

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

GABRIELLE DOS SANTOS LEITE

INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM MILHO PARA O
CONSUMO HUMANO

CERRO LARGO

2023

GABRIELLE DOS SANTOS LEITE

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM MILHO PARA O
CONSUMO HUMANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química, Licenciatura, da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Liziara da Costa Cabrera

CERRO LARGO

2023

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Leite, Gabrielle dos Santos
INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM MILHO PARA
O CONSUMO HUMANO / Gabrielle dos Santos Leite. -- 2023.
40 f.:il.

Orientadora: Doutora Liziara da Costa Cabrera

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Licenciatura em Química, Cerro Largo,RS, 2023.

1. Agrotóxicos; alimentos; milho; segurança
alimentar.. I. Cabrera, Liziara da Costa, orient. II.
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

GABRIELLE DOS SANTOS LEITE

INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE AGROTÓXICOS EM MILHO PARA O
CONSUMO HUMANO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química, Licenciatura, da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 28/03/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Dr.ª Liziara da Costa Cabrera – UFFS
Orientadora

Ms. Jonas Simon Dugatto – UFFS
Avaliador

Prof. Dr.ª Mariana Boneberger Behm – UFFS
Avaliadora

Dedico este trabalho aos meus pais, que
mediram esforços para que eu pudesse
concluir meus estudos.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, a Deus! Pela sua infinita bondade e misericórdia sobre a história da minha vida, em todas as suas fases.

Aos meus pais, Eliane e Eduardo, ao meu irmão Carlos, aos meus avôs, Cida, Ze e Natalino e, ao meu saudoso bisavô Messias pelo amor incondicional, aos meus familiares mais próximos e ao meu amado companheiro Shau. Essa conquista é reflexo do quão importantes vocês são em minha vida e o quão valioso é nossa rede de apoio.

Ao Rio Grande do Sul, estado que tem parte do meu coração.

Ao meu parceiro de vida, Ariel.

A minha Orientadora Professora Dr.^a Liziara Cabrera, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, por toda paciência, dedicação, apoio e incentivo, ao longo de toda a minha graduação, és um grande exemplo. Muito obrigada!

As minhas colegas de laboratório, em especial, a Rafaela Morelato por todo apoio e incentivo que construímos juntas, em momentos de alegrias e tristezas. A Letícia, Laila, Endi e Miqueias pela disponibilidade de tempo no desenvolvimento das etapas analíticas e todo o trabalho em equipe e crescimento.

A equipe técnica laboratorial da UFFS/Campus Cerro Largo - RS pelo amparo, em especial, ao Jonas Dugatto, por todo o auxílio e paciência nesse processo.

Aos meus professores responsáveis pela minha formação em todas as fases do meu desenvolvimento, básica e superior, ao ensino e conhecimentos científicos transpostos.

A todas as amigas que construí ao longo da minha fase de graduação, a hospitalidade daqueles que me receberam de braços abertos no Rio Grande do Sul, Cerro Largo e Região, sem dúvidas fizeram toda a diferença para a idealização de um sonho/objetivo que, hoje, é uma vitória.

A Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) campus Cerro Largo/RS, pelo suporte oferecido no desenvolvimento dessa pesquisa, és referência de uma educação pública e de qualidade e por fim, agradeço a oportunidade de me tornar Professora de Ciências e Química.

No início, muitos vão rir de você, na metade do caminho vão te julgar e dizer que você está louco, mas lá no final, vão te dar parabéns, alguns dirão que foi sorte, a maioria se aproximará querendo se aproveitar, e poucos, bem poucos talvez ninguém, terá te apoiado do começo ao fim (CARNEIRO, 2022, não paginado).

RESUMO

O milho é uma das culturas agrícolas de alta demanda mundial, potencial econômico e industrial, uma vez que é um cereal muito utilizado como base da alimentação da população e global na sua forma *in natura* ou em seus subprodutos. É um alimento rico em proteínas e carboidratos, assim como das suas diversas fontes de uso e aplicações, é essencial como matéria-prima para a área industrial, por exemplo, na produção de insumos para ração animal. O presente estudo teve como objetivo determinar 16 agrotóxicos em amostras de milhos enlatados e *in natura* para o consumo humano. As amostras foram adquiridas em supermercados na cidade de Cerro Largo, localizada no noroeste do Rio Grande do Sul, e em outras cidades de próximas. Para o preparo de amostras, utilizou-se do método QuEChERS e para a separação e quantificação a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS). Dos resultados obtidos, quanto a presença dos agrotóxicos, não foi detectado nenhum dos compostos monitorados, mostrando que as amostras estão em conformidade para o consumo humano. No entanto, é importante ressaltar que monitoramentos contínuos dessas amostras devem ocorrer, assim como a investigação de outros compostos não contemplados nesse estudo. Ademais, salienta-se que o monitoramento de agrotóxicos em produtos alimentícios é essencial para segurança alimentar.

Palavras-chave: Métodos (Técnicas) analíticos; Substâncias químicas tóxicas; Grãos; Qualidade dos alimentos.

ABSTRACT

Corn is one of the agricultural crops with high demand worldwide, economic and industrial potential, since it is a cereal widely used as the basis of food for the population and globally in its raw form or in its by-products. It is a food rich in protein and carbohydrates, and of its various sources of use and applications, it is essential as a raw material for the industrial area, for example, in the production of inputs for animal feed. The present study aimed to determine 16 pesticides in samples of canned and fresh corn for human consumption. The samples were purchased in supermarkets in the city of Cerro Largo, located in the northwest of Rio Grande do Sul, and in other nearby cities. For sample preparation, the QuEChERS method was used and for separation and quantification the liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC-MS). From the results obtained, regarding the presence of pesticides, none of the monitored compounds were detected, showing that the samples are in compliance for human consumption. However, it is important to emphasize that continuous monitoring of these samples should occur, as well as the investigation of other compounds not covered in this study. Furthermore, it is emphasized that the monitoring of pesticides in food products is essential for food safety.

Keywords: Analytical Methods (Techniques); Toxic chemicals; Grains; Food quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Anatomia interna do milho com destaque para xilema (xylem) e floema (phloem)	19
Figura 2 - Composição anatômica básica a do grão de milho	20
Figura 3 - Classificados em cinco tipos, de acordo com seu formato e composição	21
Figura 4 - Processamento de milho para a obtenção de subprodutos através da moagem via seca	23
Figura 5 - Processamento de milho para a obtenção de subprodutos, através da moagem via úmida	25
Figura 6 - Representação do método de QuEChERS aplicado nesse estudo.....	30
Figura 7 - Curva de calibração (A) e cromatograma (B) do composto atrazina.....	32
Figura 8 - Cromatogramas obtidos com sinal do padrão analítico 2,4 – D em (A) e (B) na amostra).....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação toxicológica dos agrotóxicos conforme a determinação da DL50.....	17
Tabela 2 - Classificação dos agrotóxicos analisados nesse estudo e parâmetros do método cromatográfico.....	19
Tabela 3 - Percentual constituinte total indicado nas estruturas físicas específicas do grão de milho.....	21
Tabela 4 - Dados da validação do método (Hass, 2021) e limites máximo de resíduos permitidos no milho.....	31

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais produtos e aplicações industriais do grão de milho, através da moagem por via seca.....	24
Quadro 2 - Principais produtos e aplicações industriais do grão de milho, através do processamento por via úmida.....	25
Quadro 3 - Descrição das amostras de milho conforme a marca, origem, tipo de amostras e local adquirido.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Clean-up	Limpeza
C18	Sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, Octadecilsilano
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
COVID-19	<i>Corona Virus Disease</i> 2019, da sigla em inglês
DL ₅₀	Dose Letal para 50% da amostra
d-SPE	Extração em fase sólida dispersiva, do inglês, <i>Dispersive Solid Phase Extraction</i>
LC	Cromatografia Líquida, do inglês <i>Liquid Chromatography</i>
LMR	Limites Máximos de Resíduos
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MS	Espectrometria de massas, do inglês <i>Mass Spectrometry</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
RS	Rio Grande do Sul
RSD	Desvio padrão relativo
R ²	Coefficiente de correlação
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PSA	Amina Primária e Secundária, do inglês <i>Primary Secondary Amine</i>
QuEChERS	Rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto, seguro, do inglês <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, safe</i>
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul
VPM	Valores Máximos Permitidos

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos.....	15
1.2	JUSTIFICATIVA.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	AGROTÓXICOS E ALIMENTOS.....	16
2.2	O MILHO.....	20
2.3	PRODUÇÃO DE MILHO A NÍVEL BRASIL	21
2.3.1	Processamento do milho	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1	PADRÕES E REAGENTES	26
3.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES E DADOS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	26
3.3	AMOSTRAS	26
3.4	MÉTODO ANALÍTICO	27
3.4.1	Condições do LC-MS	27
3.4.2	Preparo de amostra	28
3.4.3	Dados da validação do método proposto.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5	CONCLUSÃO	34

1. INTRODUÇÃO

O milho é considerado uma das maiores culturas agrícolas do mundo (MIRANDA, 2021). Das suas diversas maneiras de usos e aplicações, este cereal se destaca ao consumo *in natura*, à produção de *commodities* agrícolas destinadas à exportação, em alimentos processados ou para a produção de conservas e enlatados. Na economia tem ação estratégica em várias cadeias produtivas como insumo na produção de proteína animal, combustíveis, bebidas, polímeros e biocombustíveis (CHAICOUSKI, 2020; CONAB, 2015; MIRANDA et al., 2021; MIGUEL *et al.*, 2022).

Para Cabrera *et al.* (2014) e Silva (2022) as preocupações na obtenção de alimentos de boa qualidade e valor nutritivo se tornou uma questão emergente na atualidade, uma vez que essa está relacionada, principalmente, à minimização de patógenos prejudiciais à segurança alimentar e ao uso excessivo de agrotóxicos em alimentos e seus possíveis riscos à saúde humana e aos compartimentos ambientais.

A problemática de excesso de agrotóxicos ao meio ambiente está relacionada à contaminação do solo e dos recursos hídricos, esses compartimentos podem ser contaminados devido ao escoamento superficial, lixiviação e atmosfera (STEFFEN, 2011; FRAGA *et al.*, 2016). Para Melo (2019), esses fatores levam também à contaminação dos alimentos, uma vez que esses são recursos naturais essenciais para a produção.

A contaminação ambiental e dos alimentos contribui com os impactos à saúde, que além da ingestão de água e alimentos contaminados, os humanos podem ser expostos por vias cutâneas e respiratórias, especialmente trabalhadores rurais e residentes de áreas agrícolas.

Para Rigotto *et al.* (2014), os agrotóxicos consistem em um problema de saúde pública devido à exposição da população e ao meio ambiente. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no Brasil, com o auxílio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) em diferentes estudos atestam contaminações de vários alimentos comuns a população brasileira por resíduos de agrotóxicos acima dos valores máximos permitidos (VMP).

Este estudo tem como objetivo aplicar um método analítico para a determinação de resíduos de 16 agrotóxicos em amostras de milho enlatados de supermercados da cidade de Cerro Largo, e em amostra de milho *in natura* da região, visando alertar as autoridades locais e a comunidade local no que se refere à importância da avaliação de risco.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de milho para consumo humano na região de Cerro Largo - RS.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a contaminação de resíduos de 16 agrotóxicos em amostras de milho processadas, enlatadas, de sachê e *in natura* de diferentes marcas encontradas nos supermercados da região;
- Avaliar a contaminação de resíduos de agrotóxicos em amostras de milho *in natura*, vendido no comércio da região;
- Verificar o efeito dos processamentos em amostras de milho, enlatados, de sachê e *in natura* de diferentes marcas encontradas nos supermercados da região e *in natura* na quantidade, contaminação de resíduos de agrotóxicos.

1.2 JUSTIFICATIVA

Segundo Melo *et al.* (2019) estudos de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos são de grande importância uma vez que podem causar efeitos prejudiciais à saúde humana como carcinogênicos e alterações no sistema neurológico. O monitoramento de alimentos contribui para determinar a sua qualidade aos consumidores afim de verificar possíveis contaminações que possam afetar ao ser humano (LINTELMANN *et al.*, 2003; OSHITA *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2023). Nesse contexto, este trabalho se fundamenta pela necessidade de monitoramento de milho *in natura* e processados (enlatados e em sachê), para fins de identificação das principais fontes de contaminação destes alimentos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AGROTÓXICOS E ALIMENTOS

A prática agrícola tem sido difundida e aplicada desde os primórdios da humanidade e com o advento da Revolução Verde (1960), com o objetivo de intensificar e aumentar a produtividade de alimentos em escala global com a inserção de um novo padrão tecnológico nas práticas agrícolas, desde a utilização de sementes geneticamente modificadas a utilização de insumos, adubos e agrotóxicos que influenciam diretamente nas diversas matrizes ambientais (FERNANDES *et al.*, 2020; MOURA *et al.*, 2021; NARCISA *et al.*, 2018).

Os agrotóxicos são produtos químicos sintéticos amplamente utilizados no setor de produção da agricultura intensiva para prevenir infestações de pragas agrícolas, melhorar a qualidade e quantidade dos alimentos durante o crescimento no campo (VIEIRA *et al.*, 2017).

No Brasil, a definição do termo agrotóxicos está disposta pela legislação nº 7.802, de 11 de julho de 1989 e regulamentado pelo Decreto nº 4074, de janeiro de 2002, “Lei dos Agrotóxicos” o qual apresenta as disposições, definições e afins sobre os agrotóxicos, sendo em seu art. 2º, definido:

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 (BRASIL, 2022, não paginado).

Outras atribuições consideradas por essa legislação se refere ao seu amparo em termos de meio ambiente e na saúde pública, aspectos abrangentes relacionados à pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, ao 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, desde que esses estejam de acordos com as exigências federais da área (BRASIL, 1989; IZOLANI, 2021).

Os agrotóxicos são classificados em diferentes categorias conforme o uso, o tipo de ação, e a estrutura química (RAWTANI, 2018). Assim, substâncias químicas como herbicidas selecionam populações de plantas e destroem ervas daninhas (BOTELHO *et al.*, 2020). Os inseticidas são utilizados no controle de insetos vetores de doenças, a cigarrinha (*Dalbulus*

maidis) por exemplo, é um exemplo de praga que causa redução do rendimento da cultura do milho (SILVA *et al.*, 2021; JUNIOR e GHELLER, 2022). Os fungicidas geralmente são recomendados para o combate de doenças causadas por fungos, na atualidade a mancha branca (*Pantoea ananatis*) é uma das principais doenças do milho. (BORTH *et al.*, 2021).

Apesar de existir uma grande variabilidade de classes de agrotóxicos para o combate de pragas agrícolas, o uso indiscriminado representa uma fonte de contaminação para a saúde humana e ao meio ambiente. Nesse sentido, os resíduos desses compostos devem estar em conformidade com os Limites Máximos de Resíduos (LMRs) estabelecidos por órgãos reguladores (FACCO, 2013; FACCO, 2017; VARA *et al.*, 2023).

Para avaliar os riscos de contaminação e estabelecer medidas de segurança para a saúde humana a ANVISA possui regulamentos e critérios de estudos toxicológicos e segue parâmetros internacionais, como os de Dose Média Letal (DL₅₀) que é a dose expressa em miligramas do ingrediente ativo por quilogramas de peso vivo (mg/kg), necessária para matar 50% dos animais testados.

Tabela 1- Classificação toxicológica dos agrotóxicos conforme a determinação da DL₅₀

Classe	Classificação toxicológica	Faixa colorida	DL₅₀ (mg.kg⁻¹)
I	Extremamente Tóxico	Vermelha	5
II	Altamente Tóxico	Vermelha	5 -- 50
III	Moderadamente Tóxico	Amarela	50 -- 500
IV	Pouco Tóxico	Azul	500 – 5.000
V	Improvável de Causar Dano Agudo	Azul	> 5.000

Fonte: Adaptado de ANVISA, 2020.

No Brasil, regulado pela ANVISA o PARA consiste em uma ação nacional para monitorar resíduos de agrotóxicos nos alimentos através do consumo e exposição, para amenizar com medidas protetivas possíveis, riscos à saúde humana. A Organização Mundial da Saúde (OMS) incluiu esses dados no Sistema Global de Monitoramento do Meio Ambiente - Programa de Monitoramento e Avaliação de Contaminação de Alimentos, comumente conhecido como GEMS/Food. (ANVISA, 2020).

No último PARA, durante o ciclo 2017/2018 do Plano Plurianual 2017-2020, os relatórios apresentam os resultados de 4.616 amostras para quatorze alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira que incluem: abacaxi, alface, alho,

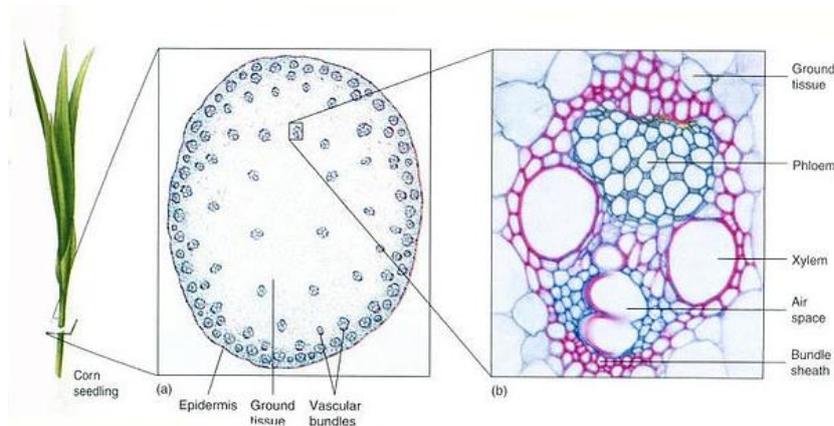
arroz, batata-doce, beterraba, cenoura, chuchu, goiaba, laranja, manga, pimentão, tomate e uva, sendo essas amostras coletadas em estabelecimentos do varejo. No ano de 2020, devido à pandemia causada pelo coronavírus (COVID-19) - doença infecciosa causada pelo vírus SARS-CoV-2 foram dadas como suspensas de forma temporária as coletas e não foram divulgados os resultados das coletas feitas no ciclo do segundo semestre de 2018 e 2019.

Assim, como pode ser verificado a necessidade do monitoramento de multiresíduos de agrotóxicos em diversas matrizes, nesse caso, em alimentos como os cereais, utilizam-se métodos e técnicas analíticas multiresíduos com baixos limites de detecção para a determinação e quantificação desses resíduos. O método QuEChERS do inglês (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) consiste em um método rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro detalhado por Anastassiades *et al.* (2003), que conquistou espaço na literatura mundial devido a sua eficiência de extração (FACCO, 2017; HASS, 2021; VARA *et al.*, 2023), e quando associado a técnica de cromatografia líquida (LC) de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) permite a determinação e quantificação desses compostos orgânicos.

Basicamente, o método QuEChERS consiste na extração do analito utilizando acetonitrila (ACN) para a partição seguido de uma etapa de adição de sais com o congelamento com a etapa de limpeza do extrato orgânico usando extração em fase sólida dispersiva (d-SPE) (HASS, 2021).

Na pesquisa de Hass (2021), os 16 agrotóxicos validados e determinados no método usados são comumente usados na cultura do milho, em relação aos modos de ação, esses são classificados em de contato ou sistêmico desses classificados em herbicidas, fungicidas e inseticidas, em relação aos modos de ação, o agrotóxico sistêmico atua na parte interna da planta utilizando o floema e o xilema (Figura 1) para se transloucar, um exemplo é a azoxistrobina usada no combate da mancha branca causada pela bactéria *Pantoea ananatis* e o fungo *Phaeosphaeria maydis*. Os compostos de ação de assistêmico ou contato são adsorvidos na superfície da planta e não penetram nos tecidos vegetais (ANVISA, 2020; HASS, 2021; SILVA *et al.*, 2022).

Figura 1 - Anatomia interna do milho com destaque para xilema (xylem) e floema (phloem)



Fonte: Blog Morfoanatomia Vegetal 2013.

Na tabela 2, apresenta-se classificação dos 16 agrotóxicos em amostras de milho e os detalhes do método de análise.

Tabela 2- Classificação dos agrotóxicos analisados nesse estudo e parâmetros do método cromatográfico

Agrotóxico	Fórmula molecular	Classe	Relação Massa/carga	Tr min	Principais culturas recomendadas
Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	Herbicida	216	7,04	Milho, sorgo e cana-de-açúcar
Azoxistrobina	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	Fungicida	404	7,49	Soja, milho, trigo e arroz
Bentazona	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	Herbicida	239	6,09	Soja, milho, trigo e arroz
Carbofurano	$C_{12}H_{15}NO_3$	Inseticida			Soja, milho e trigo
Ciproconazol	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	Fungicida	292	7,99	Soja, milho, trigo e arroz
Clomazone	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	Herbicida	240	6,1	Soja, milho, arroz
Difenoconazol	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	Fungicida	406	8,92	Soja, milho, trigo e arroz
Epoxiconazol	$C_{17}H_{14}Cl_3ClFN_3O$	Fungicida	330	8,24	Soja, milho, trigo e arroz
Fipronil	$C_{17}H_{14}Cl_2F_6N_4OS$	Inseticida	435	8,3	Soja, milho, trigo e arroz
Imidacloprido	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	Inseticida	279		Arroz, Cana de açúcar, Feijão, Milho, Soja
Malationa	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	Inseticida	331	7,83	Soja, milho, trigo e arroz
Piraclostrobina	$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$	Fungicida	388	8,75	Soja, milho, trigo e cana-de-açúcar
Simazina	$C_7H_{12}ClN_5$	Herbicida	202	6,39	Milho, sorgo e cana-de-açúcar
Tebuconazol	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	Fungicida	308	8,5	Aveia, soja e trigo
Tiametoxan	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	Inseticida	292	4,47	Soja, milho, trigo e cana-de-açúcar
Trifloxistrobina	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	Fungicida	409	9,25	Soja, trigo e milho

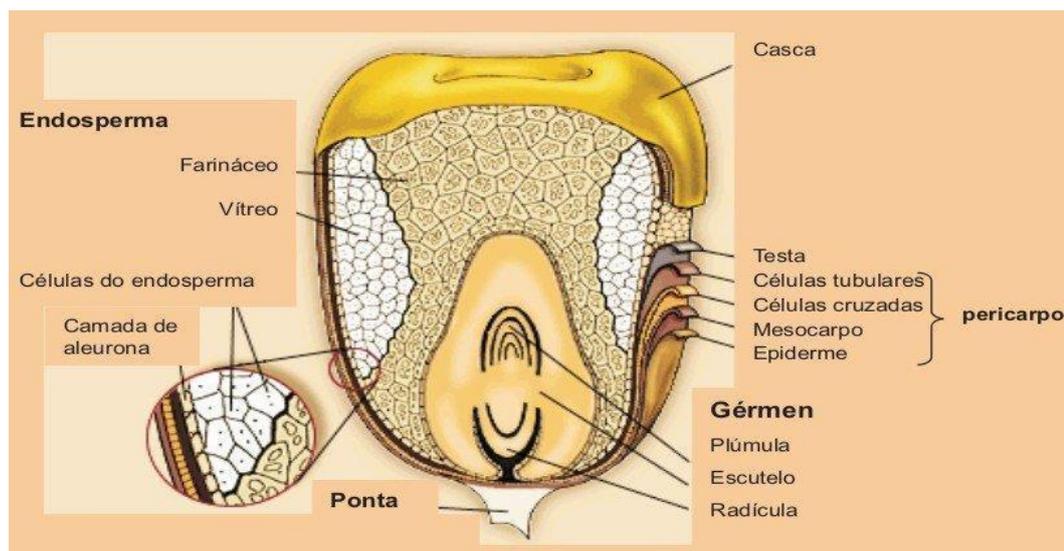
Fonte: Adaptado de Hass, 2021; LOQi: Limite de Quantificação do Instrumento; LOQm: Limite de Quantificação do método; Tr: tempo de retenção.

2.2 O MILHO

O milho “*Zea mays* L.”, pertencente à família Gramineae/Poaceae é um cultivar muito importante na economia nacional e internacional, devido a sua aplicação como fonte de matérias-primas para a indústria alimentícia, indústria química, o uso de seus derivados em aplicações na indústria da tecnologia e fonte de matéria-prima. Considerado um dos grãos mais cultivados, atrás apenas da soja, é o principal componente na produção de ração animal. (GERALD *et al.*, 2012; EMBRAPA, 2002; EMBRAPA, 2006; SOUZA *et al.*, 2018).

Considerado um alimento com alto teor energético o grão apresenta, em base seca, 72% de amido, 9,5% proteínas, 9% fibra e 4% de óleo (lipídios), tendo quatro estruturas físicas principais, endospermas, gérmen, pericarpo (casca) e ponta (Figura 2), cuja composição química é variável. (PAES, 2006; STRAZZI, 2015).

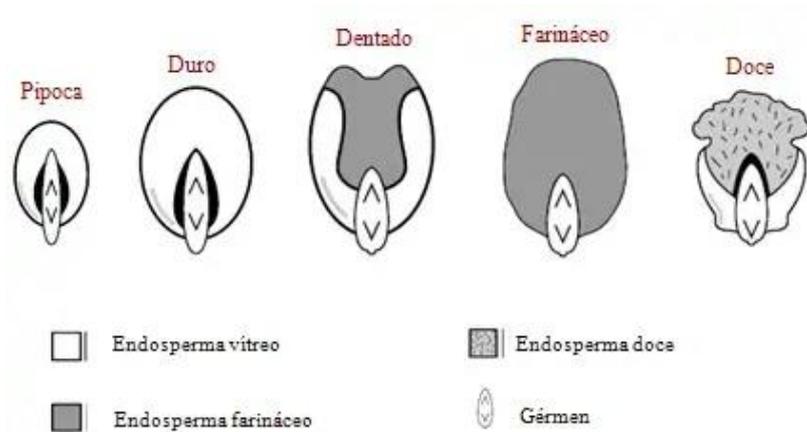
Figura 2 - Composição anatômica básica a do grão de milho



Fonte: Adaptado de EMBRAPA, 2006.

A variação dos formatos de grãos se dá através da classificação em dentado, duro, farináceo, pipoca e milho doce, essas variações são conforme o tipo de cada endosperma (estrutura que compõe maior tecido de reserva do grão) essas modificações influenciam na utilização final do grão, seja esse para a produção de rações animais, fabricação de farinhas e condimentos, produção de pães, milho para pipocas e para a alimentação humana, como em enlatado, sendo caracterizado de acordo com a sua qualidade, podendo ser dentado, duro, farináceo, pipoca e doce, como consta na figura 3 (PAES, 2006).

Figura 3 - Classificados do grão de milho em cinco tipos, de acordo com seu formato e composição



Fonte: PAES, 2006.

Na tabela 3, está descrito o percentual dos constituintes totais do grão de milho formado basicamente por endosperma em maior quantidade, gérmen, pericarpo e ponta a menor estrutura e seus constituintes polissacarídeos, óleos e gorduras, minerais carboidratos e conteúdo celular.

Tabela 3 – Percentual constituinte total indicado nas estruturas físicas específicas do grão de milho

Fração	% grão	Amido	Lipídeos	Proteínas	Minerais	Açúcares	Conteúdo celular
% da parte (base seca)							
Endosperma	82	98	15,4	74	17,9	28,9	
Gérmen	11	1,3	82,6	26	78,4	69,3	12
Pericarpo	5	0,6	1,3	2,6	2,9	1,2	54
Ponta	2	0,1	0,8	0,9	1,0	0,8	7,0

Fonte: EMBRAPA, 2006.

2.3 PRODUÇÃO DE MILHO A NÍVEL BRASIL

De acordo com o boletim da safra de grãos da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) referente a safra de 2021/22, no Brasil, foi considerada a maior colheita desta safra no país, a estimativa de produção total de 113,3 milhões de toneladas (t) de milho com um

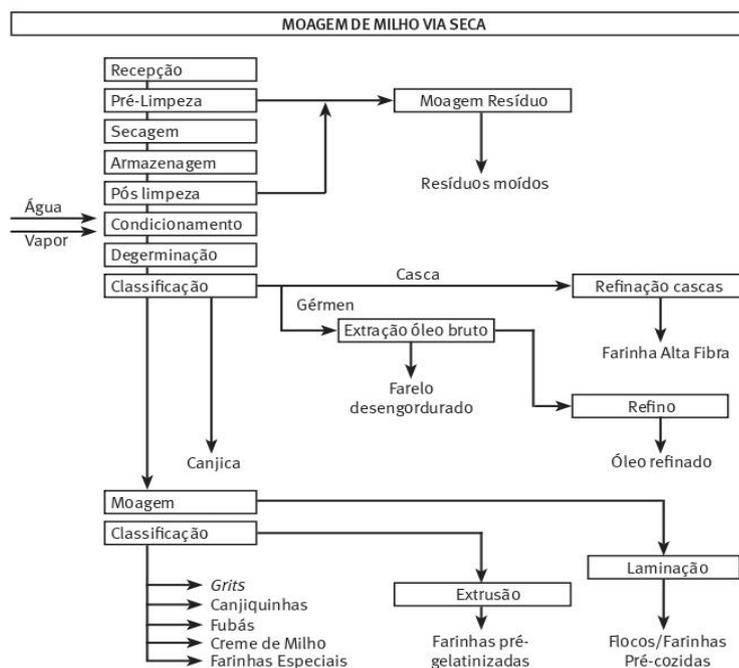
aumento esperado de 30,1%, superior a safra 2020/21, embora ocorreram intercorrências climáticas na Região Sul do país (CONAB, 2022). Para a safra de grãos 2022/23 no Brasil, as estimativas são recordes, no que se refere à área de plantio e à produção, sugerindo um crescimento na agricultura brasileira (CONAB, 2022).

Segundo Miranda (2021) e Nascimento *et al.* (2022), o milho é um produto estratégico no segmento econômico, na qual sua principal finalidade é para a produção de ração para a alimentação animal, uso como complemento na produção de silagem para a pecuária leiteira e no consumo industrial, com o uso dos processos de moagem via seca e via úmida para a obtenção dos seus subprodutos.

2.3.1 Processamento do milho

Os grãos de milho e seus derivados passam por processos de transformações industriais dependendo da finalidade do produto final, seja esse para o consumo humano, quando o grão ainda está imaturo *in natura* ou para a obtenção de insumos (Regitano-d’Arce; Spoto; Castellucci, 2015). Nos processos industriais a obtenção do produto desejado temos, a moagem por via seca ou a moagem por via úmida, conforme a figura 4 e figura 5 (REGITANO-D’ARCE; SPOTO; CASTELLUCCI, 2015; GERALDI *et al.*, 2012).

Figura 4 – Processamento de milho para a obtenção de subprodutos através da moagem viaseca



Fonte: Associação Brasileira das Indústrias do Milho (Abimilho).

A partir dos grãos secos, a moagem via seca consiste basicamente em um processo físico de remoção do gérmen do grão para a extração do óleo bruto ao óleo refinado. O subproduto excedente do endosperma é chamado de canjica, que na sua forma natural é muito utilizado na culinária para a produção de iguarias como doces ou ao passo que é submetida a processos adicionais de moagem, sua classificação varia conforme o tamanho e composição e como resultados, os principais produtos para o consumo doméstico e matéria-prima para a produção de outros produtos, como farinhas, fubás, grão (grits) e flocos de milho pré-cozidos e canjiquinhas, quadro 1 (STRAZZI, 2015).

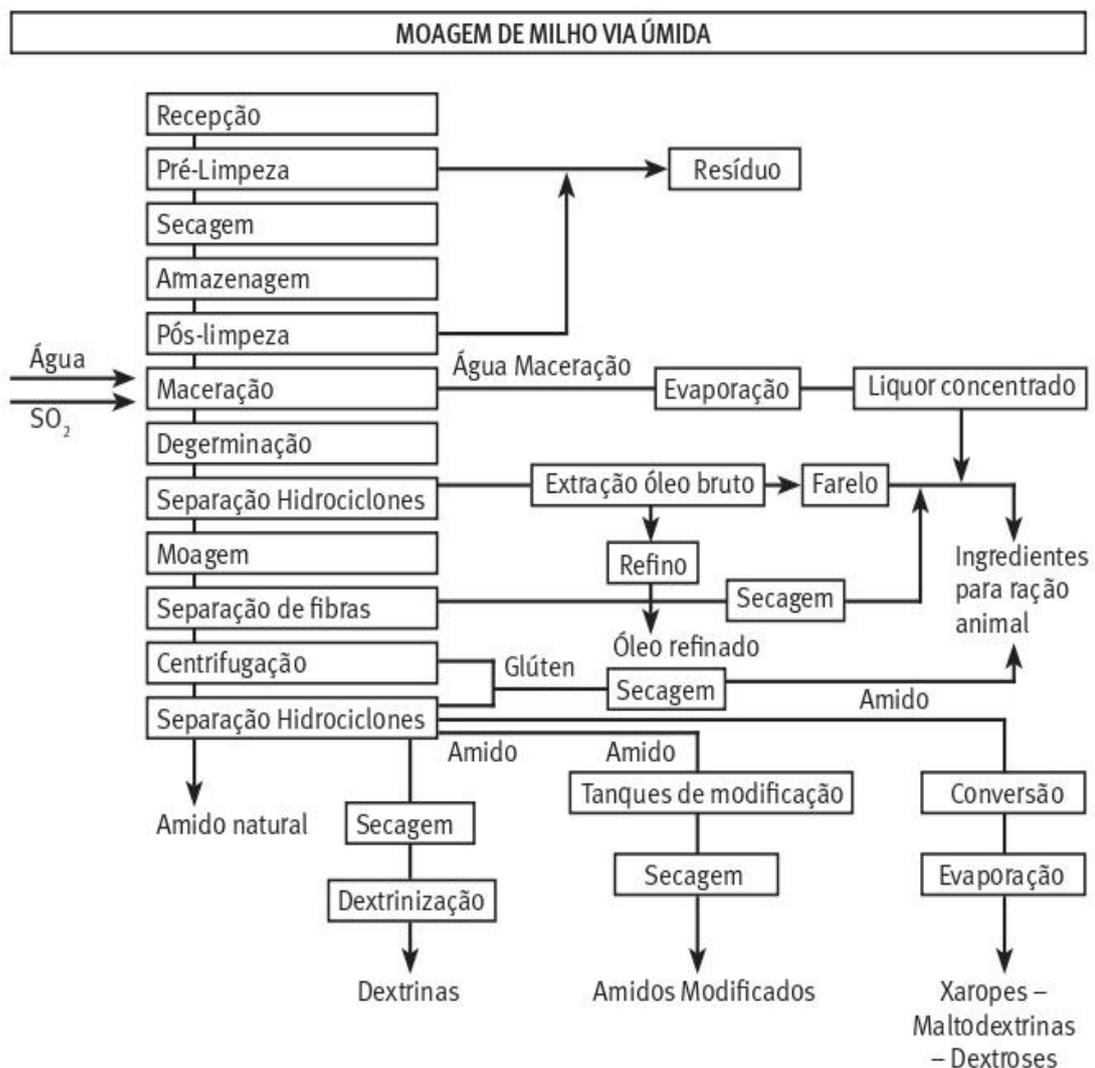
Quadro 1– Principais produtos e aplicações industriais do grão de milho, através da moagem por via seca

PRODUTOS	APLICAÇÕES
Canjicas	Pipoca doce, bebidas alcoólicas, farinha biju, alimentos matinais (<i>corn flakes</i>)
Canjiquinhas	Salgadinhos (<i>snacks</i>)
Grits	Cervejarias, salgadinhos (<i>snacks</i>), mineração, extrusados para a substituição de isopor
Farinhas e fubás	Alimentos infantis, colorífico, panificação, misturas preparadas para bolo, biscoitos e massas alimentícias, tecelagem, explosivos, indústrias de ração animal
Farinha de milho pré-gelatinizada	Alimentos instantâneos, fertilizantes, perfuração de poços de petróleo, fundição, indústria de ração animal
Flocos de milho e farinhas de milho pré-cozidas	Sopas, biscoitos, indústrias de ração animal
Farelos de milho e de gérmen desengordurado	Ração animal

Fonte: Adaptado de Chiavenato, 2004

No processo, de moagem por via úmida, idem figura 5, o milho é macerado em tanques com água em meio ácido a temperaturas que variam de 50 °C a 54 °C, com o objetivo de romper as ligações de dissulfeto, impedir a proliferação de microrganismos e separar em três partes a germe, a fibra e o endosperma, o endosperma é basicamente, amido e proteínas de reserva, dos subprodutos destacam-se amidos, xaropes de glicose, ingredientes para rações idem quadro 2.

Figura 5– Processamento de milho para a obtenção de subprodutos, através da moagem via úmida



Fonte: Associação Brasileira das Indústrias do Milho (Abimilho).

Quadro 2 – Principais produtos e aplicações industriais do grão de milho, através do processamento por via úmida

PRODUTOS	APLICAÇÕES
Amido de milho	Pós para sobremesas, panificação, misturas preparadas para bolos e outras, fermento em pó, alimentos infantis, produtos cárneos, mostardas, sopas, massas alimentícias, produtos farmacêuticos, processos de fermentação, papel, papelão ondulado, tecelagem, mineração, explosivos, adesivos, giz, cosméticos, produtos de limpeza, recuperação industrial da água
Amidos modificados	Balas de goma, bebidas, alimentos instantâneos, alimentos infantis, alimentos pré-cozidos congelados, veículos para aromas e corantes, molhos, papel, papelão ondulado, fitas
PRODUTOS	APLICAÇÕES
Dextrina	Balas de goma, bebidas, alimentos instantâneos, alimentos infantis, alimentos pré-cozidos congelados, veículos para aromas e corantes, molhos, papel, papelão ondulado, fitas gomadas, tecelagem, perfuração de poços de petróleo
Licor de milho	Antibióticos, produtos farmacêuticos, enzimas, produtos de fermentação, ração animal
Gérmen, glúten e fibras.	Antibióticos, produtos farmacêuticos, enzimas, produtos de fermentação, ração animal
Xaropes de glicose e maltose	Balas duras, balas mastigáveis, gomas de mascar, doces, creme e suco de frutas, geleias e compotas, coberturas, produtos cárneos e embutidos, misturas preparadas (bolos, alimentos infantis, pós para pudins), xaropes, sorvetes, cervejas, refrigerantes, molhos, bebidas alcoólicas, alimentos matinais, panificação, molhos, produtos farmacêuticos

Fonte: Associação Brasileira das Indústrias do Milho (Abimilho).

Segundo Lima *et al.* (2020) e Strazzi (2015) das aplicações do grão *in natura* ou do processamento do milho para a alimentação humana é uma prática muito comum e valorizada na fabricação de pratos regionais, como a pamonha e curau na região sudeste e nordeste e a polenta na região sul.

A determinação e monitoramento da presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de alimentos *in natura* ou processados é necessária para verificar o risco de contaminação a saúde humana, a persistência no ambiente e estabelecer limites máximos de resíduos nesses alimentos (COSTA, 2012; CHIARELLO, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PADRÕES E REAGENTES

Os padrões analíticos de agrotóxicos utilizados foram usados conforme o estudo de Hass (2021) com pureza superior a 98%, Sigma Aldrich® sendo esses: 2,4-D, atrazina, azoxistrobina, bentazona, carbofurano, ciproconazol, clomazona, difenoconazol, epoxiconazol, fipronil, imazapique, imazetapir, malationa, piraclostrobina, simazina, tebuconazol, tiametoxam e trifloxistrobina. Água ultrapura produzida pelo sistema Milli-Q® Integral 5 (Millipore, Bedford, MA, USA); metanol grau HPLC (99,8%), LiChrosolv®, Merck (Darmstadt, Alemanha); acetonitrila grau HPLC, LiChrosolv®, Merck (Darmstadt, Alemanha); ácido fórmico grau HPLC, Fleuka (Neuulm, Alemanha); sulfato de magnésio anidro, J.T.Baker (Xalostoc, México); acetato de sódio anidro, Dinâmica (Indaiatuba, Brasil).

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES E DADOS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A partir dos padrões sólidos e puros dos agrotóxicos cada solução analítica estoque foi preparada utilizando metanol (CH₃OH) como solvente e a sua quantidade determinada e calculada a partir de cada massa pesada, para o preparo de uma solução de 1.000 mg. L⁻¹. Para cada composto foi realizada a diluição em metanol para o preparo de 10 mL de solução de 100 mg.L⁻¹ sendo, posteriormente transferidos em frasco âmbar e armazenados a - 18 °C. Para a construção da curva analítica utilizou-se o extrato do milho isento de agrotóxicos (branco). Esse foi obtido de uma produção orgânica localizada em Campina das Missões (RS).

3.3 AMOSTRAS

As amostras de milho enlatadas e *in natura* foram obtidas em supermercados dos municípios de Cerro Largo, Santa Rosa e Santo Ângelo/ RS. Dessas, seis eram amostras de milho enlatados disponíveis no supermercado de Cerro Largo, duas são amostras *in natura* de Cerro Largo, uma de Santa Rosa e uma de Santo Ângelo.

Conforme as especificações e informações adicionais dos rótulos das amostras adquiridas no supermercado, o Quadro 4 apresenta a origem, o tipo e o local adquirido.

Quadro 3 – Descrição das amostras de milho conforme a marca, origem, tipo de amostras e local adquirido.

Marca	Origem	Tipo	Local adquirido
A	São Paulo	Em sachê	Cerro Largo
B	São Paulo	Em sachê	Cerro Largo
C	Goiás	Enlatado	Cerro Largo
D	São Paulo	Enlatado	Cerro Largo
E	São Paulo	Enlatado	Cerro Largo
F	São Paulo	Enlatado	Cerro Largo
G	Goiás	Enlatado	Cerro Largo
H	Santa Rosa	<i>In natura</i>	Santa Rosa
I	Santo Ângelo	<i>In natura</i>	Santo Ângelo
J	Cerro Largo	<i>In natura</i>	Cerro Largo centro
K	Cerro Largo	<i>In natura</i>	Cerro Largo interior

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

3.4 MÉTODO ANALÍTICO

As amostras foram analisadas utilizando o método QuEChERS original com etapa de congelamento e as determinações dos agrotóxicos por Cromatografia Líquida acoplado a Espectrometria de Massas (LC-MS), conforme o método otimizado e validado por Hass 2021.

3.4.1 Condições do LC-MS

Foi utilizado um Cromatógrafo Líquido acoplado a Espectrômetro de Massas, Shimadzu® LCMS 2020, fonte de ionização por Electrospray (ESI), analisador de massas com Quadrupolos e sistemas para a aquisição de dados LabSolutions®. O volume de injeção foi de 10 µL. A coluna analítica utilizada foi Agilet Poroshell EC - 18Athena C18-WP (CNW

Tecnologies®, Duesseldorf, Alemanha), 50 mm x 3 mm d.i. x 2,7 µm, fase C18, com a temperatura do forno da coluna de 30 °C. Para a fase móvel foram utilizados como solventes, metanol grau HPLC (B) e água ultrapura (A) acidificados com ácido fórmico (CH₂O₂) grau HPLC a 1,0 % e formiato de amônio (NH₄HCO₂) 5 mmol. L⁻¹. A eluição foi realizada por gradiente com vazão de 0,2 mL.min⁻¹, iniciou-se com 10 % de B por 0,25 min, aumentando a 48% de B até 2 min, após até 100% de B até os 8 min de análise, mantendo-se constante por 1 min, retornando às condições iniciais até 11 min e mantendo essa condição por 2 min. O tempo de corrida para a análise foi de 13 minutos. A curva de calibração foi construída nos níveis de 0,0025 mg. L⁻¹ a 0,5 mg. L⁻¹.

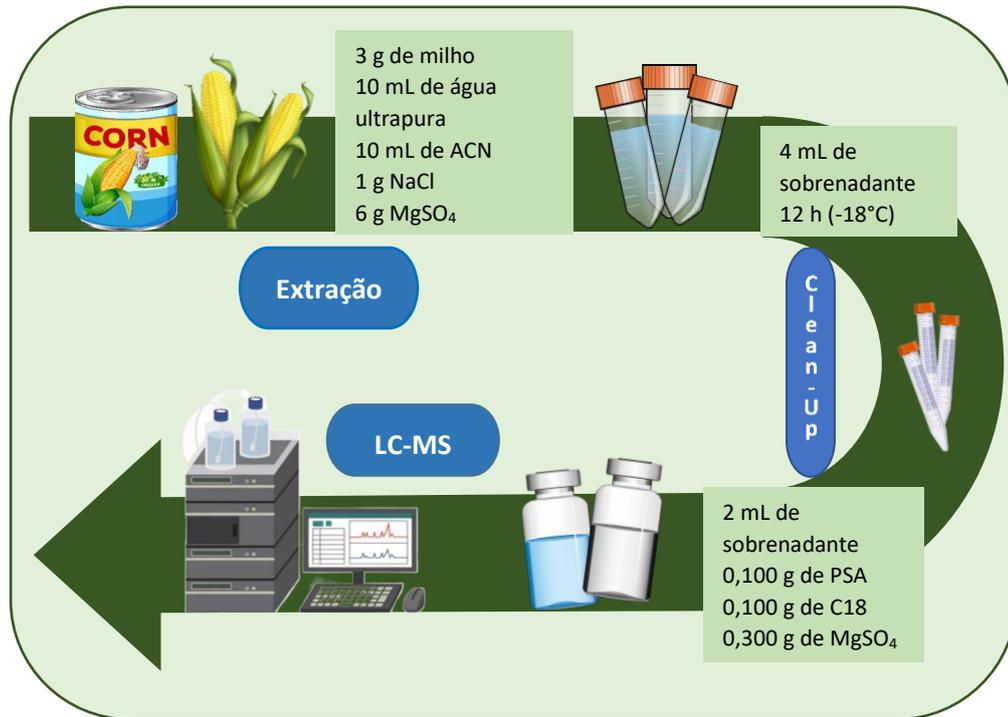
As condições do sistema de detecção foram: Voltagem do capilar 4500 eV, vazão do gás de nebulização (nc): 3 L min⁻¹, vazão gás de secagem 15 L min⁻¹, **titin** 210 °C, temperatura de solvatação 300 °C.

3.4.2 Preparo de amostra

Inicialmente, as amostras coletadas foram trituradas usando um multiprocessador de alimentos e após, congeladas para posterior preparo de amostras. Para o preparo de amostra, segundo a figura 5, nessa pesquisa foi utilizado o método QuEChERS original. Nos testes, 3 g de amostra do grão de milho foram triturados e pesados em tubos falcon de 50 mL de volume, com a adição de 10 mL de água e 10 mL de acetonitrila (ACN). Após, agitou-se em vórtex por 1 min, adicionou-se 6,000 g de sulfato de magnésio (MgSO₄) e 1 g de cloreto de sódio (NaCl) com centrifugação a 3000 rpm durante 5 min a temperatura ambiente (HASS, 2021)

Essa mistura foi congelada a 18 °C por 12 horas, após essa fase o extrato foi passado pela fase de Clean-up utilizando a Extração em Fase Sólida Dispersiva (d-SPE). Para isso retirou-se 2 mL do sobrenadante para tubos falcon de 15 mL, contendo 0,100 g de amina primária e secundária (PSA); 0,100 g de sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, Octadecilsilano (C18) e 0,300 g de MgSO₄. Agitou-se em vórtex por 1 minuto seguida de centrifugação por 5 minutos a 3000 rpm. Após, o sobrenadante foi filtrado (Syringe Filters Nylon, 0,45µm) e injetado no LC-MS (HASS, 2021).

Figura 6 - Representação do método de QuEChERS aplicado nesse estudo



Fonte: Adaptado de Hass, 2021.

3.4.3 Dados da validação do método proposto

O método utilizado nesse trabalho foi otimizado e validado segundo a figura de mérito Hass (2021) a qual foi aplicado para a determinação de 16 compostos conforme as normas do INMETRO (2020) e SANTE (2019) utilizando os parâmetros de desempenhos: exatidão e precisão intermediária (*interdays e intradays*), efeito matriz, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) (Tabela 5).

Obteve-se limites de recuperação entre 83 e 113% com desvios padrões (RSD) entre 6,8 e 16%. Em relação aos valores de linearidade R^2 superior a 0,99 seguido da faixa linear 5 a 150 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados de recuperação ficaram entre 70% e 120%.

Tabela 4 - Dados da validação do método (Hass, 2021) e limites máximo de resíduo permitidos no milho.

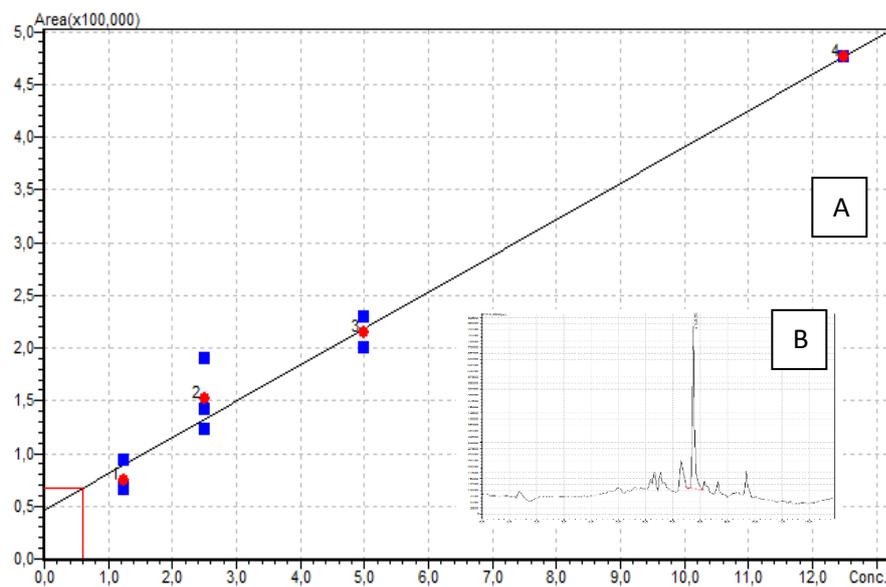
Agrotóxico	LOQm (mg.kg ⁻¹)	LODm (mg.kg ⁻¹)	Modo ESI	Equação da curva de calibração	R ²	Efeito Matriz	LMR Anvisa (mg.kg ⁻¹)	LMR Codex (mg.kg ⁻¹)
Atrazina	0,01	0,003	+	$y = 12040x + 725397$	0,9998	-25,7	0,25	0,1
Azoxistrobina	0,01	0,003	+	$y = 12010x + 35209$	0,9997	-4,8	0,01	0,02
Bentazona	0,005	0,0015	-	$y = 57277x + 651848$	0,9996	48,2	0,02	0,01
Carbofurano	0,01	0,003	+	$y = 16277x + 885468$	0,9989	-8,2	0,1	0,05
Ciproconazol	0,01	0,003	+	$y = 9784,6x + 18112$	0,9998	-22,1	0,01	0,01
Clomazona	0,01	0,003	+	$y = 38084x + 2e+06$	0,9996	-5,8	0,05	0,01
Difenoconazol	0,005	0,0015	+	$y = 7236,9x + 374939$	0,9987	-2,7	0,01	0,05
Epoconazol	0,01	0,003	+	$y = 9805,3x + 2e+0,6$	0,9987	-13,9	0,05	-
Fipronil	0,01	0,003	-	$y = 9541,2x + 2e+0,6$	0,9989	7,6	0,01	0,01
Imidacloprido	0,01	0,003	+	$y = 39098x + 5e+0,6$	0,9986	-33,4	0,5	0,02
Malationa	0,01	0,003	+	$y = 17332x + 149101$	0,9999	-6,3	8	0,05
Piraclostrobina	0,005	0,0015	+	$y = 24886x + 2e+06$	0,9996	-35,2	0,1	0,02
Simazina	0,01	0,003	+	$y = 3873,3x + 213333$	0,9997	-42,4	0,02	0,1
Tebuconazol	0,01	0,003	+	$y = 4392,4x + 22525$	0,9988	-18,5	0,1	0,6
Tiametoxam	0,005	0,0015	+	$y = 4973,3x + 607478$	0,9987	-36,1	0,02	0,05
Trifloxistrobina	0,01	0,003	+	$y = 38205x + 5e+06$	0,9989	-21,7	0,05	0,02

Fonte: Adaptado de Hass, 2021. ESI: Ionização por eletrospray; LOQi: Limite de Quantificação do Instrumento; LOQm: Limite de Quantificação do método; Tr: tempo de retenção.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente foram construídas curvas de calibração no extrato branco do milho, para quantificação dos 16 agrotóxicos nas amostras. As curvas apresentaram linearidade dentro da faixa de concentração analisada, com valores de determinação e correlação superiores a 0,9, conforme o recomendado pelo INMETRO, 2021 (Figura 6).

Figura 7 – Curva de calibração (A) e cromatograma (B) para o composto atrazina

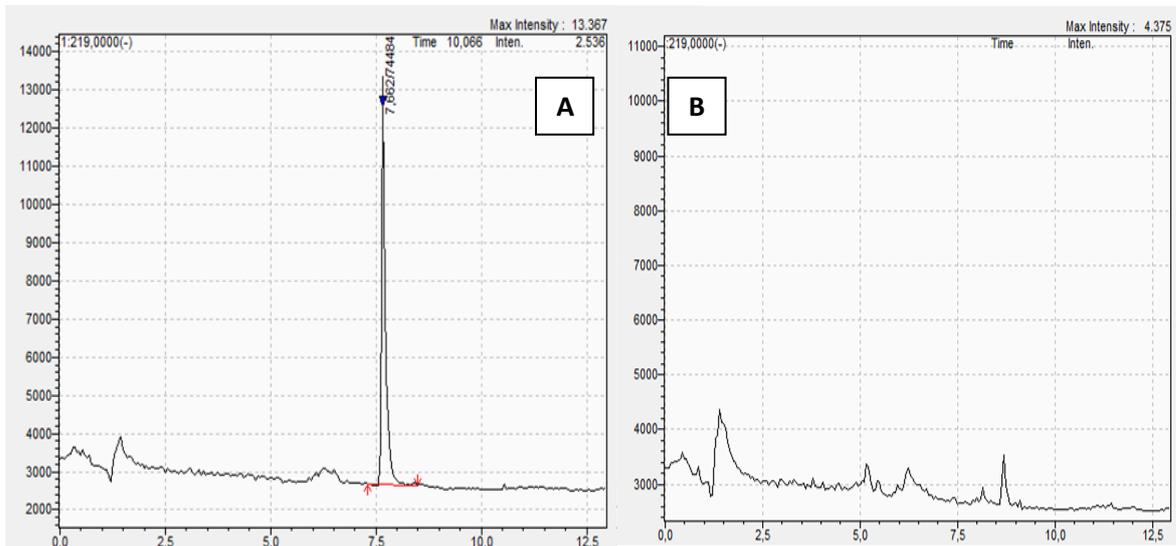


Fonte: elaborada pela autora, 2023.

A partir do método QuEChERS original com fase de congelamento e a limpeza utilizando a técnica de extração em fase sólida dispersiva em amostras de milho enlatados, o método foi aplicado em onze amostras de milho, em sachê e *in natura*, obtidas em supermercado do município de Cerro Largo e em algumas cidades da região. Verificou-se que nenhum composto foi detectado e quantificado nos milhos analisados, tanto nas amostras processadas (enlatados e em sachê) como também no grão *in natura*.

Na figura 8, (A) pode-se observar o cromatograma com o sinal do padrão analítico do composto 2,4 – D, assim como na parte B o cromatograma de uma das amostras, comparando-os, pode se verificar que nenhum sinal foi obtido para esse composto. O mesmo comportamento ocorreu para as demais amostras analisadas, assim como para os demais compostos monitorados no método.

Figura 8 - Cromatogramas obtidos com sinal do padrão analítico 2,4 – D em (A) e (B) na amostra



Fonte: elaborada pela autora, 2023.

Em estudo de Hass (2021) dos resultados da aplicação do método QuEChERS original com congelamento e LC-MS para a determinação de 16 resíduos de agrotóxicos, em milho *in natura*, quatro desses foram detectados, a atrazina, azoxistrobina, fipronil e trifloxistrobina em concentrações abaixo dos limites de detecção do método.

Em trabalhos de Suare (2007), são apresentadas algumas hipóteses que são postas para explicar a ausência de resíduos do herbicida 2,4-D, levando em consideração fatores relacionados ao plantio, forma de emprego seja na pré ou no pós-emergente, ao modo de ação do composto, a classe (sistêmico ou de contato), ao processo mecanizado de colheita, ao efeito do plantio direto na palha e a degradação dos agrotóxicos no ambiente devido as suas características físico-químicas.

Pinheiro (2018) realizou em amostras de milho monitoramento de alguns agrotóxicos, também de interesse dessa pesquisa como: atrazina, ciproconazol, malationa, simazina e trifloxtrobina, sendo o último detectado na concentração de $0,0443 \text{ mg.kg}^{-1}$ em concentrações próximas do LMR que para o milho ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) (MAPA, 2018).

Hasnaki *et al.* (2023) sabendo que o milho é consumido por humanos e está presente em alimentos processados ou em rações de animais em suas avaliações de risco, em suas avaliações de risco determinou resíduos de 49 agrotóxicos em 34 amostras de milho coletados em oito cidades do Irã. Os resíduos de agrotóxicos como indoxacarbe (inseticida), metribuzina (herbicida), propamocarbe (fungicida) foram menores que LMR, a presença desses embora

menores que LMR indicam que são amplamente utilizados e possuem características de persistências no ambiente. Enquanto, o fungicida tiabendazol foi detectado em 12 amostras de milho com a concentração média de 0,11 mg. Kg⁻¹, é um dos mais usados em coberturas de sementes de milho.

Mahugija *et al.*, (2017) investigou os níveis de resíduos de pesticidas em amostras de grãos *in natura*, processados e em farinha de milho, sendo que 12 resíduos de agrotóxicos foram detectados em grãos de milho. As maiores concentrações foram de clorpirifós, fenitrothion, pirimifos metil e cipermetrina, que variaram de 14 a 11200 µg.kg⁻¹. Nas amostras de farinha de milho, foram detectados oito pesticidas; aldrin, dieldrin, α-endosulfan, β-endosulfan, fenitrothion, clorpirifós, pirimifos metil e cipermetrina, e suas maiores concentrações variaram de 1 a 2220 µg.kg⁻¹. Nas amostras cozidas, não foram detectados resíduos de agrotóxicos em todos os produtos de milho cozido, em sua grande maioria, o cozimento degrada boa parte desses resíduos verificando que métodos de processamento causam transformação e redução dos contaminantes orgânicos.

5 CONCLUSÃO

Através das análises realizadas nas amostras de alimentos de milhos *in natura*, enlatados e em sachê do supermercado nos supermercados de Cerro Largo e região foi possível concluir que nenhum resíduo de agrotóxico foi encontrado.

Para as amostras enlatadas e em sachê, verificou-se que produtos de milho cozido, em sua grande maioria, o cozimento degrada boa parte desses resíduos verificando que métodos de processamento causam transformação e redução dos contaminantes orgânicos.

Em relação as análises de multiresíduos, o método de extração QuEChERS – LC – MS validado por Hass (2021) se mostrou eficiente, preciso e satisfatório.

Tendo em vista o consumo do milho na alimentação humana e animal, desde enlatados aos grãos *in natura* e aplicações industriais, faz-se necessário com o aumento da demanda produtiva do grão a utilização de diferentes grupos químicos e mecanismos de ações de agrotóxicos buscando proporcionar a melhoria do rendimento na produção e a qualidade do cereal, sugere-se a necessidade de amplificar o escopo de amostras e compostos para a continuidade do estudo em trabalhos futuros, dessa forma, é necessário realizar de forma contínua o monitoramento de agrotóxicos nessa matriz e em seus derivados para segurança alimentar.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA M. D. *et al.* A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei nº 3.200/2015. **Cadernos de Saúde Pública**. 2017 jul. 27; 33 (7). DOI: 10.1590/0102-311X00181016.

BORTH, M. R. *et al.* Momento de aplicação de azoxistrobina + mancozebe no controle da mancha branca do milho. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 10, n. 2, pág. e29610212492, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i2.12492. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/12492>. Acesso em: 15 nov. 2022.

BOTELHO, M.G.L. *et al.* Agrotóxicos na agricultura: agentes de danos ambientais e a busca por uma agricultura sustentável. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 9, n. 8, pág. e396985806, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i8.5806. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/5806>. Acesso em: 15 nov. 2022.

BRASIL. Casa civil. Presidência da República. **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 União. Brasília, 12 jul. 1989.

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, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências**. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 139, n. 5, p. 1-12, 8 jan. 2002.

CABRERA. C. L. da. *et al.* Efeito de processamento industrial e doméstico de alimentos nos equipamentos de resíduos de agrotóxicos. **Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia**, v. 2, n. 4, pág. 43-52, 2014. Disponível em: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57056186200>. Acesso em: 12 out. 2022.

CHAIKOUSKI, A. Estudo das diferentes embalagens utilizadas no armazenamento e comercialização de milho verde em conserva na cidade de Ponta Grossa/Pr. **Almanaque Multidisciplinar de Pesquisa**, v. 7, n. 1, 2020. Disponível em: <http://publicacoes.unigranrio.edu.br/index.php/amp/article/view/6260>. Acesso em: 17 jan. 2023.

CHIARELLO, M. **Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por cromatografia a líquido acoplada a analisadores de espectrometria de massas**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de Caxias do Sul. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/11338/4579>

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira: Grãos. v. 12 - Safra 2021/22- n. 12º – Décimo segundo levantamento, out. 2022. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 16 out. 2022.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos, Brasília, DF, v. 10, safra 2022/23, n. 1º - Primeiro levantamento, outubro 2022. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 16 out. 2022.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira: Grãos. v. 11 – Safra 2022/23 – N.12 – Cultivos de verão – dez. 2022.

COSTA, F. P. **Estudo do método QuEChERS para determinação multirresíduo de agrotóxicos em pêssego em calda**. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande.

DA SILVA, D. D. *et al.* Protocolos para experimentação, identificação, coleta e envio de amostras da cigarrinha *Dalbulus maidis* e de plantas com enfezamentos em milho. 2021. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1132039>. Acesso em: 15 nov. 2022.

DE SOUZA, A. E. *et al.* ESTUDO DA PRODUÇÃO DO MILHO NO BRASIL. South American Development Society Journal, [S.l.], v. 4, n. 11, p. 182, ago. 2018. ISSN 2446-5763. Disponível em: <http://www.sadsj.org/index.php/revista/article/view/150>. Acesso em: 12 out. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.24325/issn.2446-5763.v4i11p182-194>.

EMBRAPA. Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho. Circular técnica 75 (2006). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/489376>. Acesso em: 12 out. 2022.

EMBRAPA. Fisiologia do milho. **Circular técnica 22**. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMS/15589/1/Circ_22.pdf. ISSN 1679-1150, 2003. Acesso em: 01 out. 2022.

FACCO, F. J. de. **Determinação multirresíduo de agrotóxicos em milho empregando método QuEChERS modificado e LC-MS / MS**. 2017. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/14322?show=full>. Acesso em: 02 out. 2022.

FACCO, F. J. de. *et al.* Optimization and validation of a multiresidue method for pesticide determination in maize using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytical Methods**, v. 7, n. 1, p. 359-365, 2013 Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/10530>. Acesso em: 02 out. 2022.

FERNANDES, C. L. F *et al.* Distribuição de pesticidas em solos agrícolas e urbanos do Brasil: impactos ambientais, sociais, econômicos e na saúde humana. *Ciência Ambiental: Processos e Impactos*, [S.I.], v. 2, n. 22, p. 256-270, 06 jan. 2020. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/em/c9em00433e/unauth>. Acesso em: 18 jan. 2022.

FRAGA, W. G. *et al.* Identificação dos principais ingredientes ativos em agrotóxicos ilegais apreendidos pela Polícia Federal do Brasil e quantificação do Metsulfurom-metílico e Tebuconazol. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 561-575, 2016. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/891>. Acesso em: 23 jan. 2023.

GERALDI, C. Aparecida Q., et al. Análise econômico-financeira de um novo processo de produção de derivados de milho. **Engevista**, v. 14, n. 2, 2012. Disponível em: <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/8908>. Acesso em: 16 out. 2022.

HASS, C. M.. Avaliação de agrotóxicos em águas subterrâneas, solo e cultura de milho em dois municípios da região noroeste do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado Universidade Federal da Fronteira Sul. 2021.

HASNAKI, R.; ZIAEE, M.; MAHDAVI, V. Resíduos de pesticidas em milho e solo de campos de milho de Khuzestan, Irã, e avaliação de risco potencial à saúde. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 115, p. 104972, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157522005907?casa_token=uwFoIRNRn2kAAAAA:kgDwadaD5r1n7GXfr9iZxwNeKjeEWLD8t7GiGpnVtRST4OmDUKbUY-v-3dbedOp5heD4JJ6ZbkQ. Acesso em: 22 fev. 2023.

JUNIOR, R. A.T.; GHELLER, J. A.. Eficácia de inseticidas químicos e biológico no controle da cigarrinha do milho. **Revista Cultivando o Saber**, p. 31-43, 2022. Disponível em: <https://cultivandosaber.fag.edu.br/index.php/cultivando/article/view/1150>. Acesso em: 15 nov. 2022.

LIMA, O. A. P.; BACO, T. B.; BOAS, A. F. V.; SILVA, N. R. F. da; VEIGA, S. M. O. M. Avaliação higiênica e sanitária de produtos artesanais derivados do milho/Sanitary and health assessment of artisanal products derived from maize. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 46307–46319, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n7-310. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/13121>. Acesso em: 3 fev. 2023.

LINTELMANN, J. et al. Desreguladores endócrinos no meio ambiente (Relatório Técnico IUPAC). **Química Pura e Aplicada**, v. 75, n. 5, pág. 631-681, 2003.

MAHUGIJA, J. A. M.; KAYOMBO, A., PETER, R. Resíduos de pesticidas em grãos de milho crus e processados e farinha de áreas selecionadas em Dar es Salaam e Ruvuma, Tanzânia. **Chemosphere**, v. 185, pág. 137-144, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517310573?casa_token=xtkcp4xkTHwAAAAA:snGBmp2h9GE8KHw1on1gyxl71gHivoGewf9K348ITleGX7c3Vs7cltsn2v6gqXzfjiPXmExOQIA. Acesso em: 22 fev. 2023.

MELLO, F. A. *et al.* AGROTÓXICOS: IMPACTOS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE HUMANA. **Colloquium Vitae**. ISSN: 1984-6436, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 37–44, 2019. Disponível em: <https://journal.unoeste.br/index.php/cv/article/view/2285>. Acesso em: 24 jan. 2023.

DE MIRANDA, R. A. *et al.* Sustentabilidade da cadeia produtiva do milho. 2021. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1132079>. Acesso em: 10 fev. 2023.

MIGUEL, E. da S.; CARMO, D. L. do .; LOPES, S. O.; SANTOS , R. H. S.; FRANCESCHINI , S. do C. C.; CASTRO, L. C. V.; COSTA , G. D. da; PRIORE , S. E. Avaliação da segurança alimentar, estado nutricional e percepção em relação ao uso de agrotóxicos na produção de alimentos: o caso de agricultores familiares de um município da Zona da Mata de Minas Gerais. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, SP, v. 29, n. 00, p. e022010, 2022. DOI: 10.20396/san.v29i00.8669399. Disponível em: <https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/san/article/view/8669399>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MOURA, D. *et al.* Agricultura Orgânica: impactos ambientais, sociais, econômicos e na saúde humana. **Colóquio: Revista do Desenvolvimento Regional**: Revista do Desenvolvimento Regional, Taquara, RS, v. 19, n. 1, p. 215 - 235, 30 dez. 2021. Trimestral. Disponível em: <http://seer.faccat.br/index.php/coloquio/article/view/235>. Acesso em: 17 jan. 2022.

NARCISA OLIVEIRA, J. *et al.* Agroecologia e Sistemas Alimentares Sustentáveis. Cadernos de Agroecologia, v. 13, n. 2, p. 9-9, 2018. Disponível em: <http://cadernos.abaagroecologia.org.br/cadernos/article/view/1989>. Acesso em: 06 fev. 2023.

NASCIMENTO, V. V. F. do *et al.* Análise logística na produção de grãos no Brasil. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 11, n. 7, pág. e47911730597, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i7.30597. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/30597>. Acesso em: 10 out. 2022.

OSHITA, D.; JARDIM, I. C. S. F. Morango: uma preocupação alimentar, ambiental e sanitária, monitorado por cromatografia líquida moderna. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 1, p. 52-76, 2012. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20180602205452id/http://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2012.005>. Acesso em: 05 mar. 2023.

RAWTANI, N. *et al.* Abordagens recentes baseadas em nanotecnologia para detecção e remediação de pesticidas. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p.749-762,2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.037>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971731112X>. Acesso em: 15 nov. 2022.

REGITANO-DARCE, M. A. B; SPOTO, M. H. F.; CASTELLUCCI, A. C. L. Processamento e industrialização do milho para alimentação humana. **Visão Agrícola**, Piracicaba, n. 13, p. 138 - 140, 2015. Disponível em: https://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/VA_13_Industrializacao-artigo2.pdf. Acesso em: 16 out. 2022.

RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS, D. P. e; ROCHA, M. M. Uso de pesticidas en Brasil y los problemas para la salud pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 30, n. 7, p. 1360-1362, 2014. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/csp/a/7ZdQTpMhCT5n6Gvv9ZHKnqK/?lang=en>. Acesso em: 05 jan. 2023.

SILVA, A. F. C. da. Pest crops, pathogens, and plants in the history of agroecological systems. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas**, v. 17, 2022. Disponível: <https://doi.org/10.1590/2178-2547-BGOELDI-2021-0023>. Acesso em: 10 jan. 2023.

SILVA, F.H. K. P da; ANTUNES, L. F de S.; VAZ, A. F. de S.; SILVA, M.S.R de A. da. Agrotóxicos no Brasil: uma compreensão do cenário atual de uso e das propriedades do solo que atuam na dinâmica e retenção dessas moléculas. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 11, n. 9, pág. e7911931614, 2022. DOI: 10.33448/rsd-v11i9.31614. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/31614>. Acesso em: 15 nov. 2022.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-lógica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011. Disponível em: https://core.ac.uk/display/228489881?utm_source=pdf&utm_medium=banner&utm_campaign=pdf-decoration-v1. Acesso em: 22 de jan. 2023.

STRAZZI, S. Derivados do milho são usados em mais de 150 diferentes produtos industriais. **Revista Visão Agrícola–USP/ESALQ**, v. 13, p. 146-150, 2015.