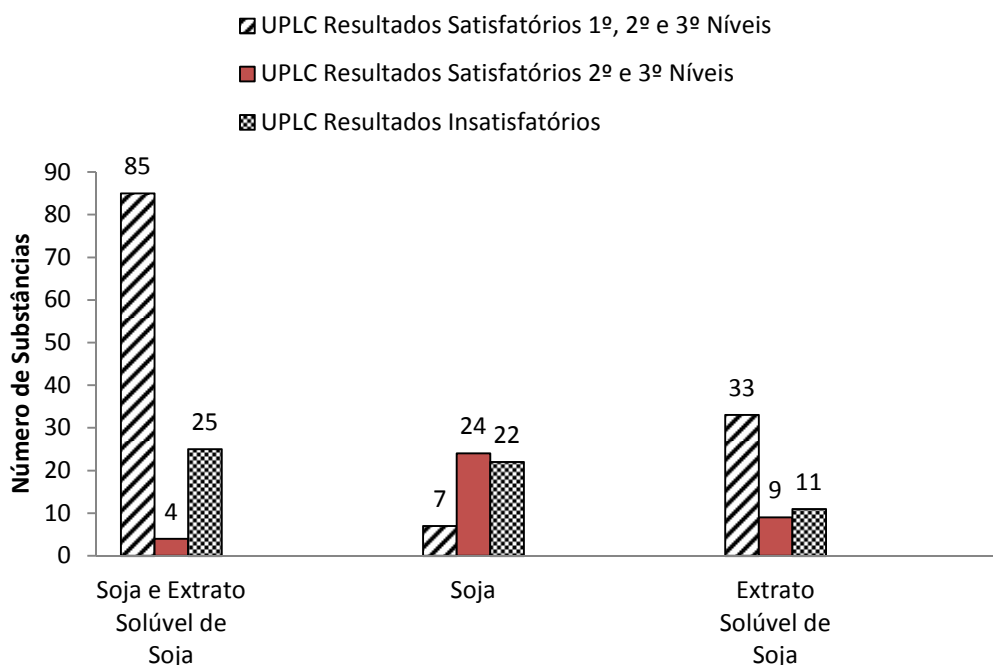


Figura 19 - Avaliação do desempenho do UPLC na análise das matrizes soja e extrato solúvel de soja.



O número de substâncias com resultados insatisfatórios foi maior, tanto na determinação usando o HPLC quanto usando o UPLC, na matriz soja. A análise por HPLC apresentou um número de substâncias insatisfatórias menor nas 2 matrizes

avaliadas. Contudo, o quantitativo de substâncias determinadas por UPLC contemplou 27 substâncias a mais que aquele determinado por HPLC.

O método estudado foi considerado válido, contemplando todos os critérios estabelecidos (seletividade, estudo de linearidade, avaliação da precisão, da exatidão e limites de detecção e quantificação) para 121 substâncias estudadas na matriz soja usando o HPLC, 120 na matriz soja usando o UPLC, 127 na matriz extrato solúvel de soja usando o HPLC e 131 na matriz extrato solúvel de soja usando o UPLC.

4.5 AMOSTRAS

Todas as amostras sólidas foram analisadas segundo os parâmetros definidos na validação do método usando a matriz soja. As amostras líquidas foram analisadas de acordo com a validação com extrato solúvel de soja.

Para a confirmação dos resultados obtidos usando o HPLC, utilizaram-se os critérios estabelecidos pelo SANCO (2012). Nas tabelas 40 e 41, para as amostras sólidas e para as amostras líquidas, respectivamente, encontram-se as curvas analíticas utilizadas, os parâmetros definidos segundo os critérios do SANCO (2012), os limites de detecção e quantificação e quando existentes, os LMRs permitidos para a cultura da soja de 26 substâncias que foram detectadas nas amostras analisadas. Todos os valores representam a média dos resultados encontrados em todos os pontos das curvas analíticas preparadas em cada matriz estudada. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

Tabela 40 Parâmetros analíticos utilizados para a avaliação de resíduos de agrotóxicos em amostras de soja sólidas.

Nº	Substância	Equação de Regressão $y = b \times x \pm a$		Média TR (min)	$\pm 2,5\%$ do TR (min) Permitido	Média Razão de Íons	Tolerância (%) Permitida	\pm Razão de Íons Permitido	LQ (mg.kg ⁻¹)	LMR (mg.kg ⁻¹)
		a (coef. linear)	b (coef. angular)							
10	Azaconazol	2339	2732	14,13	0,35	2,15	25	0,54	0,010	NR
12	Azinófos-Etílico	551	670	15,89	0,40	1,08	20	0,22	0,189	ME
14	Azoxistrobina (s)	2426	8996	14,16	0,35	3,54	20	0,71	0,010	0,50
23	Carbaril	1259	6961	12,49	0,31	4,09	20	0,82	0,010	P
24	Carbendazim (s)	7527	5441	10,24	0,26	7,00	20	1,40	0,010	0,50
28	Ciazofamida	-6512	1943	15,74	0,39	10,59	20	2,12	0,011	P
30	Ciproconazol (s)	6784	2283	15,45	0,39	2,99	25	0,75	NV	0,05
31	Ciprodinil	-6363	3655	17,31	0,43	1,09	20	0,22	0,010	P
33	Clofentezina	-5489	1283	17,57	0,44	2,17	20	0,43	0,187	P
36	Clorpirifós (s)	764	600	18,77	0,47	0,94	20	0,19	NV	0,01
44	Diazinona	-35315	11022	16,90	0,42	2,86	25	0,71	0,014	P
58	Epoxiconazol (s)	-8	812	15,95	0,40	3,89	20	0,78	0,190	0,05
71	Fenamidona	4483	2198	14,57	0,36	1,42	20	0,28	0,010	P
86	Flusilazol	3144	3459	15,99	0,40	1,25	20	0,25	0,011	NR
87	Flutriafol (s)	4310	1805	13,13	0,33	3,24	25	0,81	0,010	0,10
109	Metamidofós (s)	-185	2967	4,06	0,10	3,62	20	0,72	NV	0,01
133	Picoxistrobina (s)	2076	1861	16,22	0,41	1,04	20	0,21	0,204	0,02
135	Butóxido de Piperonila	42645	21680	18,39	0,46	3,57	20	0,71	0,010	NR
136	Piraclostrobina (s)	-21332	6081	16,85	0,42	0,73	20	0,15	0,010	0,10
145	Pirimifós-Metílico	-6847	7465	17,31	0,43	1,43	20	0,29	0,010	P
146	Piriproxifem (s)	17080	10328	18,65	0,47	4,35	20	0,87	0,010	0,05
150	Propiconazol (s)	-627	2389	16,85	0,42	1,01	20	0,20	0,010	0,05
154	Tebuconazol (s)	-2840	241	16,59	0,41	0,07	20	0,01	0,194	0,10
158	Tetraconazol (s)	134	2963	15,50	0,39	1,76	20	0,35	0,005	0,10
170	Triazofós (s)	-28735	13600	15,40	0,39	4,22	20	0,84	0,010	0,02
173	Trifloxistrobina (s)	19121	8516	17,18	0,43	2,01	20	0,40	0,010	0,02

Legenda

- NV Substância não validada.
 NR Substância que não possui registro no país.
 ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
 P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
 (s) Substância permitida para a cultura da soja.

Tabela 41 Parâmetros analíticos utilizados para a avaliação de resíduos de agrotóxicos em amostras de soja líquidas.

Nº	Substância	Equação de Regressão $y = b \times x \pm a$		Média TR (min)	$\pm 2,5\%$ do TR (min) Permitido	Média Razão de Íons	Tolerância (%) Permitida	\pm Razão de Íons Permitido	LQ (mg.kg ⁻¹)	LMR (mg.kg ⁻¹)
		a (interseção)	b (inclinação)							
10	Azaconazol	6288	2373	14,15	0,35	2,17	25	0,54	0,013	NR
12	Azinófos-Etílico	321	800	15,91	0,40	1,16	20	0,23	0,013	ME
14	Azoxistrobina (s)	21262	6970	14,16	0,35	3,51	20	0,70	0,013	0,50
23	Carbaril	12132	6000	12,50	0,31	4,06	20	0,81	0,013	P
24	Carbendazim (s)	12486	4841	10,25	0,26	6,98	20	1,40	0,013	0,50
28	Ciazofamida	1055	1400	15,74	0,39	11,15	50	5,57	0,014	P
30	Ciproconazol (s)	4658	1945	15,48	0,39	3,07	25	0,77	0,013	0,05
31	Ciprodinil	7790	2597	17,31	0,43	1,12	20	0,22	0,013	P
33	Clofentezina	292	735	17,57	0,44	1,99	20	0,40	0,013	P
36	Clorpirifós (s)	454	678	18,77	0,47	1,00	20	0,20	0,013	0,01
44	Diazinona	1332	9118	16,90	0,42	3,01	25	0,75	0,018	P
58	Epoxiconazol (s)	301	740	15,97	0,40	3,89	20	0,78	NV	0,05
71	Fenamidona	3293	2267	14,58	0,36	1,38	20	0,28	0,013	P
86	Flusilazol	4368	2601	15,99	0,40	1,32	20	0,26	0,014	NR
87	Flutriafol (s)	3435	1895	13,13	0,33	1,60	20	0,32	0,013	0,10
109	Metamidofós (s)	6763	3736	4,05	0,10	3,66	20	0,73	0,015	0,01
133	Picoxistrobina (s)	3309	1484	16,26	0,41	1,05	20	0,21	0,028	0,02
135	Butóxido de Piperonila	56195	20821	18,40	0,46	3,65	20	0,73	0,014	NR
136	Piraclostrobina (s)	-380	4719	16,85	0,42	0,75	20	0,15	0,013	0,10
145	Pirimifós-Metílico	5387	5681	17,31	0,43	1,42	20	0,28	0,013	P
146	Piriproxifem (s)	17751	11446	18,65	0,47	4,53	20	0,91	0,013	0,05
150	Propiconazol (s)	5761	1907	16,85	0,42	1,02	20	0,20	0,013	0,05
154	Tebuconazol (s)	89	74	16,59	0,41	0,08	20	0,02	0,013	0,10
158	Tetraconazol (s)	3645	2338	15,50	0,39	1,64	20	0,33	0,006	0,10
170	Triazofós (s)	25913	8673	15,40	0,39	4,21	20	0,84	0,013	0,02
173	Trifloxistrobina (s)	14371	8526	17,20	0,43	1,81	20	0,36	0,013	0,02

Legenda

- NV Substância não validada.
 NR Substância que não possui registro no país.
 ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
 P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
 (s) Substância permitida para a cultura da soja.

Os resultados das amostras sólidas encontram-se listados na Tabela 42 e das amostras líquidas na Tabela 43. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

Tabela 42 Resultados positivos confirmados para as amostras sólidas.

Identificação da amostra	Técnica	Nº	Substância	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração (mg.kg^{-1})	Avaliação TR (min)	Avaliação Razão de Íons	Avaliação LQ	Avaliação LMR
EP01	HPLC	31	Ciprodinil	0,050	0,025	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP01	HPLC	158	Tetraconazol (s)	0,021	0,010	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FI01	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,496	0,246	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
EP02	HPLC	31	Ciprodinil	0,054	0,027	Positivo	Positivo	Positivo	P
PS02	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,044	0,022	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
SO02	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,144	0,071	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP03	HPLC	28	Ciazofamida	0,997	0,491	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP03	HPLC	31	Ciprodinil	0,052	0,026	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP03	HPLC	136	Piraclostrobina (s)	0,064	0,032	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
EP03	HPLC	158	Tetraconazol (s)	0,067	0,033	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
EP03	HPLC	170	Triazofós (s)	0,040	0,020	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FI02	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,306	0,151	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FI02	HPLC	31	Ciprodinil	0,083	0,041	Positivo	Positivo	Positivo	P
SO03	HPLC	135	Butóxido de Piperonila	0,142	0,070	Positivo	Positivo	Positivo	NR
SO03	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	1,415	0,694	Positivo	Positivo	Positivo	P
PS03	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,154	0,075	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP04	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,210	0,102	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FS02	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,421	0,207	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FS02	HPLC	135	Butóxido de Piperonila	0,255	0,125	Positivo	Positivo	Positivo	NR
FS02	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	2,713	1,331	Positivo	Positivo	Positivo	P
PS04	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,270	0,133	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
PS04	HPLC	31	Ciprodinil	0,068	0,034	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP05	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,030	0,015	Positivo	Positivo	Positivo	P
PS05	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,030	0,015	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
PS05	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,023	0,011	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP06	HPLC	31	Ciprodinil	0,071	0,035	Positivo	Positivo	Positivo	P
PS06	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,042	0,021	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
PS06	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,036	0,018	Positivo	Positivo	Positivo	P
EP08	HPLC	136	Piraclostrobina (s)	0,059	0,029	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
EP08	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,062	0,031	Positivo	Positivo	Positivo	P
FS03	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,076	0,037	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FS03	HPLC	31	Ciprodinil	0,128	0,063	Positivo	Positivo	Positivo	P
FS03	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,139	0,068	Positivo	Positivo	Positivo	P
PS08	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,489	0,239	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
PS09	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,070	0,035	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FS04	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,039	0,019	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FS05	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,035	0,017	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
PS11	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,307	0,151	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
PS11	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,026	0,013	Positivo	Positivo	Positivo	P
SO05	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,744	0,356	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
FS06	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,150	0,072	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória

Legenda

- NV Substância não validada.
- NR Substância que não possui registro no país.
- ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
- P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
- (s) Substância permitida para a cultura da soja.

Tabela 43 Resultados confirmados para as amostras líquidas.

Identificação da amostra	Técnica	Nº	Substância	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração (mg.kg^{-1})	Avaliação TR (min)	Avaliação Razão de Íons	Avaliação LQ	Avaliação LMR
EL05	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,328	0,022	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória
EL06	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,637	0,042	Positivo	Positivo	Positivo	Satisfatória

Legenda

- NV Substância não validada.
- NR Substância que não possui registro no país.
- ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
- P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
- (s) Substância permitida para a cultura da soja.

Do universo de 42 amostras analisadas, foram encontrados resultados positivos confirmados em 27 amostras. Destas 27 amostras, 2 eram líquidas e o restante sólida. Das amostras sólidas, foi encontrada contaminação naquelas denominadas fórmulas infantis à base de proteína isolada de soja com ferro para lactentes. Este produto contém a proteína isolada de soja como um dos seus principais ingredientes. As Figuras 20 e 21 representam o comportamento geral dos resultados encontrados.

Figura 20 - Quantitativo de amostras com resultados positivos confirmados das substâncias estudadas.

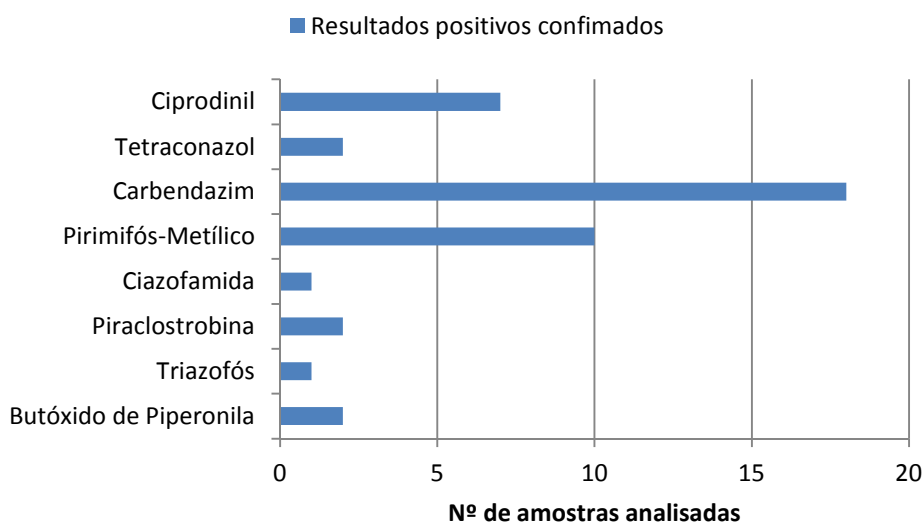
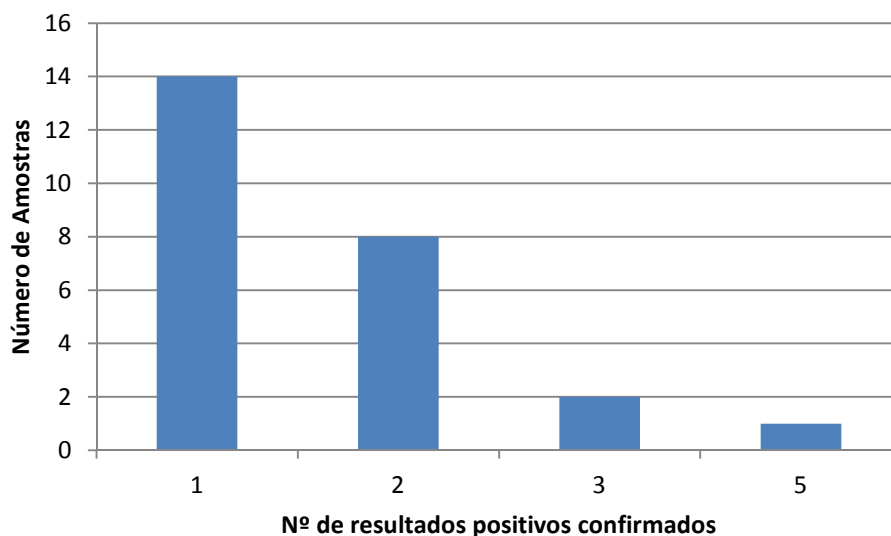


Figura 21 - Relação entre os números dos resultados encontrados nas amostras.



O fungicida ciprodinil da classificação toxicológica III foi encontrado em 7 amostras, inclusive em uma das fórmulas infantis. Esta substância não é permitida para o uso na cultura da soja, porém, é permitido para batata ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$), cebola ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$), maçã (1 mg.kg^{-1}) e tomate ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) (ANVISA, [2013a]). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (“US Environmental Protection Agency – U.S. EPA”), em estudos realizados de exposição ao ciprodinil, não há evidências de efeitos mutagênicos e carcinogênicos em humanos (U.S. EPA, 1998).

O agrotóxico tetraconazol encontrado em duas amostras é permitido para o uso na cultura da soja, com LRM permitido para essa cultura de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Em relação a esta substância todos os resultados foram satisfatórios, pois a concentração encontrada ficou abaixo do LMR (ANVISA, [2013a]). O fígado e os rins são os principais órgãos alvo do tetraconazol. A U.S. EPA o classifica como provável carcinogênico ao homem, com base na ocorrência de tumores de fígado de camundongos machos e fêmeas (U.S. EPA, 2005).

O carbendazim foi o agrotóxico mais encontrado nas amostras, inclusive nos extratos solúveis de soja e nas 2 fórmulas infantis. No entanto, os resultados encontrados também ficaram abaixo do LMR estabelecido que é de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (ANVISA, [2013a]). Os resíduos de carbendazim e tiofanato-metílico são expressos como carbendazim, no entanto, não existe padrão disponível no laboratório para o desenvolvimento do trabalho. De acordo com o relatório do IBAMA (2010), o carbendazim é o 3º IA que possui mais marcas comerciais (produtos formulados) com ação fungicida. O carbendazim está entre um dos 5 IA mais comercializados no estado do Amapá (IBAMA, 2010). Segundo a Organização Mundial de Saúde e a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (“World Health Organization – WHO/ Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO”), a exposição ao carbendazim aumentou a incidência de tumores hepáticos benignos e malignos em ambos os sexos de camundongos durante um estudo de dois anos. Foi observado também um aumento de malformações e anomalias em ratos. Não foi observado efeito mutagênico nos estudos relacionados (IPCS INCHEM, 1996).

O organofosforado pirimifós-metílico, da classificação toxicológica III, foi encontrado em 10 amostras de soja e também não é permitido para a cultura da soja, mas é permitido para as culturas de alface (5 mg.kg^{-1}), arroz (10 mg.kg^{-1}),

cevada (10 mg.kg^{-1}), citros (5 mg.kg^{-1}), couve (2 mg.kg^{-1}), feijão ($0,5 \text{ mg/kg}$), feijão-vagem ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), milho (10 mg.kg^{-1}) e trigo (10 mg.kg^{-1} e farinha 5 mg.kg^{-1}). A IDA é de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p. c.}$. Este também pode ser empregado como domissanitário (ANVISA, [2013a]). A maior concentração de agrotóxico encontrada foi a de $1,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ do pirimifós-metílico na farinha de soja torrada integral. Segundo a WHO/FAO, não há evidências de atividades carcinogênica, mutagênica ou neurotóxica nos estudos conduzidos para o pirimifós-metílico. Ele pode causar inibição da colinesterase em humanos podendo superestimular o sistema nervoso central causando náusea, confusão, tonteira e, em exposições muito altas, paralisia respiratória e morte (IPCS INCHEM, [2013]).

O fungicida ciazofamida, da classificação toxicológica III e IDA de $0,17 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p.c.}$, foi encontrado em apenas uma amostra, embora não seja permitido em cultura de soja. Ela é permitida para alface ($0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), batata ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$), cebola ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), melão ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), tomate ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) e uva ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$). E também é permitida para uso não alimentar no cultivo de rosa (ANVISA, [2013a]). Lesões de pele, que podem se originar de uma alergia sistêmica, foram observadas nos camundongos machos em um estudo de carcinogenicidade com duração de 18 meses. Não há evidências de que a ciazofamida possa ser carcinogênica, tal como indicado em estudos de carcinogenicidade com ratos e camundongos. A U.S. EPA a classifica como não provável de ser carcinogênico para humanos (U.S. EPA, 2004).

A piraclostrobina é permitida para a soja na concentração de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ e foi encontrada em duas amostras de soja com resultados abaixo do LMR. Os resultados da piraclostrobina são expressos como a soma da piraclostrobina e seu metabólito N-[[1-(4-clorofenil)pirazol-3-il]oxil-o-tolil], porém também não existe no laboratório esse padrão disponível. A piraclostrobina está em 8º lugar dos 10 mais IA comercializados com ação fungicida e, também, está entre o 9º IA que possui mais marcas comerciais (produtos formulados) com ação fungicida. A piraclostrobina está entre um dos 5 IA mais comercializados no estado de Roraima (IBAMA, 2010). A piraclostrobina pode ser fatal se engolida podendo causar importante ou temporário dano ocular, irritação na pele e é perigosa se absorvida pela pele. Estudos in vitro e em um ensaio in vivo com a piraclostrobina apresentaram resultados negativos de genotoxicidade em camundongos. Foi estudado ainda o potencial carcinogênico em ratos e camundongos. Com base nos resultados do teste e na ausência de

genotoxicidade, a piraclostrobina foi considerada suscetível de apresentar um risco carcinogênico para o homem (FAO, [2003]).

O triazofós também é permitido na concentração de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ e este foi encontrado em apenas uma amostra com resultado satisfatório (ANVISA, [2013a]). O triazofós não possui efeito carcinogênico em ratos e camundongos (TOXNET, [2013]).

O butóxido de piperonila não é registrado na ANVISA como agrotóxico, porém na Comunidade Européia pertence a categoria dos sinergistas que são substâncias que potencializam a ação de outros agrotóxicos. O efeito do agrotóxico com a presença do sinergista é maior que a soma dos efeitos individuais de cada um (CASARETT, 2008). Essa substância foi encontrada em duas amostras de soja, na concentração de $0,07$ e $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. A U.S. EPA classifica o butóxido de piperonila dentro do grupo C, como possível agente carcinogênico ao homem. Em um estudo crônico/carcinogênico em ratos, foram observados efeitos carcinogênicos positivos. Não foram observados efeitos mutagênico ou neurotóxico nos estudos conduzidos (U.S. EPA, 2006).

As amostras FS03 e FS06 têm como principal ingrediente a farinha de mandioca e a proteína texturizada de soja em 2º lugar. Foi encontrado contaminação de carbendazim, ciprodinil e pirimifó-metílico na amostra FS03 e carbendazim na amostra FS06. O carbendazim também é permitido para as culturas de algodão ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), arroz ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$), citros (5 mg.kg^{-1}), feijão (2 mg.kg^{-1}), maçã (5 mg.kg^{-1}), milho ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) e trigo ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Esta substância possui a aplicabilidade como preservante de madeira (ANVISA, [2013a]).

Os resultados negativos encontram-se descritos na Tabela 44 e representados na Figura 22 e 23. A letra “s” ao lado do nome das substâncias indica o uso permitido para a cultura da soja.

Tabela 44 Lista dos resultados negativos encontrados.

Identificação da amostra	Técnica	Nº	Substância	Avaliação TR (min)	Avaliação Razão de Íons	Avaliação LQ	Avaliação LMR
SO01	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
SO01	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP01	HPLC	86	Flusilazol	Positivo	Positivo	< LQ	NR
EP02	HPLC	150	Propiconazol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP03	HPLC	12	Azinfós-Etílico	Positivo	Positivo	< LQ	ME
EP03	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP03	HPLC	135	Butóxido de Piperonila	Positivo	Positivo	< LQ	NR
FS01	HPLC	87	Flutriafol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS03	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP04	HPLC	87	Flutriafol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP04	HPLC	158	Tetraconazol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
FS02	HPLC	146	Piriproxifem (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
FS02	HPLC	154	Tebuconazol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Insatisfatória
FS02	HPLC	173	Trifloxistrobina (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS04	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP07	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS06	HPLC	135	Butóxido de Piperonila	Positivo	Positivo	< LQ	NR
EP08	HPLC	58	Epoconazol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Insatisfatória
FS03	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
FS03	HPLC	135	Butóxido de Piperonila	Positivo	Positivo	< LQ	NR
EP09	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
SO04	HPLC	173	Trifloxistrobina (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS10	HPLC	158	Tetraconazol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória

Legenda

- NV Substância não validada.
 NR Substância que não possui registro no país.
 ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
 P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
 (s) Substância permitida para a cultura da soja.

Tabela 44 Continuação Lista dos resultados negativos encontrados.

Identificação da amostra	Técnica	Nº	Substância	Avaliação TR (min)	Avaliação Razão de Íons	Avaliação LQ	Avaliação LMR
EL01	HPLC	36	Clorpirifós (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EL01	HPLC	158	Tetraconazol (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EL04	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EL08	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EL09	HPLC	24	Carbendazim (s)	Positivo	Positivo	< LQ	Satisfatória

Legenda

- NV** Substância não validada.
- NR** Substância que não possui registro no país.
- ME** Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
- P** Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
- (s)** Substância permitida para a cultura da soja.

Tabela 44 Continuação Lista dos resultados negativos encontrados.

Identificação da amostra	Técnica	Nº	Substância	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração (mg.kg^{-1})	Avaliação TR (min)	Avaliação Razão de Ions	Avaliação LQ	Avaliação LMR
SO01	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP06	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Negativo	< LQ	Satisfatória
FS03	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Negativo	< LQ	Satisfatória
FS04	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS02	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
SO02	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP03	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
SO03	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP05	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS05	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP06	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP08	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS08	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS09	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
SO04	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
PS10	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Positivo	< LQ	Satisfatória
EP01	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP01	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,205	0,103	Positivo	Negativo	Positivo	Satisfatória
EP01	HPLC	44	Diazinona	0,053	0,026	Positivo	Negativo	Positivo	P
FI01	HPLC	44	Diazinona	0,053	0,026	Positivo	Negativo	Positivo	P
FI01	HPLC	86	Flusilazol	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	NR
FI01	HPLC	158	Tetraconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP02	HPLC	154	Tebuconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS02	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS02	HPLC	23	Carbaril	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	P
SO02	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
SO02	HPLC	158	Tetraconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP03	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP03	HPLC	44	Diazinona	0,053	0,026	Positivo	Negativo	Positivo	P
EP03	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,036	0,018	Positivo	Negativo	Positivo	P
FS01	HPLC	31	Ciprodinil	0,207	0,101	Positivo	Negativo	Positivo	P
FS01	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,029	0,014	Positivo	Negativo	Positivo	P
FI02	HPLC	33	Clofentézina	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	P
SO03	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,023	0,011	Positivo	Negativo	Positivo	Satisfatória
SO03	HPLC	31	Ciprodinil	0,076	0,037	Positivo	Negativo	Positivo	P
PS03	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP04	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP04	HPLC	154	Tebuconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Insatisfatória
FS02	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
FS02	HPLC	71	Fenamidona	0,195	0,095	Positivo	Negativo	Positivo	P
PS04	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS04	HPLC	44	Diazinona	0,052	0,026	Positivo	Negativo	Positivo	P
PS04	HPLC	71	Fenamidona	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	P
EP05	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP05	HPLC	36	Clorpirifós (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS05	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP06	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP06	HPLC	145	Pirimifós-Metílico	0,040	0,020	Positivo	Negativo	Positivo	P
EP06	HPLC	173	Trifloxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP07	HPLC	154	Tebuconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EP08	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS07	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS07	HPLC	24	Carbendazim (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS07	HPLC	158	Tetraconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS09	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS09	HPLC	30	Ciproconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
FS04	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
SO04	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
SO04	HPLC	158	Tetraconazol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS10	HPLC	24	Carbendazim (s)	0,027	0,014	Positivo	Negativo	Positivo	Satisfatória
PS10	HPLC	31	Ciprodinil	0,067	0,034	Positivo	Negativo	Positivo	P
PS10	HPLC	87	Flutriafol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
FS05	HPLC	10	Azaconazol	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	NR
FS05	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
FS05	HPLC	87	Flutriafol (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
PS11	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória

Legenda

- NV Substância não validada.
NR Substância que não possui registro no país.
ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
(s) Substância permitida para a cultura da soja.
NQ Não quantificado

Tabela 44 Continuação Lista dos resultados negativos encontrados.

Identificação da amostra	Técnica	Nº	Substância	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração (mg.kg^{-1})	Avaliação TR (min)	Avaliação Razão de Íons	Avaliação LQ	Avaliação LMR
EL02	HPLC	109	Metamidofós (s)	NQ	NQ	Negativo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EL03	HPLC	133	Picoxistrobina (s)	NQ	NQ	Negativo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EL01	HPLC	31	Ciprodinil	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	P
EL02	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EL02	HPLC	136	Piraclostrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EL02	HPLC	173	Trifloxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EL03	HPLC	14	Azoxistrobina (s)	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	Satisfatória
EL04	HPLC	12	Azinfós-Etílico	NQ	NQ	Positivo	Negativo	< LQ	ME

Legenda

- NV Substância não validada.
 NR Substância que não possui registro no país.
 ME Substância que possui a monografia excluída na ANVISA.
 P Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja.
 (s) Substância permitida para a cultura da soja.
 NQ Não quantificado

Figura 22 - Relação entre os resultados negativos encontrados para as amostras sólidas.

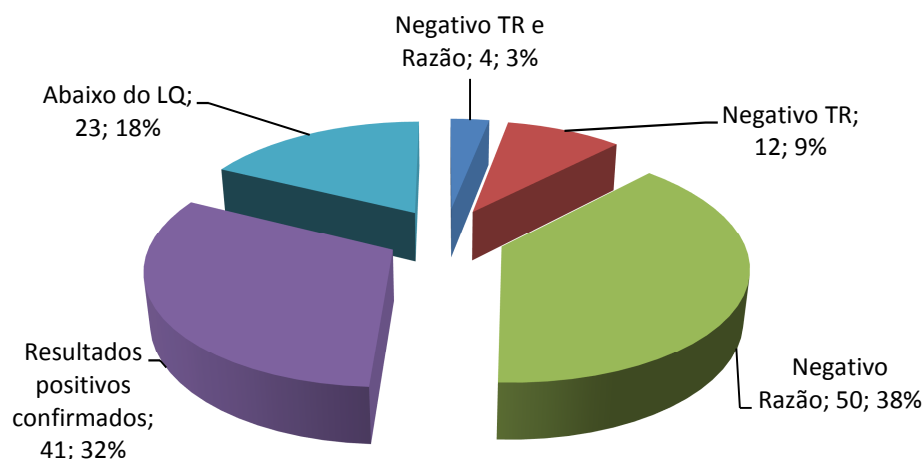
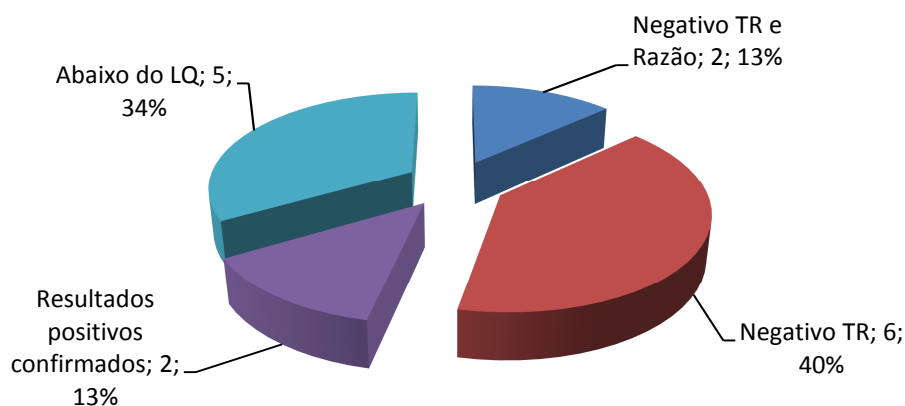


Figura 23 - Relação entre os resultados negativos encontrados para as amostras líquidas.



O tebuconazol foi encontrado e confirmado na amostra FS02, porém a concentração estimada ficou abaixo do limite de quantificação do método estudado

no trabalho, mas seu resultado seria considerado insatisfatório devido a concentração presente na amostra ser superior ao LMR permitido para a soja. Modificações deverão ser estudadas para aprimorar a aplicabilidade do método para essa substância nas matrizes estudadas.

Já o epoxiconazol foi encontrado e confirmado na amostra EP08, porém a concentração estimada também ficou abaixo do limite de quantificação do método aqui estudado, e seu resultado seria considerado insatisfatório devido à concentração presente na amostra ser superior ao LMR permitido para a soja. Modificações deverão ser também estudadas para aprimorar a aplicabilidade do método para essa substância nessas matrizes.

Dentre os alimentos selecionados para o estudo, 13 declararam ser “livre de transgênicos”, sendo que todos são derivados de soja na forma sólida. Dessas amostras, 9 apresentaram contaminação com resíduos de agrotóxicos. As substâncias encontradas foram: o ciprodinil, o carbendazim, a ciazofamida, a piraclostrobina, o tetraconazol, o triazofós e o pirimifós-metílico. A substância mais encontrada nessas amostras foi o carbendazim, encontrado em 5 amostras.

5 CONCLUSÃO

A análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos possui dificuldades no que se refere à quantidade de substâncias permitidas para o uso e controle de pragas na produção de alimentos, a diversidade das características físico-químicas dessas substâncias e o uso indevido de agrotóxicos não permitidos na legislação vigente.

Nesse desafio, os métodos de análise adequados são os multirresiduais, que englobam a quantificação destes agrotóxicos em apenas uma análise. O desenvolvimento e aprimoramento do QuEChERS para diferentes matrizes foi um marco na análise de resíduos de agrotóxicos pois agregou rapidez, facilidade de execução, economia, precisão e exatidão.

Informações de identificação, quantificação e confirmação da presença dos resíduos dessas substâncias são importantes para avaliação do risco real pelo qual a população consumidora está exposta. O avanço da cromatografia líquida associada à espectrometria de massas sequencial subsidia esta necessidade elencando-se como a principal técnica utilizada para a análise de resíduos de agrotóxicos com o maior número de substâncias monitoradas.

No presente contexto, o desenvolvimento e otimização dos parâmetros da técnica analítica selecionada para o presente estudo demonstraram ser adequados para o método proposto dentro dos padrões internacionais de qualidade. A utilização do UPLC foi fundamental para o aumento do número de substâncias monitoradas com diminuição do tempo de análise e aumento de sensibilidade do método. Os requisitos mínimos de validação analítica foram alcançados tanto para o HPLC quanto para o UPLC nas 2 matrizes avaliadas. A aplicação do método QuEChERS acetato nas matrizes soja e extrato solúvel de soja representam um avanço das análises multirresiduais aplicado no laboratório para cerca de 121 substâncias estudadas na matriz soja usando o HPLC, 120 na matriz soja usando o UPLC, 127 na matriz extrato solúvel de soja usando o HPLC e 131 na matriz extrato solúvel de soja usando o UPLC.

Na alimentação humana, a soja entra na composição de vários produtos alimentícios e a indicação do uso desses alimentos inclui pessoas de diversas faixas etárias e diferentes enfermidades. Com esse estudo foi possível evidenciar a presença de diferentes resíduos de agrotóxicos como o ciprodinil, o tetraconazol, o carbendazim, o pirimifós-metílico, a ciazofamida, a piraclostrobina, o triazofós e o

butóxido de piperonila nas amostras avaliadas de alimento com soja, extrato de soja, farinha de soja, farofa à base de soja, fibra de soja, fórmula infantil à base de proteína isolada de soja, grãos de soja, proteína de soja, proteína texturizada de soja e salgadinho de soja. Levando-se em consideração que os LMRs são permitidos apenas para a soja em grãos e não existem limites para os diferentes tipos de amostras de alimentos que são consumidos em quantidades e formas distintas, é preocupante a situação encontrada no presente estudo. Outro fator em destaque consiste na presença de resíduos de carbendazim e ciprodinil em fórmulas infantis, visto que não existem limites estabelecidos na legislação nacional para essa faixa etária da população e a IDA quando existente é calculada para um indivíduo de 60 kg.

Os diferentes monitoramentos governamentais não contemplam os alimentos à base de soja, apenas a soja em grãos. Apenas o monitoramento do MAPA agrega este produto de origem vegetal no monitoramento, que por razões diversas em determinadas situações não cumpre com a meta estabelecida da quantidade de amostras analisadas. Esta situação também é preocupante no que se refere ao controle da presença destas substâncias na alimentação com soja. Outro fator determinante no dimensionamento do problema é a presença de resíduos destas substâncias que não possuem registro no país e outras que não possuem o uso permitido para a cultura da soja.

O trabalho desenvolvido possibilitou o estudo do método QuEChERS para aplicação nas matrizes soja e extrato solúvel de soja com extensão aos alimentos à base de soja relacionados nas amostras analisadas. O estudo das técnicas de HPLC e UPLC direcionou o trabalho para o aprimoramento da utilização da técnica que é aplicável a diferentes matrizes de alimentos para cerca de 200 agrotóxicos diferentes. A análise exploratória de amostras selecionadas aleatoriamente nos mercados locais possibilitou o levantamento de evidências do uso inapropriado dos agrotóxicos na soja em desacordo com a legislação vigente. A amostra de extrato de soja concentrado apresentou o maior número de substâncias encontradas, e a substância mais detectada foi o carbendazim em mais de 60% das amostras com resultados positivos confirmados.

REFERÊNCIAS

AAP. Soy Protein-based Formulas: Recommendations for Use in Infant Feeding. **Pediatrics**, v. 101, n. 1, p. 148-153, Jan. 1998.

ABREU, C. R. A. et al. Avaliação química e físico-química de bebidas de soja com frutas tropicais. **Alim. Nutr.**, v. 18, n. 3, p. 291-296, jul./set. 2007.

AGILENT. **Multiresidue Analysis of 301 Pesticides in Food Samples by LC/Triple Quadrupole Mass Spectrometry: 5989-8614EN**. Santa Clara, 2008.

AGILENT. **Multiresidue Analysis of 301 Pesticides in Food Samples by LC/Triple Quadrupole Mass Spectrometry: 5991-1183EN**. Santa Clara, 2012.

ALBERTAZZI, P. Clinical Use of Soy Products. **Int. Congr. Series**, v.1229, p. 189-193, 2002.

ALDER, L. Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS. **Mass Spectrometry Reviews**, v.25, p. 838-865. 2006.

ANDERSON, J. W.; SMITH, B. M.; WASHNOCK, C. S. Cardiovascular and renal benefits of dry bean and soybean intake. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 70, suppl., p. 464S-74S, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Agrotóxicos: agência discute o controle de resíduos no Senado**. 25 nov. 2009. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia#>>. Acesso em: 06 jan. 2010.

_____. **Critérios para a classificação Toxicológica**. [2013]. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B_A3djM_2CbEdFANFW4Q0!/?1dmy&urile=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/inicio/agrotoxicos+e+toxicologia/publicacao+agrotoxico+toxicologia/criterios+para+a+classificacao+toxicologica>. Acesso em: 17 mar. 2013.

_____. **Legislação**. [2011]. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/alimentos?tax=Alimentos&cat=Legislacao&siteArea=Alimentos&pagedesign=Alimentos_N2&WCM_GLOBAL_CONTEX_T=/wps/wcm/connect/Anvisa/Anvisa/Inicio/Alimentos>. Acesso em 10 mai. 2011.

_____. **Monografias Autorizadas**. [2013a]. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>>. Acesso em: 03 jan. 2013.

_____. **Relatório de Atividades de 2009 Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. [2010]. Brasília, 22 de junho de 2010.

Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>>. Acesso em: 23 jun. 2010.

_____. Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Rev. Saúde Pública**, v.40, n.2, p. 361-363. 2006.

ARAÚJO, E. M.; MENEZES, H. C. Composição centesimal, lisina disponível e digestibilidade in vitro de proteínas de fórmulas para nutrição oral ou enteral. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 25, n. 4, p. 768-771, out.-dez. 2005.

BANERJEE, K. et al. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **J. Chrom. A.**, v. 1173, p. 98-109, 2007.

BARROS, F. et al. Avaliação qualitativa e quantitativa de soja geneticamente modificada em fórmulas de nutrição enteral. **Rev. Nutr.**, v. 23, n. 1, p. 49-55, jan./fev. 2010.

BAZILIO, F. S. et al. Uso de planilha eletrônica na verificação da adequação de curva analítica ao modelo linear. **Analytica**, v. 59, p. 60-67, 2012.

BEHRENS, H. J.; DA SILVA, P. A. M. Atitude do Consumidor em Relação à Soja e Produtos Derivados. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 24, n.3, p. 431-439, 2004.

BELO, M. S. S. P. et al. Uso de agrotóxicos na produção da soja do estado do Mato Grosso: Um estudo preliminar de riscos ocupacionais e ambientais. **Rev. bras. Saúde ocup.**, v. 37, n. 125, p. 78-88, out. 2012.

BERNO, L.; I. GUIMARÃES-LOPES., T. G.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G. Avaliação da composição centesimal, digestibilidade e atividade inibitória de tripsina em produtos derivados de soja (*glycine max*). **Alim. Nutr.**, v. 18, n. 3, p. 277-282, jul./set. 2007.

BRANDSCH, C. et al. Effect of proteins from beef, pork, and turkey meat on plasma and liver lipids of rats compared with casein and soy protein. **Nutrition**, v.22, p. 1162-1170, 2006.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a

propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 4 jan. 2002.

_____. Decreto nº 4.680, de 24 de abril de 2003. Regulamenta o direito à informação, assegurado pela Lei nº 8.078, de 11 de setembro de 1990, quanto aos alimentos e ingredientes alimentares destinados ao consumo humano ou animal que contenham ou sejam produzidos a partir de organismos geneticamente modificados, sem prejuízo do cumprimento das demais normas aplicáveis. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 abr. 2003a.

_____. Decreto nº 5.591, de 22 de novembro de 2005. Regulamenta dispositivos da Lei nº 11.105, de 24 de março de 2005, que regulamenta os incisos II, IV e V do § 1º do art. 225 da Constituição, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 nov. 2005b.

_____. Decreto nº 6.041, de 8 de fevereiro de 2007. Institui a Política de Desenvolvimento da Biotecnologia, cria o Comitê Nacional de Biotecnologia e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 fev. 2007a.

_____. Instrução Normativa Interministerial nº 1, de 1º de abril de 2004. Define os procedimentos complementares para aplicação do Decreto nº 4.680, de 24 de abril de 2003, que dispõe sobre o direito à informação, assegurado pela Lei nº 8.078, de 11 de setembro de 1990, quanto aos alimentos e ingredientes alimentares, destinados ao consumo humano ou animal, que contenham ou sejam produzidos a partir de Organismos Geneticamente Modificados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 02 abr. 2004.

_____. Instrução Normativa nº 1, de 4 de janeiro de 2013. Promover a publicação dos resultados dos Programas Nacionais de Controle de Resíduos e Contaminantes nas culturas agrícolas de abacaxi, alface, amendoim, arroz, banana, batata, café, castanha-dobrasil, feijão, laranja, limão/lima ácida, maçã, mamão, manga, melão, milho, morango, pimenta do reino, pimentão, soja, tomate, trigo e uva de que trata o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal - PNCRC/Vegetal, no ano-safra 2011/2012. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 07 de jan. de 2013.

_____. Instrução Normativa nº 11, de 15 de maio de 2007. Regulamento Técnico da Soja definindo o padrão oficial de classificação da soja, considerando os seus requisitos de identidade e qualidade intrínseca e extrínseca, de amostragem e de marcação ou rotulagem. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 16 de mai. de 2007b.

_____. Instrução Normativa nº 25, de 9 de agosto de 2011. Definir, para as culturas agrícolas de abacaxi, alface, amendoim, arroz, banana, batata, café, castanha-do-brasil, feijão, laranja, limão, lima ácida, maçã, mamão, manga, melão, milho, morango, pimenta-do-reino, pimentão, soja, tomate, trigo e uva, no ano safra 2011/2012, os limites máximos de resíduos e de contaminantes tolerados para fins de monitoramentos de agrotóxicos, bem como os tipos de análises e número de amostras a serem coletados, e respectivas legendas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 12 de out. de 2011b.

_____. Instrução Normativa nº 26, de 08 de outubro de 2010. Define, para as culturas agrícolas de abacaxi, alface, alho, amendoim, arroz, banana, batata, café, castanha-do-brasil, feijão, laranja, limão, lima ácida, maçã, mamão, manga, melão, milho, morango, pimenta-do-reino, pimentão, soja, tomate, trigo e uva, no ano safra 2010/2011, os limites máximos de resíduos e de contaminantes tolerados para fins de monitoramentos de agrotóxicos, bem como os tipos de análises e número de amostras a serem coletados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 14 de out. de 2010b.

_____. Instrução Normativa nº 40, de 11 de novembro de 2011. Promove a publicação dos resultados dos Programas Nacionais de Controle de Resíduos e Contaminantes nas culturas agrícolas de abacaxi, alface, amendoim, arroz, banana, batata, café, castanha-do-brasil, feijão, laranja, limão/lima ácida, maçã, mamão, manga, melão, milho, morango, pimenta do reino, pimentão, soja, tomate, trigo e uva de que trata o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal - PNCRC/Vegetal, no ano-safra 2010/2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 16 de nov. de 2011a.

_____. Instrução Normativa nº 42, de 31 de dezembro de 2008. Institui o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal - PNCRC/Vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 05 de jan. de 2009.

_____. Lei nº 11.105, de 24 de março de 2005. Estabelece normas de segurança e mecanismos de fiscalização de atividades que envolvam organismos geneticamente modificados - OGM e seus derivados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 mar. 2005a.

_____. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 jul. 1989.

_____. Lei nº 8.078, de 11 de setembro de 1990. Dispõe sobre a proteção do consumidor e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 10 jan. 2007b.

_____. Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000. Altera a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 6 jun. 2000a.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Dez passos para uma alimentação saudável: guia alimentar para crianças menores de dois anos: um guia para o profissional da saúde na atenção básica**. 2. ed. Brasília, 2010a. 72 p.

_____. Portaria nº 2658, de 22 de dezembro de 2003. Define o símbolo de que trata o art. 2º, § 1º, do Decreto 4.680, de 24 de abril de 2003, na forma do anexo à presente portaria. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, de 26 de dez. de 2003b.

_____. Portaria nº 977, de 05 de dezembro de 1998. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de fórmulas infantis para lactentes. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 15 abr. 1999.

_____. Resolução - RDC nº 91, de 18 de outubro de 2000. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de alimento com soja. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 out. 2000b.

_____. Resolução CNNPA nº 14, de 28 de junho de 1978. Estabelecimento do padrão de identidade e qualidade para farinha desengordurada de soja, proteína texturizada de soja, proteína concentrada de soja, proteína isolada de soja e extrato de soja. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 jun. 1978.

BROWN, M. B.; FORSYTHE, A. B. Robust Tests for the Equality of Variances. **Journal of the American Statistical Association**, v. 69, n. 346, p. 364-367, 1974.

CARDOSO, M. H. W. M. **Preparação de um material de referência certificado para controle de agrotóxicos em hortifrutigranjeiros**. 2008. 191 f. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Rio de Janeiro. 2008.

CARDOSO, M. H. W. M. et al . Validação de método para determinação de resíduos de agrotóxicos em tomate: uma experiência laboratorial. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 30, supl. 1, p. 63 – 72, mai., 2010 .

CASARETT and DOULL's **Toxicology: the basic science of poisons**. 7 ed. New York: Mc Grand Hill Medical, 2008.

CHEN, G.; CAO, P.; LIU, R. A multi-residue method for fast determination of pesticides in tea by ultra performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry combined with modified QuEChERS sample preparation procedure. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1406-1411, 2011.

CORTEZ, A. P. B. et al. Conhecimento de pediatras e nutricionistas sobre o tratamento da alergia ao leite de vaca no lactente. **Rev. Paul. Pediatria**, v. 25, n. 2, p. 106-13, 2007.

COUTO, S. M. et al. Validação de um questionário de atitude em relação à soja e seus derivados com clientes da alimentação coletiva. **Rev. Nutr.**, v. 22, n. 5, p. 631-642, set./out. 2009.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: Wiley. 1998. 706 p.

DURDEN, D. A. Positive and negative electrospray LC-MS-MS methods for quantitation of the antiparasitic endectocide drugs, abamectin, doramectin, emamectin, eprinomectin, ivermectin, moxidectin and selamectin in milk. **J. Chrom. B.**, v.850, p. 134-146. 2007.

EMBRAPA SOJA. **Composição da Soja**. 2011a. Disponível em: < http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php?pagina=7 >. Acesso em: 01 out. 2011.

_____. **Dados Econômicos da Soja**. 2011d. Disponível em: < http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=294&cod_pai=17 >. Acesso em: 01 out. 2011.

_____. **Diferentes usos do grão**. 2011f. Disponível em: < http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=25&cod_pai=29 >. Acesso em: 01 out. 2011.

_____. **História da Soja**. 2011b. Disponível em: < http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=112&cod_pai=33 >. Acesso em: 01 out. 2011.

_____. **Soja na alimentação.** 2011c. Disponível em: < http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php >. Acesso em: 24 jul. 2011.

_____. **Soja transgênica.** 2013. Disponível em: < http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=104&cod_pai=152>. Acesso em: 23 jan. 2013.

_____. **Tecnologias de Produção de Soja Região Central do Brasil 2004.** 2011e. Disponível em: < <http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm> >. Acesso em: 01 out. 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **4.19 Pyraclostrobin (210)(T)*.** [2003]. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/006/Y5221E/y5221e0o.htm>>. Acesso em: 17 mar. 2013.

FILLÂTRE, Y. et al. Advantages of the scheduled selected reaction monitoring algorithm in liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry multi-residue analysis of 242 pesticides: a comparative approach with classical selected reaction monitoring mode. **Rapid Comm. Mass Spectrom.**, v. 24, p. 2453 - 2461, 2010.

FUSCALDI, K. C.; MEDEIROS, J. X.; PANTOJA, M. J. Soja Convencional e Transgênica: percepção de atores do SAG da soja sobre esta coexistência. **Rev. Econ. Sociol. Rural**, v. 49, n. 04, p. 991-1020, out/dez. 2011.

HERRERA-HERRERA, A. V. et al. Determination of quinolone residues in infant and Young children powdered milk combining solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **J. Chrom. A.**, v. 1218, n. 42, p. 7608-7614, out. 2011.

HIEMSTRA, M. de KOK., A. Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **J. Chrom. A.**, v. 1154, p. 3-25, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Primeiro relatório sobre comercialização de agrotóxicos no país é lançado pelo Ibama.** 2011. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/publicadas/primeiro-relatorio-sobre-comercializacao-de-agrotoxicos-no-pais-e-lancado-pelo-ibama>>. Acesso em: 01 jan. 2013.

_____. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental,** Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf>. Acesso em: 01 jan. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201212.pdf> Acesso em: 22 jan. 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: DOQ-CGCRE-008**, rev. 04. Rio de Janeiro, 2011.

_____. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos: DOQ-CGCRE-008**, rev. 01. Rio de Janeiro, 2003.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY – IPCS INCHEM. **Data Sheets on Pesticides No. 49: Pirimiphos-methyl**. [2013]. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest49_e.htm>. Acesso em: 17 mar. 2013.

_____. **Who/Fao Data Sheets on Pesticides No. 89: Carbendazim**. 1996. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest89_e.htm>. Acesso em: 17 mar. 2013.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. **Quím. Nova**, v.32, n.4, p. 996-1012. 2009.

KARABELAS, A. J. et al. Impact of european legislation o marketed pesticides - a view from the standpoint of health impact assessment studies. **Environm. Int.**, v.35, p. 1096-1107. 2009.

LEANDRO, C. C. et al. Comparison of ultra-performance liquid chromatography and high-performance liquid chromatography for the determination of priority pesticides in baby foods by tandem quadrupole mass spectrometry. **J. Chrom. A.**, v. 1103, n. 1, p. 94-101, out. 2006.

LEVENE, H. Robust tests for equality of variances. In: OLKIN, I; GHURYE, S.G.; Hoeffding, W.; MADOW, W.G.; MANN, H.B. (Ed.). **Contributions to probability and statistics**. Stanford University Press, p. 278-292, 1960.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. O Estado da Arte da Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência. **Quím. Nova**, v.32, n.1, p. 214-222. 2009.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Soja**. 2011. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>>. Acesso em: 01 out. 2011.

MASTOVSKA, K. et al. Pesticide multiresidue analysis in cereal grains using modified Quechers method combined with automated direct sample introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS techniques. **J. Agric. Food Chem.**, v. 58, n. 10, p. 5959-5972, 2010.

MELLO-DA-SILVA, C. A.; FRUCHTENGARTEN, L. Riscos químicos ambientais à saúde da criança. **J. Pediatr.**, v.81, n.5, supl., p. s205-s211. 2005.

MOL, H. G. J. et al. Toward a Generic Extraction Method for Simultaneous Determination of Pesticides, Mycotoxins, Plant Toxins, and Veterinary Drugs in Feed and Food Matrixes. **Anal. Chem.**, v.80, p. 9450-9459. 2008.

MONTEIRO, J. B. R. et al. Avaliação da qualidade proteica de dois formulados em pó, à base de soja enriquecidos com zinco, selênio e magnésio para utilização em nutrição enteral. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 24, n. 1, p. 006-010, jan.-mar. 2004.

NESTLE-SOY. **Produtos a base de soja**. Disponível em: <[http://www.nestle.com.br/portalanestle/sollys/produtos/sollys original.html](http://www.nestle.com.br/portalanestle/sollys/produtos/sollys%20original.html)> Acesso em: 20 jan. 2011.

PANG, G. et al. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **J. Chrom. A.**, v.1125, p. 1-30. 2006.

PAREJA, L. et al. Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC-MS/MS. **Talanta**, v.83, p. 1613-1622. 2011.

PEREZ, F.; MOREIRA, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v.23, supl. 4, p. S612-S621. 2007.

PHILIPPI, S., T. **Nutrição e Técnica Dietética**. São Paulo: Manole, 2003.

PIZZUTTI, I. R. **Validação de Métodos Multirresíduos de Extração e Desenvolvimento de Método de Purificação por GPC para Análise de Resíduos de Pesticidas em Soja utilizando GC-MS, GC-MS/MS e LC-MS/MS**. 2006. 329 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas Programa de Pós-Graduação em Química. Santa Maria. 2006.

PIZZUTTI, I. R. et al. Design of a compressed air modulator to be used in comprehensive multidimensional gas chromatography and its application in the determination of pesticide residues in grapes. **J. Chrom. A.**, v. 1216, p. 3305-3311, 2009.

PRESTES, O. D. et al. QuEChERS - Um método moderno de preparo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Quím. Nova**, v.32, n.6, p. 1620-1634. 2009.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS – possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scien. Chrom.**, v.3, n.1, p. 51-64. 2011.

RIBANI et al. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Quím. Nova**, v.27, n.5, p. 771-780. 2004.

ROEYTENBERG, A. et al. Cholinergic properties of soy. **Nutrition**, v.23, p. 681-686, 2007.

ROMERO-GONZALEZ, R.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Multiresidue method for fast determination of pesticides in fruit juices by ultraperformance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 76, p. 211-225, 2008.

SACK, C. et al. Collaborative Validation of the QuEChERS Procedure for the Determination of Pesticides in Food by LC-MS/MS. **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, p. 6383 - 6411, 2011.

SANCO - EUROPEAN COMMISSION, DG-SANCO. **Method Validation and Quality Control Procedures For Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.** Document No. SANCO/12495/2011. 01 January 2012. Disponível em <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf > Acesso em: 01 jan. 2013.

SILVA, M. S. et al. Composição química e valor proteico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 26, n. 3, p. 571-576, jul.-set. 2006.

SILVA, S. M.; MURA, P. A. J. **Tratado de alimentação, nutrição e dietoterapia.** São Paulo: Roca, 2007.

SILVEIRA, J. M. F. J.; BORGES, I. C.; BUAINAIN, A. M. BIOTECNOLOGIA e AGRICULTURA da ciência e tecnologia aos impactos da inovação. **São Paulo em Perspectiva**, v. 19, n. 02, p. 101-114, abr/jun. 2005.

SIQUEIRA, S. L. D.; KRUSE, M. H. L. Agrotóxicos e Saúde Humana: contribuição dos profissionais do campo da saúde. **Rev. Esc. Enferm. USP**, v.42, n.3, p. 584-590. 2008.

SOBREIRA, A. E. G.; ADISSI, P. J. Agrotóxicos: falsas premissas e debates. **Ciênc. Saúde Coletiva**, v.8, n.4, p. 985-990. 2003.

SOUZA S. V. C. **Procedimento para validação intralaboratorial de métodos de ensaio: delineamento e aplicabilidade em análises de alimentos**. 2007. 296 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, n. 1–2, p. 25-35, 2005.

STOPPELLI, I. M. D. B. S.; MAGALHÃES, C. P. Saúde e Segurança Alimentar: A Questão dos Agrotóxicos. **Ciênc. Saúde Coletiva**, v.10, supl, p. 91-100. 2005.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for a single-laboratory validation of methods of analysis. **Pure Applied Chemistry**, v.74, p. 835-855, 2002.

TOXICOLOGY DATA NETWORK - TOXNET. **Triazofos**. [2013]. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6455>>. Acesso em: 17 mar. 2013.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U.S. EPA. **Pesticide Fact Sheet: Cyazofamid**. Washington D.C., 2004. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-085651_01-Sep-04.pdf>.

_____. **Pesticide Fact Sheet: Cyprodinil**. Washington D.C., 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-288202_06-Apr-98.pdf>.

_____. **Pesticide Fact Sheet: Tetraconazole**. Washington D.C., 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-120603_01-Apr-05.pdf>.

_____. **Registration Eligibility Decision for Piperonyl Butoxide (PBO): List B, Case No. 2525**. Washington D.C., 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/piperonyl_red.pdf>.

VEIGA, M. M. Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental. **Ciênc. Saúde Coletiva**, v.12, n.1, p. 145-152. 2007.

VIEIRA, C.R.; CABRAL, L.C.; DE PAULA, A. C. O. Composição Centesimal e Conteúdo de Aminoácidos, Ácidos Graxos e Minerais de Seis Cultivares de Soja

Destinadas à Alimentação Humana. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 34, n. 7, p. 1277-1283, 1999.

WATERS. A rapid method for the screening and confirmation of over 400 pesticide residues in food: 720002628EN. Milford, 2012.