

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

FELIPE CAMPOS PEDROSO

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE ERVA-MATE
COMERCIALIZADAS NA SERRA GAÚCHA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE
ALTA EFICIÊNCIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

CAXIAS DO SUL
2025

FELIPE CAMPOS PEDROSO

**AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE PESTICIDAS EM AMOSTRAS DE ERVA-MATE
COMERCIALIZADAS NA SERRA GAÚCHA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE
ALTA EFICIÊNCIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado como requisito parcial para a
aprovação da disciplina de Trabalho de
Conclusão do Curso de Engenharia
Química da Universidade de Caxias do Sul,
sob orientação do Prof. Dr. Marcelo
Giovanela

CAXIAS DO SUL

2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, especialmente à minha mãe Vera, ao meu pai Juares e ao meu irmão Matheus, pelo apoio constante ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Vocês estiveram presentes no dia da inscrição no curso de Engenharia Química, acompanharam as tardes cansativas dedicadas a Cálculo I, Projetos e ao TCC, estiveram comigo no dia das fotos de formatura e, sem dúvida, ocuparão um lugar de honra na cerimônia de colação de grau. Este trabalho só foi possível graças ao apoio e ao amor incondicional de vocês. A confiança que sempre depositaram em mim, sobretudo nos momentos em que o curso se tornava mais desafiador, foi um dos principais motores para que eu persistisse.

Agradeço também a todos os professores da UCS que contribuíram para a minha formação. Cada docente foi essencial para a realização deste trabalho, e cada aula desempenhou um papel indispensável na construção do conhecimento e do senso crítico que o curso de Engenharia me proporcionou. Registro um agradecimento especial aos professores da área de Química, entre eles Camila Baldasso, Luís Rafael Bonetto, Matheus Poletto, Jadna Catafesta, Cesar Aguzzoli e Carlos Alejandro Figueroa, e sobretudo ao meu orientador, professor Marcelo Giovanela, por me apresentar ao universo da Química Analítica, área com a qual me identifiquei já na primeira aula, e por todo o apoio na condução deste trabalho.

Vocês não apenas me ensinaram a calcular, analisar e quantificar; ensinaram-me a pensar e a exercer o pensamento crítico próprio de um engenheiro. Mostraram-me como a profissão que escolhi pode se traduzir em benefícios concretos para a sociedade. Espero que este trabalho seja uma prova disso.

RESUMO

O uso de pesticidas na produção agrícola brasileira tem aumentado significativamente ao longo das últimas décadas, gerando crescente preocupação quanto aos impactos ambientais e à segurança alimentar. Estudos mostram que resíduos de pesticidas podem contaminar o solo, a água e os alimentos, representando riscos potenciais à saúde humana, especialmente quando ultrapassam os limites máximos de resíduos (LMRs). Neste contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar a presença de resíduos de pesticidas em amostras comerciais de erva-mate (*Ilex Paraguariensis*) comercializadas no município de Caxias do Sul (RS), comparando os resultados com estudos nacionais e internacionais. Para isso, utilizou-se o método QuEChERS para extração, seguido de análise por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (HPLC-MS). A etapa de extração pelo método QuEChERS foi bem-sucedida, evidenciada pela reação exotérmica de hidratação do sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e pela obtenção de extratos límpidos após o *clean-up*. A análise cromatográfica apresentou recuperação satisfatória do padrão interno de trifenilfosfato (TPP), variando de 104,45 a 119,47%. Os resultados indicaram ausência de resíduos detectáveis nas amostras analisadas, demonstrando conformidade com padrões de segurança. Esses achados reforçam a relevância do estudo ao fornecer evidências científicas que contribuem para o monitoramento da qualidade e para a segurança dos alimentos consumidos pela população.

Palavras-chave: erva-mate; QuEChERS; pesticidas; cromatografia líquida de alta eficiência; espectrometria de massas; resíduos

ABSTRACT

The use of pesticides in Brazilian agricultural production has increased significantly over the last decades, generating growing concern regarding environmental impacts and food safety. Studies show that pesticide residues can contaminate the soil, the water, and the food, representing potential risks to human health, especially when they exceed the maximum residue limits (MRLs). In this context, this work aimed to evaluate the presence of pesticide residues in commercial samples of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) commercialized in the municipality of Caxias do Sul (RS), comparing the results with national and international studies. For this purpose, the QuEChERS method was used for extraction, followed by analysis by high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS). The extraction step by the QuEChERS method was successful, evidenced by the exothermic reaction of hydration of magnesium sulfate (MgSO_4) and by the obtaining of clear extracts in the clean-up phase. The chromatographic analysis showed satisfactory recovery of the internal standard triphenyl phosphate (TPP), varying from 104.45 to 119.47%. The results indicated absence of detectable residues in the analyzed samples, demonstrating conformity with safety standards. These findings reinforce the relevance of the study by providing scientific evidence that contributes to the monitoring of quality and to the safety of the food consumed by the population.

Keywords: yerba mate; QuEChERS; pesticides; high-performance liquid chromatography; mass spectrometry; residues

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção por hectare da erva-mate no Brasil	16
Figura 2: Classificação dos pesticidas com base na composição química	18
Figura 3: Insetos invasores da erva-mate	21
Figura 4: Pragas invasoras da erva-mate	21
Figura 5: Substâncias químicas encontradas em análise de erva-mate orgânica (somatório das amostras <i>in natura</i> e processadas).....	23
Figura 6: Representação dos principais meios de exposição humana a resíduos de pesticidas.....	27
Figura 7: Esquema resumido da análise QuEChERS para determinação de pesticidas	29
Figura 8: Estrutura química da PSA	33
Figura 9: Esquema resumido de um sistema HPLC-MS	34
Figura 10: (a) esquema de detector de massas; (b) formação de íons de produto em LC-QqQ-MS/MS	36
Figura 11: Padrão de TPP utilizado na preparação da solução-padrão do ensaio ...	40
Figura 12: Sais de partição utilizados na etapa de partição.....	42
Figura 13: Sais de <i>clean-up</i> utilizados na etapa de purificação	43
Figura 14: Especificações dos sais de <i>clean-up</i>	43
Figura 15: Escopo de compostos analisados	45
Figura 16: Extrato obtido na etapa de <i>clean up</i> das amostras	47
Figura 17: Cromatograma da erva-mate orgânica.....	49
Figura 18: Cromatograma da erva-mate orgânica fortificada na concentração do LQ dos compostos do escopo.....	50
Figura 19: Cromatogramas das amostras comerciais analisadas	51
Figura 20: Laudo do laboratório sobre as amostras de erva-mate	52
Figura 21: Esquema da decomposição de pesticidas	53

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1: Resultados positivos e negativos para análises de pesticidas por ano e por tipo de amostra de erva- mate.....	22
Quadro 1: Compilação de informações a respeito dos compostos encontrados no estudo de Cardoso e Nodari (2023).....	24
Quadro 2: Riscos à saúde humana associados a resíduos de pesticidas de acordo com a classe química.....	28
Quadro 3: Quadro da norma BS EN 15662:2018.....	39
Quadro 4: Recuperações de padrão interno de TPP nas amostras.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. CONSUMO E PRODUÇÃO DA ERVA-MATE NO BRASIL.....	15
3.2. PESTICIDAS: DEFINIÇÃO, FUNÇÃO E IMPLICAÇÕES NO CULTIVO AGRÍCOLA.....	16
3.2.1. Classificação de pesticidas com base na aplicação	17
3.2.2. Classificação de pesticidas com base na composição química.....	17
3.3. LEGISLAÇÃO.....	18
3.3.1. Legislação brasileira vigente	18
3.3.2. Legislação em outros países.....	19
3.4. PESTICIDAS UTILIZADOS NO CULTIVO DA ERVA-MATE	20
3.5. IMPACTO DOS PESTICIDAS NA SAÚDE HUMANA.....	26
3.6. O MÉTODO QUeChERS	29
3.6.1. Detalhamento das etapas do método QuEChERS	30
3.6.1.1. Escolha do solvente de extração.....	30
3.6.1.2. Seleção de padrão interno	31
3.6.1.3. Método de agitação.....	31
3.6.1.4. Adição de sais de partição e separação de fases	32
3.6.1.5. <i>Clean-up</i>	32
3.6.2. Leitura por HPLC-MS.....	33
3.6.2.1. Princípio de funcionamento.....	33
3.6.2.2. Fontes de ionização	34
3.6.2.3. Analisadores de massas	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. MATERIAIS	37
4.2. MÉTODOS.....	37
4.2.1. Questionário.....	37
4.2.2. Método QuEChERS para extração dos pesticidas das amostras de erva- mate.....	38
4.2.2.1. 1ª Etapa: Pesagem da amostra	38
4.2.2.2. 2ª Etapa: Preparação do branco.....	41
4.2.2.3. 3ª Etapa: Partição.....	42
4.2.2.4. 4ª Etapa: <i>Clean-up</i>	42
4.2.3. Análise dos extratos e quantificação dos pesticidas por HPLC-MS	44
4.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO	45
4.4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	46

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. CONSUMO E PRODUÇÃO DA ERVA-MATE NO BRASIL.....	15
3.2. PESTICIDAS: DEFINIÇÃO, FUNÇÃO E IMPLICAÇÕES NO CULTIVO AGRÍCOLA.....	16
3.2.1. Classificação de pesticidas com base na aplicação.....	17
3.2.2. Classificação de pesticidas com base na composição química.....	17
3.3. LEGISLAÇÃO.....	18
3.3.1. Legislação brasileira vigente.....	18
3.3.2. Legislação em outros países.....	19
3.4. PESTICIDAS UTILIZADOS NO CULTIVO DA ERVA-MATE.....	20
3.5. IMPACTO DOS PESTICIDAS NA SAÚDE HUMANA.....	26
3.6. O MÉTODO QUeChERS.....	29
3.6.1. Detalhamento das etapas do método QuEChERS.....	30
3.6.1.1. Escolha do solvente de extração.....	30
3.6.1.2. Seleção de padrão interno.....	31
3.6.1.3. Método de agitação.....	31
3.6.1.4. Adição de sais de partição e separação de fases.....	32
3.6.1.5. <i>Clean-up</i>	32
3.6.2. Leitura por HPLC-MS.....	33
3.6.2.1. Princípio de funcionamento.....	33
3.6.2.2. Fontes de ionização.....	34
3.6.2.3. Analisadores de massas.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1. MATERIAIS.....	37
4.2. MÉTODOS.....	37
4.2.1. Questionário.....	37
4.2.2. Método QuEChERS para extração dos pesticidas das amostras de erva- mate.....	38
4.2.2.1. 1ª Etapa: Pesagem da amostra.....	38
4.2.2.2. 2ª Etapa: Preparação do branco.....	41
4.2.2.3. 3ª Etapa: Partição.....	42
4.2.2.4. 4ª Etapa: <i>Clean-up</i>	42
4.2.3. Análise dos extratos e quantificação dos pesticidas por HPLC-MS.....	44
4.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	45
4.4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1. AVALIAÇÃO DO QUESTIONÁRIO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46

5.2. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO PELO MÉTODO QUECHERS	47
5.3. RECUPERAÇÃO DO PADRÃO INTERNO	48
6. CONCLUSÕES.....	55
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APCI	Ionização química a pressão atmosférica (do inglês, <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
ESI	Ionização por spray elétrico (do inglês, <i>electrospray ionization</i>)
HPLC-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (do inglês, <i>high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAPA	Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos
LAPAM	Latório de Análises e Pesquisas Ambientais
LMR	Limite Máximo de Resíduos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
SEAPI	Secretaria da Agricultura, Pecuária, Produção Sustentável e Irrigação
SISDAF	Sistema de Informações e Defesa Agropecuária e Florestal
TPP	Trifenilfosfato

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Sands (2024), entre 1990 e 2025 a população mundial apresentou um crescimento de aproximadamente 54,5%. Esse aumento tem intensificado a pressão sobre os sistemas de produção de alimentos, exigindo soluções tecnológicas que assegurem maior produtividade, eficiência e qualidade. Nesse cenário, torna-se imprescindível adotar práticas que ampliem o rendimento das culturas agrícolas, incluindo o desenvolvimento de novas tecnologias e o uso de insumos capazes de mitigar adversidades no manejo. Entre essas estratégias, destaca-se o uso de pesticidas, amplamente empregado para o controle de pragas que podem comprometer tanto a produtividade quanto a qualidade dos alimentos.

Embora desempenhem papel fundamental na manutenção do rendimento agrícola, o uso inadequado e indiscriminado de pesticidas está associado a diversos riscos ambientais e à saúde humana. Segundo Shekhar et al. (2024), a exposição inadequada a esses compostos pode provocar efeitos adversos agudos e crônicos, tais como disfunções hormonais, problemas reprodutivos, danos neurológicos e potencial carcinogenicidade. No meio ambiente, resíduos de pesticidas podem acumular-se no solo e nas águas subterrâneas, impactando organismos aquáticos, insetos e aves, levando ao desequilíbrio ecológico e à perda de biodiversidade.

Diante dessa problemática, torna-se essencial a implementação de políticas públicas eficazes de monitoramento e regulamentação do uso e manejo de pesticidas. Órgãos governamentais são responsáveis por estabelecer limites máximos de resíduos (LMRs) permitidos em alimentos, além de fiscalizar o cumprimento dessas normas. Para isso, métodos analíticos sensíveis, seletivos e robustos são indispensáveis na detecção e quantificação de resíduos de pesticidas em diferentes matrizes alimentares. Entre esses métodos, destaca-se o *QuEChERS* (rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro; do inglês, *quick, easy, cheap, efficient, robust and safe*), amplamente utilizado para a preparação de amostras, especialmente quando associada à cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS, do inglês *high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry*), permitindo a identificação simultânea de diversos pesticidas em matrizes complexas.

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*), amplamente consumida na região Sul do Brasil e em países como Argentina, Uruguai e Paraguai, possui grande relevância

cultural e econômica. Consumida principalmente nas formas de chimarrão, tererê e chá, essa cultura, como qualquer outra, está sujeita ao uso de pesticidas para proteção da lavoura e manutenção da produtividade.

No entanto, por se tratar de um produto com consumo regionalizado, os estudos que investigam a presença de resíduos de pesticidas em erva-mate ainda são limitados em escopo e abrangência, evidenciando a necessidade de novas avaliações. Investir em pesquisas nessa área é fundamental para gerar informações confiáveis sobre as práticas agrícolas empregadas, incentivar o uso de boas práticas no cultivo e fortalecer os programas de monitoramento, contribuindo diretamente para a segurança alimentar.

Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a presença de resíduos de pesticidas em amostras comerciais de erva-mate de diferentes marcas, empregando o método QuEChERS para extração e posterior análise por HPLC-MS, com um escopo de 172 compostos. Diante da crescente preocupação com a qualidade dos alimentos, estudos como este são essenciais para aprimorar o monitoramento da segurança alimentar, promover práticas agrícolas mais responsáveis e proteger a saúde dos consumidores.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a presença de resíduos de pesticidas em amostras de erva-mate comercializadas no município de Caxias do Sul (RS), verificando a ocorrência de contaminação de forma a contribuir para o monitoramento da qualidade do produto.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) identificar, por meio de levantamento com consumidores locais (questionário), as marcas de erva-mate mais consumidas, selecionando as três mais representativas para análise;
- b) avaliar a extração dos resíduos de pesticidas das amostras selecionadas, empregando o método QuEChERS;

c) quantificar os resíduos de pesticidas presentes nas amostras extraídas, utilizando análise por HPLC-MS;

d) comparar os resultados obtidos com os LMRs estabelecidos pela legislação vigente e avaliar os possíveis riscos associados à presença desses contaminantes, com foco na segurança alimentar e na saúde da população.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CONSUMO E PRODUÇÃO DA ERVA-MATE NO BRASIL

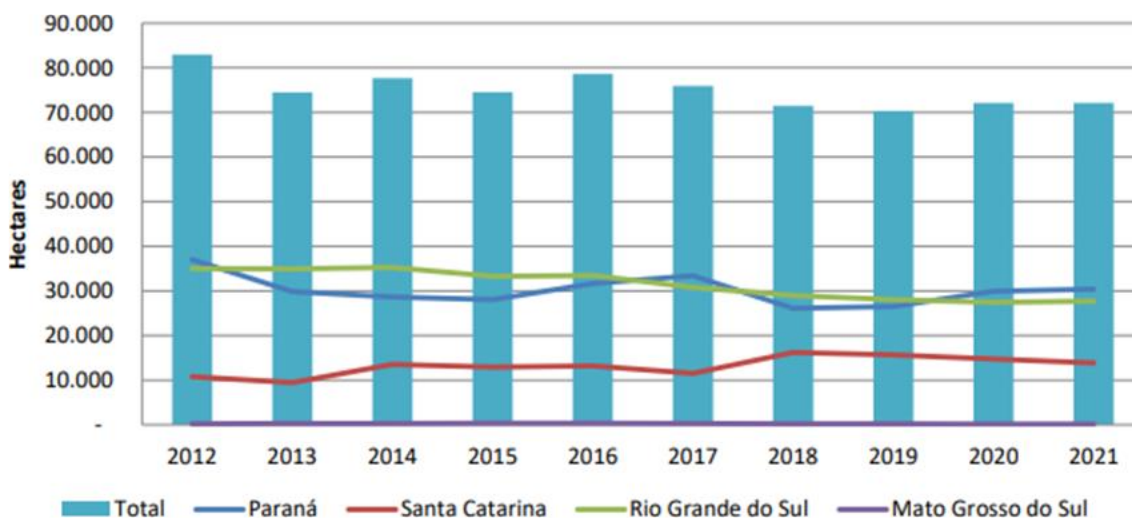
A erva-mate é um produto associado à cultura dos estados do Sul do Brasil e amplamente consumido nos países vizinhos, como Paraguai e Argentina, que, junto ao Brasil, compõem os principais produtores mundiais. Em 2020, o Brasil liderou a produção com 953 mil toneladas, seguido pela Argentina com 812 mil e o Paraguai com 150 mil toneladas. Embora tenha ocorrido redução nos volumes nos anos seguintes, o país manteve a liderança em 2023, com uma produção de 425,8 mil toneladas (Pacheski et al., 2023; Nogueira; Pereira, 2022; IBGE, 2024).

O consumo ocorre predominantemente na forma de infusão, sendo o chimarrão a preparação mais tradicional nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Já o tererê, preparado com água fria, é mais frequente em estados como Rio de Janeiro e Mato Grosso do Sul (SEAPI, 2023).

Segundo Zanin e Meyer (2018), existem duas formas principais de produção da erva-mate: a extrativa, proveniente de ervais nativos; e a cultivada. A produção extrativa ocorre em florestas permanentes, especialmente em áreas com árvores de araucária, nas quais o uso de insumos químicos é proibido. O manejo ocorre por meios naturais, motivo pelo qual o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) classifica esse tipo de produção como orgânica (Sesso et al., 2024).

Nos sistemas agrícolas, também conhecidos como produção a pleno sol, a planta é cultivada em monocultivo ou em consórcio com outras culturas ou animais. Marques et al. (2014 *apud* Sesso et al., 2024) apontam que a erva-mate proveniente de sistemas nativos apresenta qualidade superior devido ao sombreamento natural, que favorece maiores teores de cafeína, compostos fenólicos e flavonoides, os quais estão associados à capacidade antioxidante e à qualidade sensorial da planta.

Até 2012, o Rio Grande do Sul era o maior produtor nacional. Entretanto, segundo a Secretaria da Agricultura, Pecuária, Produção Sustentável e Irrigação (SEAPI, 2023), o Paraná assumiu a liderança na última década, registrando aumento de 60,48% na produtividade (toneladas por hectare). No mesmo período, o Rio Grande do Sul apresentou crescimento de 17,23%. A **Figura 1** apresenta a evolução da produção por hectare nos principais estados produtores.

Figura 1: Evolução da produção por hectare da erva-mate no Brasil

Fonte: adaptado de RIO GRANDE DO SUL (2023)

3.2. PESTICIDAS: DEFINIÇÃO, FUNÇÃO E IMPLICAÇÕES NO CULTIVO AGRÍCOLA

No cultivo da erva-mate, assim como em diversas culturas agrícolas, adotam-se práticas voltadas ao manejo de pragas para garantir produtividade e qualidade. Entre essas práticas, destaca-se o uso de defensivos agrícolas, especialmente os pesticidas.

O termo “pesticida” é utilizado genericamente para designar substâncias químicas empregadas para prevenir, controlar ou eliminar pragas nas plantações. Esses compostos são classificados conforme sua função (inseticidas, fungicidas ou herbicidas), nível de toxicidade, origem ou estrutura química.

Embora contribuam para a segurança alimentar ao reduzir perdas no campo, diversos pesticidas apresentam propriedades que elevam seu risco ambiental e toxicológico. Muitos pesticidas e outros compostos orgânicos apresentam elevados coeficientes de partição octanol-água ($\log P$), indicativos de forte lipofilicidade (hidrofobicidade), ou seja, de uma maior afinidade por ambientes apolares, como lipídios e matéria orgânica, em detrimento da fase aquosa. Essas características favorecem a bioacumulação em tecidos de organismos vivos e tendem a tornar os processos de degradação mais lentos (Jardim; Almeida, 2009).

Por esse motivo, o uso de pesticidas deve ocorrer de forma criteriosa, associado a programas contínuos de monitoramento de resíduos. Essa abordagem

é essencial para avaliar riscos à saúde humana e ao meio ambiente, além de orientar políticas públicas e promover práticas agrícolas mais seguras e sustentáveis (Shekhar et al., 2024).

De modo geral, esses compostos podem ser classificados segundo diferentes critérios, incluindo toxicidade, estrutura química, tipo de praga alvo, origem e modo de ação, o que permite sua adequada regulamentação e aplicação em sistemas agrícolas.

3.2.1. Classificação de pesticidas com base na aplicação

Essa classificação considera a forma como o pesticida interage com a praga alvo (Shekhar et al., 2024). Nessa categoria, incluem-se os:

- a) *sistêmicos* – absorvidos pela planta e transportados internamente, sendo ingeridos indiretamente pela praga, o que leva à sua eliminação;
- b) *de contato* – atuam imediatamente ao tocar a praga, sem necessidade de ingestão. São aplicados na superfície das plantas ou diretamente no solo;
- c) *venenos estomacais* – tornam-se eficazes após a ingestão, sendo frequentemente formulados em iscas;
- d) *fumigantes* – pesticidas em estado gasoso capazes de penetrar o solo ou cavidades de árvores, atingindo áreas de difícil acesso, como o interior de troncos e camadas subterrâneas;
- e) *repelentes* – afastam as pragas da cultura, sem necessariamente eliminá-las.

3.2.2. Classificação de pesticidas com base na composição química

A categorização, segundo a composição química (**Figura 2**), é amplamente utilizada por considerar os ingredientes ativos (IA's) e suas propriedades estruturais (Shekhar et al., 2024).

Essa abordagem auxilia na definição de protocolos de segurança, limites de exposição e formas adequadas de aplicação. Entre os principais grupos, destacam-se os:

- a) *organoclorados* – compostos com cinco ou mais átomos de cloro ligados a estruturas orgânicas. Apresentam elevada persistência ambiental e alta capacidade de bioacumulação. Embora eficazes contra diversas pragas, muitos foram banidos, como o diclorodifeniltricloroetano (DDT), devido aos seus impactos ambientais e

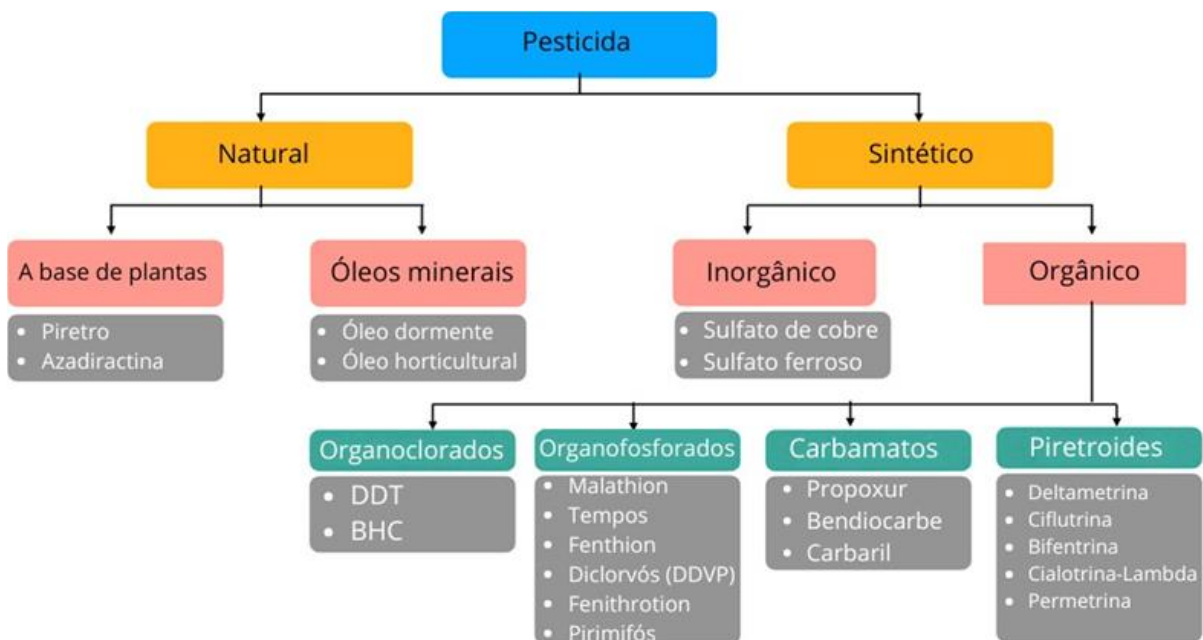
riscos à saúde humana;

b) *organofosfatos* – caracterizam-se pela presença de grupos fosfato. São amplamente empregados como fumigantes e, diferentemente dos organoclorados, apresentam menor persistência ambiental, sendo mais biodegradáveis e menos acumulativos;

c) *carbamatos* – derivados do ácido carbâmico, atuam principalmente pela inibição da enzima acetilcolinesterase, essencial para o funcionamento do sistema nervoso em insetos e mamíferos (Ahmed; Osman; Mukhtar, 2024);

d) *piretroides* – compostos sintéticos inspirados nas piretrinas naturais. Apesar da baixa toxicidade para mamíferos e aves, são altamente tóxicos para insetos e peixes. São biodegradáveis e apresentam efeito residual prolongado. Exemplos incluem a deltametrina e a *cis*-metrina, esta última associada a alterações na membrana óssea de roedores.

Figura 2: Classificação dos pesticidas com base na composição química



Fonte: Shekhar et al. (2024)

3.3. LEGISLAÇÃO

3.3.1. Legislação brasileira vigente

Diante da ampla variedade de pesticidas utilizados na agricultura, o controle e a regulamentação de seu uso são fundamentais para garantir a segurança alimentar. Nesse contexto, a legislação brasileira estabelece normas, leis e limites específicos

para a presença de resíduos de pesticidas em alimentos, com base em registros técnicos e evidências científicas.

O registro de agrotóxicos no Brasil é regido pela Lei nº 7.802/1989, conhecida como “*Lei dos Agrotóxicos*”, e pelo seu regulamento, o Decreto nº 4.074/2002. Essa legislação abrange diferentes etapas relacionadas ao uso dos pesticidas, incluindo pesquisa, experimentação, produção, embalagem, rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, propaganda, utilização, importação, exportação, destino final de resíduos e embalagens, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização (Brasil, 1989).

O Decreto nº 4.074/2002, que regulamenta a referida lei, define as competências dos três órgãos federais responsáveis pelo processo de registro de agrotóxicos: a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), vinculada ao Ministério da Saúde; o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), vinculado ao Ministério do Meio Ambiente; e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (Brasil, 2002).

Embora o Brasil possua regulamentação sólida em relação ao uso de pesticidas, não existe legislação específica voltada para o cultivo da erva-mate. Essa lacuna dificulta a avaliação da conformidade dos resíduos encontrados em análises laboratoriais de amostras positivas. Nesses casos, utiliza-se como referência a Resolução RDC nº 487/2021, que estabelece os LMRs para diversos alimentos de origem vegetal. Assim, a definição dos limites aceitáveis para a erva-mate baseia-se em analogias com outras matrizes contempladas na legislação (Brasil, 2012).

Diante desse cenário, pesquisas específicas sobre resíduos de pesticidas na erva-mate tornam-se especialmente importantes para subsidiar futuras regulamentações e fortalecer a segurança alimentar dos consumidores.

3.3.2. Legislação em outros países

Nos Estados Unidos, o controle da presença de resíduos de pesticidas em alimentos é regulamentado pela *Federal Food, Drug, and Cosmetic Act* (FFDCA), especialmente após a incorporação da emenda *Food Quality Protection Act* (FQPA), que reforçou os critérios de segurança para resíduos em alimentos (Donley, 2019).

Na União Europeia, a legislação vigente é composta principalmente pelo Regulamento (CE) nº 1107/2009, atualizado pela última vez em 2021, que dispõe sobre a autorização e a colocação de produtos fitossanitários no mercado, e pelo

Regulamento (CE) nº 396/2005, que estabelece os LMRs de pesticidas em alimentos (Ecorys, 2018).

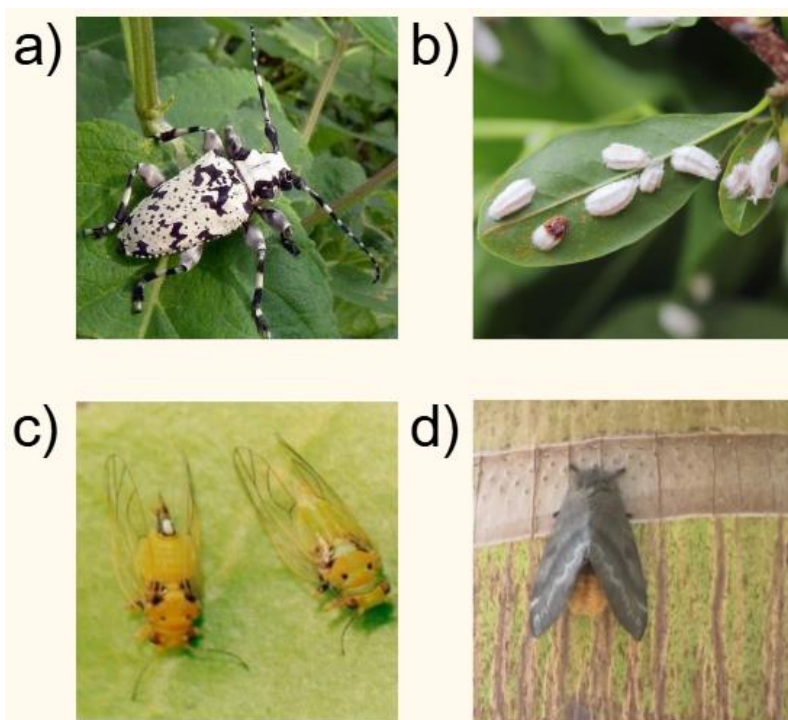
Donley (2019) compara as legislações de países como Estados Unidos, União Europeia, Brasil e China, concluindo que os Estados Unidos possuem normas menos restritivas em relação ao uso de pesticidas, especialmente quando comparados à União Europeia. Em uma análise de 500 compostos utilizados desde 1970, verificou-se que 72 estão banidos na União Europeia, 17 no Brasil e 11 na China.

Segundo Finger (2023), a União Europeia pretende reduzir em 50% o uso de pesticidas até 2030, destacando os benefícios dessa medida para o ecossistema e a saúde dos consumidores. Nesse contexto, países como Alemanha e Suíça já oferecem incentivos a agricultores que optam por reduzir ou eliminar o uso dessas substâncias. O autor ressalta, entretanto, que políticas ambientais mais rigorosas, embora relevantes para a sustentabilidade, podem não considerar adequadamente as particularidades da agricultura local, resultando em possível redução de produtividade, aumento das importações e transferência dos impactos ambientais e sociais para países em desenvolvimento.

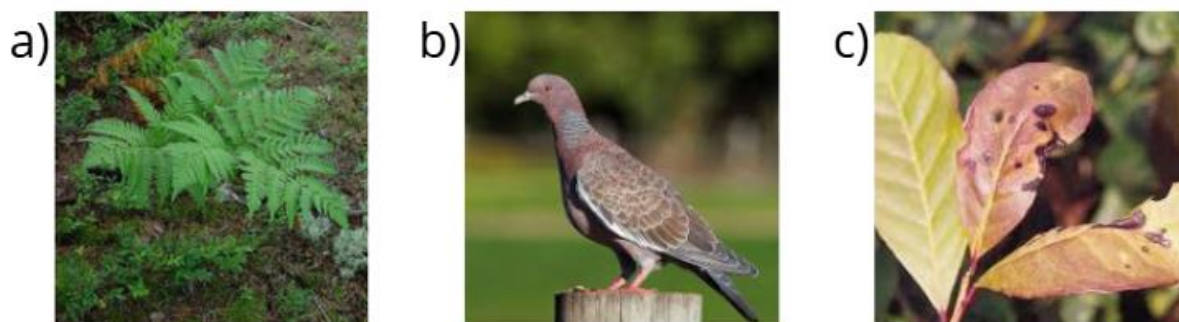
3.4. PESTICIDAS UTILIZADOS NO CULTIVO DA ERVA-MATE

O cultivo da erva-mate enfrenta diversos desafios ao longo de seu processo produtivo, especialmente no que diz respeito ao controle de pragas. Entre os insetos invasores estão a broca-da-erva-mate (*Hedypathes betulinus*), apresentada na **Figura 3a**; a cochonilha-de-cera (*Ceroplastes grandis*), na **Figura 3b**; a ampola-da-erva-mate (*Gyropsylla spegazziniana*), na **Figura 3c**; e a mariposa *Hylesia* sp., na **Figura 3d**.

Outras espécies invasoras são a samambaia-do-mato (*Pteridium aquilinum*), apresentada na **Figura 4a**; a pomba-asa-branca (*Patagioenas picazuro*), apresentada na **Figura 4b**; além de fungos invasores que podem causar doenças à planta, como a antracnose (*Colletotrichum truncatum*), ilustrada na **Figura 4c**. Para mitigar os efeitos dessas pragas sobre a cadeia produtiva e garantir níveis adequados de rendimento, é comum a adoção de pesticidas por parte dos produtores.

Figura 3: Insetos invasores da erva-mate

Fonte: Agrolink (2023); Alves (2021); Bergamim (2020); Koppert (s.d.)

Figura 4: Pragas invasoras da erva-mate

Fonte: Agrolink (2023); Portal do Mate (2021)

Como foi discutido anteriormente, existe uma lacuna na legislação brasileira no que se refere a diretrizes específicas para o controle de resíduos de pesticidas na erva-mate. Nesse contexto, estudos voltados à análise da presença desses resíduos tornam-se fundamentais para compreender melhor as práticas agrícolas atualmente empregadas, além de subsidiar a adoção de boas práticas agrícolas que garantam a segurança alimentar e o bem-estar da população.

Um exemplo relevante é o estudo conduzido por Cardoso e Nodari (2023), em parceria com a Ecocert Brasil. A pesquisa analisou 38 amostras comerciais de erva-mate, sendo 37 provenientes do Brasil e 1 do Paraguai. Entre as amostras brasileiras, 18 foram coletadas no estado do Paraná, 12 em Santa Catarina e 7 no Rio Grande do Sul. A predominância de amostras paranaenses se explica pelo fato desse estado ser o principal produtor nacional.

De acordo com os autores, das 38 amostras analisadas, 22 apresentaram resultados positivos para resíduos de agrotóxicos. No total, foram identificados 17 ingredientes ativos (IA's), classificados da seguinte forma: 6 fungicidas, 4 inseticidas, 2 herbicidas, 2 repelentes humanos, 1 repelente para pássaros, 1 formicida e 1 regulador de crescimento (Cardoso; Nodari, 2023). A **Tabela 1** apresenta um resumo dos dados obtidos, discriminando o ano da coleta e o tipo das amostras, divididas entre *in natura* e processadas.

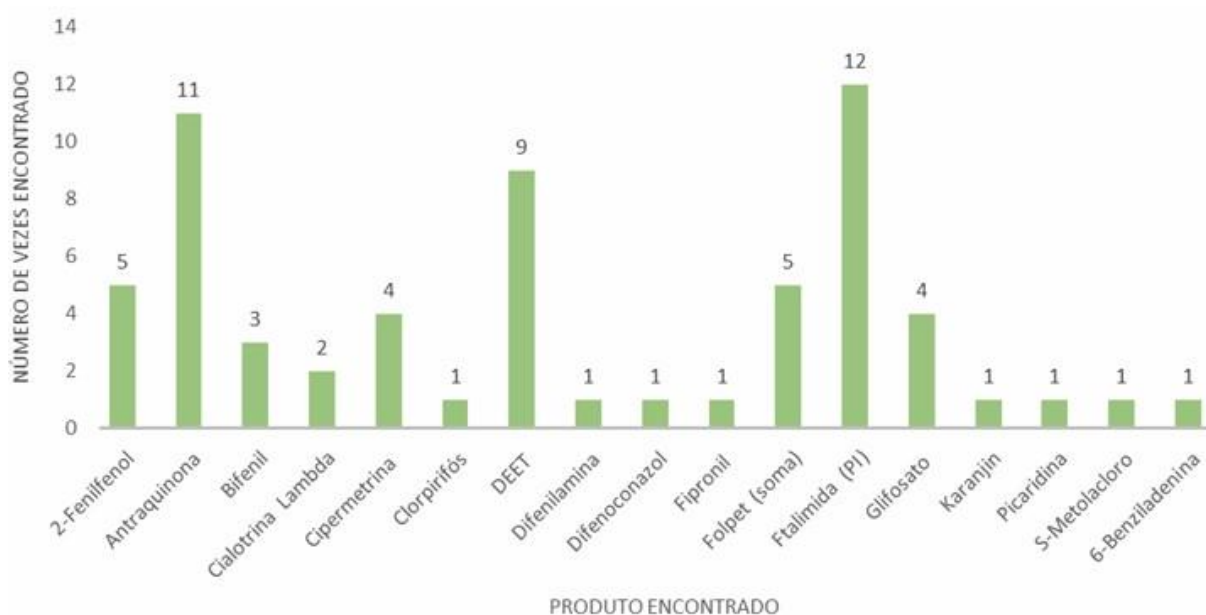
Tabela 1: Resultados positivos e negativos para análises de pesticidas por ano e por tipo de amostra de erva-mate

Ano	<i>In natura</i>		Processadas		Total
	Negativo	Positivo	Negativo	Positivo	
2021	3	0	0	3	6
2022	5	1	1	8	15
2023	7	1	0	9	17
Total	15	2	1	20	38

Fonte: CARDOSO; NODARI, 2023

Na **Figura 5** encontra-se a frequência de ocorrência dos IA's detectados nas amostras analisadas. Como pode ser constatado, os mais recorrentes foram *N,N*-dietil-meta-toluamida (DEET), antraquinona e ftalimida (PI), que juntos representaram 66,6% do total de ocorrências. Segundo os autores, as amostras *in natura* apresentaram, em sua maioria, resultados negativos para resíduos de pesticidas, com 88,23% livres de contaminação. Por outro lado, entre as amostras processadas, 95,23% revelaram a presença de resíduos, o que inviabiliza sua classificação como produto orgânico.

Figura 5: Substâncias químicas encontradas em análise de erva-mate orgânica (somatório das amostras *in natura* e processadas)



Fonte: CARDOSO; NODARI, 2023

O **Quadro 1**, por sua vez, apresenta informações sobre os compostos identificados no estudo de Cardoso e Nodari (2023), reunindo dados como o nome do resíduo de agrotóxico encontrado, seu nome comercial mais comum, fórmula molecular, nomenclatura segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), principal uso, fórmula estrutural e a indicação de presença ou ausência do composto no Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Agrofit).

Esse sistema, mantido pelo Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), constitui um banco de dados oficial que reúne informações detalhadas sobre os agrotóxicos registrados no país, incluindo IA's, culturas autorizadas, doses recomendadas, classes toxicológicas e classificações ambientais. Trata-se de uma ferramenta fundamental no âmbito do Sistema de Defesa Agropecuária e Florestal (SISDAF), pois permite acompanhar as indicações de uso, restrições, proibições e atualizações de registro emitidas pelos órgãos reguladores.

A inclusão de um composto no Agrofit possibilita verificar sua legalidade e confirmar se está devidamente homologado para uso no Brasil, garantindo a rastreabilidade regulatória e a conformidade com a legislação vigente (Brasil, 2016).

Quadro 1: Compilação de informações a respeito dos compostos encontrados no estudo de Cardoso e Nodari (2023) (continua)

Resíduo de agrotóxico	Nome comercial	Fórmula molecular	Nome IUPAC	Principais usos	Consta no SISDAF	Fórmula estrutural
2-Fenilfenol	Dowicide, Torsite, Fungal, Preventol, Nipacide	$C_{12}H_{10}O$	bifenil-2-ol	Fungicida	Não	
Antraquinona	Avipel, Flight Control, AV-1011	$C_{14}H_8O_2$	Antraceno-9,10-diona	Repelente de aves	Não	
Cialotrina Lambda	Warrior, Karate, Tandem, Foliam	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	Mistura de (R)- α -ciano-3-fenoxibenzila (1S)-cis-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil]-2,2-etilciclopropanocarboxilato e (S)- α -ciano-3-fenoxibenzila (1R)-cis-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil]-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato	Inseticida	Sim	
Cipermetrina	Cipermetrina 250, Cipermetrina 200, Fidalgo	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	(RS)- α -ciano-3-fenoxibenzila-(1RS,3RS,1RS,3RS)-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato	Inseticida	Sim	
Clorpirifós	Clorpirifós NORTOX 480c, Nufos 480c, Klorpan 480c, Clopanto 480c	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridil) fosforotioato	Inseticida	Não (proibido em 2021)	
DEET	Repelentes Humanos (OFF!, Autan)	$C_{12}H_{17}NO$	N,N-Dietil-3-metilbenzamida	Repelente humano de insetos	Não	
Difenilamina	Safegard, Difenilamina 80	$(C_6H_5)_2NH$	N,N-Difenilamina	Fungicida	Não	

Difenoconazol	CCAB 250 EC, C Nortox, Dividend, Score	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	(RS)-1-[(2-[2-cloro-4-(4-cloro-fenoxifenil)-fenil]-4-metil[1,3]dioxolan-2-il)methyl]-1H-1,2,4-triazol	Fungicida	Sim	
Fipronil	Fipronil CCAB 800 WG, Fipronil 250 FS, Fipronil Nortox 800 WG, Termidor, Regent	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	(+)-5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-4-trifluorometilsulfonilpyrazol-3-carbonitrila)	Inseticida	Sim	
Ftalimida	Folpet	$C_9H_4C_{13}NO_2S$	2-(triclorometilsulfanil)isoindole-1,3-diona	Fungicida	Não	
Glifosato	Glifosato CCAB 620, 480 SL	$C_3H_7NO_5P \cdot NH_3$	N-(fosfonometil)glicina	Herbicida	Sim	
Karanjin	Karanja Oil, KN Victory	$C_{18}H_{12}O_4$	3-metoxi-2-fenil-4H-furano[2,3-h][1]benzopiran-4-ona	Inseticida	Dados indisponíveis, porém é banido na Europa	
Picaridina	Picaridina, Icaridina, Bayrepel	$C_{12}H_{23}NO_3$	Butan-2-il 2-(2-hidroxi-etil)piperidina-1-carboxilato	Repelente humano de insetos	Não	
S.Metolacloro	S.Metolacloro CCAB 960 EC, S.Metolacloro Nortox 960 EC	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	(S)-2-Cloro-N-[2-etil-6-metilfenil]-N-[(1S)-1-metoxipropan-2-il]acetamida	Herbicida	Sim	
6-Benziladenina	BA, Benziladenina	$C_{12}H_{11}N_5$	N-(fenilmetil)-7H-purin-6-amina	Regulador de crescimento	Sim	

(conclusão)

3.5. IMPACTO DOS PESTICIDAS NA SAÚDE HUMANA

A ingestão de resíduos de pesticidas pode representar riscos significativos à saúde humana, variando conforme o tipo de composto, a via de exposição e o tempo de contato. Segundo Shekhar et al. (2024), a Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica os pesticidas em quatro categorias, de acordo com seu grau de toxicidade: “*extremamente perigosos*”, “*altamente perigosos*”, “*moderadamente perigosos*” e “*levemente perigosos*”.

Segundo Ádám et al. (2024), mesmo em concentrações reduzidas, o consumo desses resíduos pode provocar efeitos adversos, especialmente em populações mais vulneráveis. Consumidores expostos a alimentos com baixo controle de qualidade, provenientes de cadeias produtivas carentes de políticas eficientes de segurança alimentar, estão particularmente sujeitos a esses riscos.

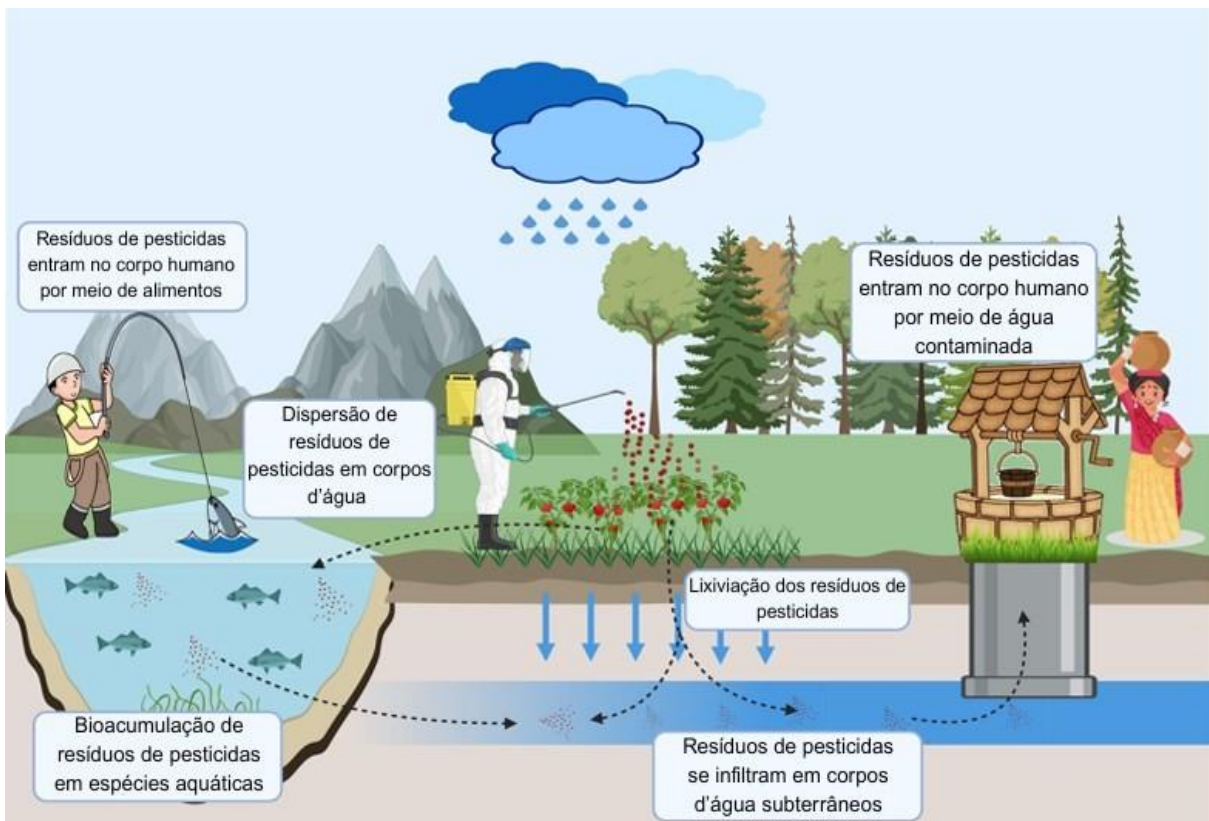
Além dos impactos diretos sobre a saúde humana, o uso inadequado de pesticidas também acarreta sérios danos ambientais. Entre os principais problemas estão a contaminação de corpos d’água subterrâneos, rios e lagoas, bem como o transporte aéreo de partículas contaminantes, que podem atingir áreas residenciais, zonas de criação animal e outras plantações (Shekhar et al., 2024).

Em ambientes aquáticos, os pesticidas podem afetar a fauna de maneira expressiva. Estudos indicam que esses compostos possuem potencial neurotóxico para organismos aquáticos, provocando alterações bioquímicas e histológicas (Shekhar et al., 2024). Entre os efeitos observados destaca-se o aumento da produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), moléculas instáveis formadas durante o metabolismo celular e associadas ao estresse oxidativo (Silva; Gonçalves, 2010).

Devido à resistência à degradação, muitos pesticidas permanecem no ambiente por longos períodos, aumentando sua persistência em recursos hídricos e ampliando os riscos tanto para a fauna quanto para a saúde humana. Embora algumas formulações sejam consideradas biodegradáveis, o tempo necessário para sua degradação completa pode ser bastante prolongado (Shekhar et al., 2024).

A **Figura 6** ilustra as principais vias de exposição humana a resíduos de pesticidas, que incluem ingestão de alimentos e água contaminados, inalação durante a aplicação ou em áreas próximas às plantações, e contato dérmico em atividades agrícolas ou manipulação de produtos vegetais. O risco associado varia conforme concentração, frequência e duração da exposição.

Figura 6: Representação dos principais meios de exposição humana a resíduos de pesticidas



Fonte: Shekhar et al., 2024

Compostos como organoclorados, organofosfatos, carbamatos e piretroides estão entre os tipos de pesticidas mais associados a efeitos adversos agudos e crônicos. Esses efeitos podem manifestar-se dias, semanas ou até anos após a exposição, dificultando o estabelecimento de uma correlação direta entre o contato com o composto e o surgimento dos sintomas (Ádám et al., 2024)

Entre os efeitos agudos mais comuns estão irritação ocular, erupções cutâneas e, em casos mais graves, óbito. Já os efeitos crônicos incluem diferentes tipos de câncer, malformações congênitas, disfunções reprodutivas, danos neurológicos e disrupção endócrina (Shekhar et al., 2024). O **Quadro 2** apresenta um resumo dos principais impactos à saúde associados à exposição a diferentes classes de pesticidas.

Quadro 2: Riscos à saúde humana associados a resíduos de pesticidas de acordo com a classe química

Classificação química	Riscos à saúde
<i>Organoclorados</i>	Dores de cabeça; incoordenação; tonturas; vômito; tremores; convulsões; coma; náusea; disfunção endócrina; carcinogênico; inflamação do trato respiratório superior e bronquite; efeitos no sangue como anemia aplástica; viabilidade celular
<i>Organofosfatos</i>	Superestimulação colinérgica; salivação; lacrimação; urinação; defecação; dores abdominais; êmese; imunotoxicidade; imunossupressão; hipertensão; carcinogênico; taquicardia; paralisia
<i>Carbamatos</i>	Prejudicial ao desenvolvimento infantil; diminuição da função pulmonar; dificuldade na respiração e paralisia respiratória; tumores no sistema nervoso central; espasmos musculares; pupilas puntiformes; complicações cardiovasculares
<i>Piretroides</i>	Fraqueza muscular; convulsões, coma, espasmos; complicações cardiovasculares; disfunção renal; complicações respiratórias; parestesia; irritações nos olhos e pele.

Fonte: elaborado pelo autor (2025) com dados de Shekhar et al. (2024)

A análise dos impactos decorrentes da ingestão de resíduos de pesticidas reforça a necessidade de um controle rigoroso desses compostos, aliado a políticas públicas eficazes de proteção ao consumidor. Nesse contexto, a Química desempenha um papel fundamental, oferecendo ferramentas para o monitoramento e o controle de qualidade de alimentos por meio de análises químicas instrumentais.

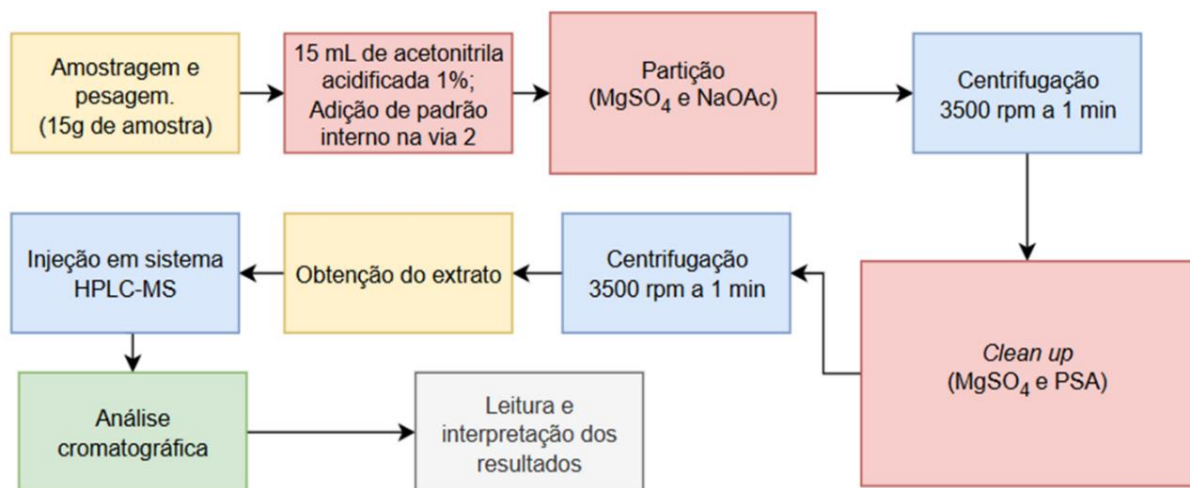
Entre as metodologias disponíveis, o método QuEChERS tem ganhado destaque como uma técnica eficiente e de fácil aplicação para a preparação de amostras destinadas à análise de resíduos de pesticidas. Conforme discutido por Ramos (2013), sua principal vantagem reside na ampla reprodutibilidade, permitindo que seja executado em praticamente qualquer laboratório. Além disso, possibilita a extração de diferentes classes de pesticidas utilizando pequenos volumes de solventes e quantidades reduzidas de amostra, configurando-se como uma alternativa prática, econômica e ambientalmente mais sustentável para análises em matrizes alimentares.

3.6. O MÉTODO QUeChERS

Prestes et al. (2009) destacam que o método QuEChERS foi desenvolvido por Anastassiades et al. (2003) com o propósito de superar as limitações dos métodos tradicionais de análise multirresíduos. Esse procedimento tornou-se amplamente empregado na análise e quantificação de resíduos de pesticidas em alimentos, fundamentando-se em uma etapa de extração simplificada, seguida de análise instrumental, geralmente realizada por HPLC-MS.

A análise consiste, de modo geral, em uma etapa de extração em laboratório e posterior quantificação por HPLC-MS. Um esquema resumido do processo pode ser visto no fluxograma da **Figura 7**.

Figura 7: Esquema resumido da análise QuEChERS para determinação de pesticidas



Fonte: o autor, 2025

A etapa de extração requer atenção especial, devido ao fato de os analitos geralmente estarem presentes em concentrações muito baixas nas matrizes alimentares (Prestes et al., 2009). Uma das principais vantagens do método, conforme destacado por Ramos (2013), é sua capacidade de extrair uma ampla gama de resíduos de pesticidas utilizando pequenas quantidades de amostra. Por ser considerado um método de abordagem generalista, o QuEChERS é eficiente para compostos com propriedades químicas variadas, o que o torna uma ferramenta versátil em análises multirresíduos.

Essa característica é particularmente relevante no cenário brasileiro Segundo a Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins (CGN, 2023), o país registrou a aprovação de 2.181 novos agrotóxicos entre 2019 e 2022. Cada um desses compostos apresenta propriedades físico-químicas distintas, o que exige o desenvolvimento e a aplicação de métodos analíticos sensíveis, seletivos e abrangentes para sua avaliação e quantificação.

O procedimento do método QuEChERS consiste, inicialmente, na extração dos analitos com acetonitrila acidificada e adição de sais para promover a partição das fases. Em seguida, é realizada uma etapa de *clean-up*, também utilizando sais e materiais adsorventes, com o objetivo de reduzir interferências da matriz. O extrato purificado pode então ser analisado por técnicas cromatográficas, como HPLC-MS, para a detecção e quantificação dos resíduos de pesticidas (Prestes et al., 2009).

É importante destacar que o método permite algumas variações, como a escolha de diferentes solventes ou modificações na composição dos sais utilizados nas etapas de partição e purificação, o que requer adequação conforme as características da matriz analisada e as condições laboratoriais disponíveis.

3.6.1. Detalhamento das etapas do método QuEChERS

3.6.1.1. Escolha do solvente de extração

A escolha do solvente de extração é uma etapa fundamental no método QuEChERS, pois influencia diretamente a eficiência da recuperação dos analitos. Essa escolha deve considerar fatores como a polaridade do solvente, sua miscibilidade com água e, principalmente, a seletividade em relação à etapa de *clean-up* (Prestes et al., 2009).

Os solventes mais comumente utilizados são acetonitrila, acetona e acetato de etila, cada um com propriedades específicas que devem ser avaliadas conforme a matriz alimentar analisada. O acetato de etila, por exemplo, é considerado um solvente universal para extração em métodos QuEChERS, porém apresenta baixa recuperação para pesticidas de caráter básico, podendo resultar na degradação desses compostos. Para minimizar essa limitação, pode-se adicionar hidróxido de sódio à solução (Prestes et al., 2009).

A acetona, por sua vez, requer a adição de solventes apolares para promover a separação entre as fases aquosa e orgânica, o que representa uma etapa adicional. Já a acetonitrila apresenta a vantagem de, quando combinada com sais

apropriados, proporcionar uma separação eficiente das fases sem a necessidade de solventes adicionais (Prestes et al., 2009).

Entre as opções, a acetonitrila acidificada com 1% de ácido acético tem se mostrado a mais eficaz para extrações QuEChERS. Essa eficiência deve-se à sua ampla compatibilidade com compostos de diferentes polaridades, à capacidade de estabilizar os analitos no extrato (reduzindo o risco de degradação) e à menor extração de coextrativos indesejados, como pigmentos e lipídios (Ramos, 2013). Além disso, a acetonitrila acidificada não sofre expansão ao ser introduzida no HPLC-MS, evitando alterações no volume de injeção e melhorando a reprodutibilidade dos resultados (Prestes et al., 2009).

Quanto à proporção entre a massa de amostra e o volume de solvente, recomenda-se uma razão de 1:1. Assim, para cada 10,0 g de amostra, são utilizados 10,0 mL de solvente (Prestes et al., 2009), a norma europeia *British Standard* BS EN 15662:2018 também possui diretrizes distintas no que tange à massa de analito, adição de água e volume de acetonitrila. Após a definição e preparação do solvente, é essencial que o laboratório assegure a qualidade do ensaio por meio de testes de recuperação com o uso de padrões adequados, garantindo a confiabilidade dos resultados obtidos.

3.6.1.2. Seleção de padrão interno

O trifenilfosfato (TPP) é amplamente utilizado como padrão interno no método QuEChERS devido à sua elevada taxa de recuperação, geralmente superior a 98%, e à sua estabilidade frente aos reagentes utilizados nas etapas de partição e *clean-up*. O TPP não interage de forma indesejada com os sais empregados no processo, o que o torna uma escolha adequada para monitorar a eficiência da extração e da purificação. Sua adição a uma alíquota da amostra permite a fortificação e a avaliação da recuperação global do método, garantindo a qualidade e a reprodutibilidade dos resultados analíticos (Prestes et al., 2009).

3.6.1.3. Método de agitação

Após a pesagem da amostra no tubo de extração e a adição do solvente, é fundamental realizar a etapa de agitação para promover uma eficiente interação entre os analitos e o solvente. Os métodos de agitação podem incluir a utilização de agitador tipo vórtex, agitação mecânica ou manual. No entanto, a agitação por vórtex é a mais

recomendada, pois, além de ser mais eficiente, minimiza a exposição do analista aos compostos da amostra, uma vez que o procedimento ocorre em recipiente fechado (Prestes et al., 2009).

3.6.1.4. Adição de sais de partição e separação de fases

Em métodos de extração que utilizam solventes como acetona ou acetato de etila, é comum a adição de solventes apolares para facilitar a solubilização dos compostos-alvo. No entanto, no método QuEChERS com acetonitrila acidificada, essa etapa torna-se desnecessária, uma vez que a adição de sais de partição é suficiente para promover a separação de fases (Prestes et al., 2009).

Durante a extração, adiciona-se uma mistura de 1,0 g de cloreto de sódio (NaCl) e 4,0 g de sulfato de magnésio (MgSO₄). O MgSO₄ desempenha um papel importante na remoção da água presente na amostra e, ao ser hidratado, provoca uma reação exotérmica, elevando a temperatura da mistura para aproximadamente 40-45 °C. Esse aumento favorece a extração dos compostos apolares durante a partição.

Uma das vantagens do uso da acetonitrila é a ausência de diluição da amostra, já que os sais permitem uma separação eficiente entre as fases orgânica e aquosa. Após a adição dos sais e a devida agitação, a amostra é submetida à centrifugação por 1 min a 3.500 rpm, assegurando a completa separação das fases (Prestes et al., 2009).

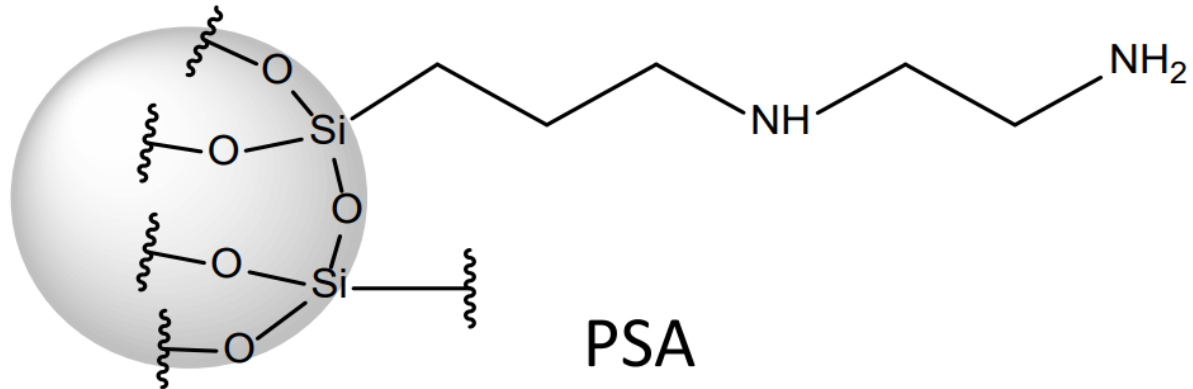
3.6.1.5. *Clean-up*

Após a adição dos sais de partição e a centrifugação, é retirada uma alíquota de 1,0 mL da fase orgânica para a etapa de *clean-up*, realizada pela técnica D-SPE (extração dispersiva em fase sólida, do inglês *dispersive solid phase extraction*). Nessa etapa, o extrato líquido é misturado com o sorvente adequado, geralmente 25,0 mg de sílica funcionalizada com etilenodiamina-*N*-propil (PSA) como sorbente (PSA, do inglês *primary secondary amine*) e 150,0 mg de MgSO₄.

Segundo Ramos (2013), o *clean-up* é fundamental para a remoção de interferentes presentes na matriz, os quais podem comprometer o desempenho analítico e ocasionar contaminações no sistema HPLC-MS, especialmente no conjunto insertor do equipamento. A PSA apresenta propriedades quelantes relevantes em razão de sua estrutura bidentada e, devido à sua fraca capacidade

de troca aniônica, é capaz de reter compostos como ácidos graxos livres, açúcares e corantes, facilitando a remoção de interferentes apolares da matriz (Peter e Müller, 2024). A **Figura 8** apresenta a estrutura química da PSA.

Figura 8: Estrutura química da PSA



Fonte: Peter e Müller, 2024

O processo consiste na adição de 1,0 mL do extrato líquido ao cartucho contendo o sorvente, seguida de agitação para promover a interação entre a amostra e o material adsorvente. Em seguida, realiza-se uma nova centrifugação a 3.500 rpm por 1 min, obtendo-se um extrato mais limpo (Prestes et al., 2009).

A etapa de *clean-up* tem por objetivo principal remover ácidos graxos, açúcares e outros coextrativos potencialmente interferentes, por meio de ligações de hidrogênio (Lehotay et al., 2010). Após essa etapa, o extrato resultante está pronto para ser injetado no sistema HPLC-MS.

3.6.2. Leitura por HPLC-MS

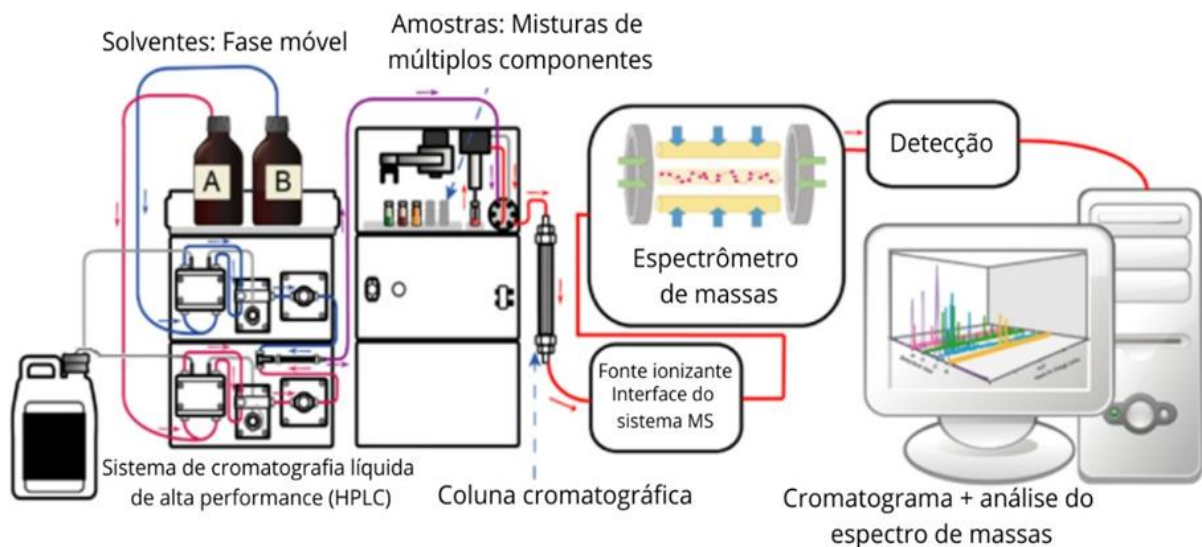
3.6.2.1. Princípio de funcionamento

A análise é realizada por meio de um sistema de HPLC-MS, que permite a identificação precisa de compostos isolados pela determinação de suas massas moleculares. Esse sistema é composto basicamente por uma coluna cromatográfica acoplada a um espectrômetro de massas. A coluna realiza a separação dos compostos conforme sua polaridade, de modo que eles sejam eluídos e introduzidos no espectrômetro em tempos distintos, possibilitando uma leitura seletiva e programada. O espectrômetro de massas, por sua vez, fragmenta os compostos, gerando íons e fragmentos moleculares característicos que permitem a identificação

dos compostos presentes na amostra (Bordin, 2014).

De acordo com Bordin (2014), “a sequência mais utilizada para a determinação de resíduos de pesticidas em alimentos é: fonte de íons, analisador de massas, detector e, por fim, processador de sinais”. A **Figura 9** apresenta um esquema resumido do sistema HPLC-MS.

Figura 9: Esquema resumido de um sistema HPLC-MS



Fonte: Site da Technology Networks, “*What is LC-MS*”, 2025

3.6.2.2. Fontes de ionização

A fonte de ionização desempenha um papel fundamental na interface entre o sistema cromatográfico e o espectrômetro de massas. Sua principal função é compatibilizar as vazões provenientes da coluna cromatográfica, remover o solvente da amostra e promover a transferência eficiente do analito da fase líquida para a fase gasosa, etapa essencial para que ocorra a ionização e posterior detecção (Lanças, 2009).

Duas das fontes de ionização mais utilizadas em análises de resíduos de pesticidas por HPLC-MS são a eletronebulização (ESI, do inglês *electrospray ionization*) e a ionização química a pressão atmosférica (APCI, do inglês *atmospheric pressure chemical ionization*).

A ESI permite a formação de íons em condições de pressão atmosférica, utilizando um campo elétrico com voltagem entre 3.000 e 5.000 V. O analito passa por um capilar, sendo nebulizado em um spray de gotículas carregadas

eletricamente. Essas gotículas evaporam progressivamente até gerar íons livres, que são direcionados ao espectrômetro pelas forças eletrostáticas e pela diferença de pressão (Lanças, 2009; Prestes, 2011).

A APCI, por outro lado, envolve a vaporização do eluato da coluna cromatográfica em uma câmara aquecida. Nesse ambiente, as moléculas do solvente são ionizadas por meio de uma descarga de corona, promovendo a ionização química dos analitos já em fase gasosa antes de sua entrada no espectrômetro (Harris, 2008).

As principais diferenças entre os dois métodos incluem o mecanismo de ionização (campo elétrico e evaporação de gotículas na ESI *versus* ionização química por descarga de corona na APCI), a polaridade das moléculas analisadas (ESI é mais indicada para compostos polares, enquanto APCI é adequada para compostos menos polares), e a temperatura de operação (APCI requer temperaturas mais elevadas para promover a vaporização do eluato).

3.6.2.3. Analisadores de massas

Dentre os analisadores de massas disponíveis, o espectrômetro triplo quadrupolo (LC-QqQ-MS/MS) destaca-se como uma das melhores opções para a análise de resíduos de pesticidas, especialmente quando se busca avaliar simultaneamente um grande número de analitos (Prestes et al., 2009).

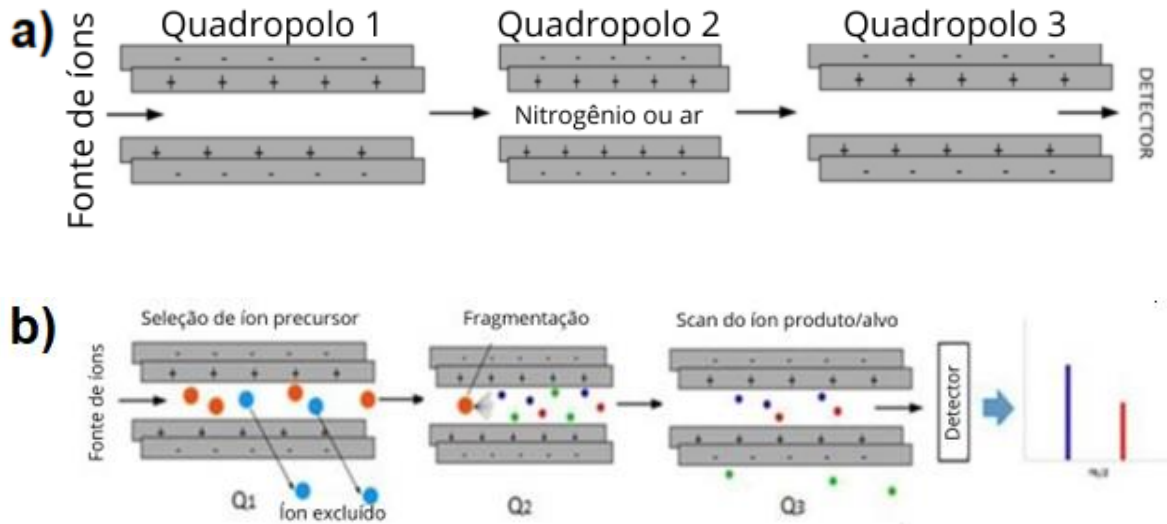
Esse sistema opera com o acoplamento em série de três quadrupolos, formando o arranjo conhecido como *tandem mass spectrometry* (MS/MS), que permite quantificação e qualificação precisa dos analitos mesmo em baixas concentrações.

Segundo Duaví et al. (2017), o princípio de funcionamento do triplo quadrupolo inicia-se com a seleção do íon precursor no primeiro quadrupolo (Q1). Em seguida, ocorre a fragmentação desse íon, geralmente promovida por dissociação induzida por colisão (CID) no segundo quadrupolo (Q2). Por fim, os fragmentos gerados (íons de produto) são selecionados no terceiro quadrupolo (Q3) e direcionados ao detector para quantificação.

Essa metodologia se destaca pela alta sensibilidade e especificidade, sendo ideal para detecção de traços de pesticidas em matrizes alimentares complexas, como a erva-mate. Por essa razão, o triplo quadrupolo é o analisador mais utilizado em protocolos baseados no método QuEChERS (Skoog et al., 2008).

A **Figura 10(a)** apresenta um esquema representativo do funcionamento do detector de massas com triplo quadrupolo, enquanto a **Figura 10(b)** exemplifica o processo de formação dos íons de produto em análises LC-QqQ-MS/MS.

Figura 10: (a) esquema de detector de massas; (b) formação de íons de produto em análises LC-QqQ-MS/MS



Fonte: DUAVÍ et al., 2017

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para a extração QuEChERS, foram utilizados *kits* extratores de partição e de *clean-up* (ambos da marca Restek), compostos, respectivamente, por 6,0 g de MgSO₄ e 1,5 g de acetato de sódio (NaOAc), e por 150,0 mg de MgSO₄ e 50,0 mg de PSA. Além disso, foram empregadas acetonitrila (marca Merck, pureza de 99,8%, grau HPLC-MS) acidificada com 1% (v/v) de ácido acético (marca Neon, pureza de 99,8%), dispenser de soluções (marca Brand), balança analítica (marca Bel Engineering, modelo M214A), centrífuga (marca Novatecnica, modelo NT 820), tubos Falcon de 50 mL (marca OLEN) e micropipetadores de 1.000 µL (marca Brand).

Para a análise em sistema HPLC-MS, foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida acoplado a um espectrômetro de massas, modelo Shimadzu LCMS 8030, equipado com uma coluna cromatográfica Shim-pack XR-ODS II (3,0 mm × 100,0 mm). O gás de colisão empregado foi o N₂ gerado por um equipamento da marca Peak Scientific, modelo NM32LA, operando a 68,9 kPa.

Também foram utilizados padrões analíticos para a construção da curva de calibração, provenientes de *kits* multipesticidas (marca Restek). Cada padrão contém diversos compostos com pureza mínima de 95% e concentrações aproximadas de 100 µg/L. Além disso, prepararam-se duas soluções de fase móvel: a **solução A**, composta por 0,252 g de formiato de amônio (Merck, pureza ≥ 99%) e 1,0 mL de ácido fórmico (Merck, pureza 99,4%), com volume ajustado para 1000 mL com água Milli-Q; e a **solução B**, preparada com os mesmos reagentes, porém diluídos em metanol (Merck, pureza 99,97%). O tratamento dos dados foi realizado por meio do software *LabSolutions*.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Questionário

O questionário foi elaborado por meio da plataforma *Google Forms*, com o título “**Pesquisa sobre marcas consumidas de erva-mate em Caxias do Sul (RS)**”, acompanhado da seguinte descrição:

“Esta pesquisa tem por objetivo avaliar o hábito de consumo de erva-mate por pessoas que residem em Caxias do Sul e região, a fim de selecionar quais

amostras serão analisadas em um Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul. O estudo é voltado para a análise da presença de resíduos de pesticidas em erva-mate, com foco no monitoramento do processo produtivo de alimentos e na segurança alimentar.”

As marcas incluídas no questionário foram Ximango, Jacutinga, Barão de Cotegipe, Naturale, Mate Nativo, Tertúlia, Vier e Madrugada, além da opção “Outros”, permitindo que os respondentes indicassem marcas não listadas.

A pesquisa foi inicialmente aplicada entre professores, funcionários e alunos da UCS, sendo posteriormente ampliada para familiares, colegas e conhecidos dos pesquisadores, a fim de alcançar um número maior de participantes. Ao final do levantamento, as três marcas mais mencionadas pelos respondentes foram selecionadas para compor o conjunto de amostras que foram analisadas neste trabalho.

4.2.2. Método QuEChERS para extração dos pesticidas das amostras de erva-mate

A etapa de extração dos resíduos de pesticidas das amostras de erva-mate foi realizada no Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos (LAPA), localizado no Bloco 72 da UCS. A extração seguiu a metodologia já adotada pelo laboratório, conforme descrito a seguir.

4.2.2.1. 1ª Etapa: Pesagem da amostra

A fim de manter uma amostragem adequada, foram pesados 100 g de cada pacote das amostras. A massa pesada foi, então, peneirada em uma peneira Tyler/Mesh 35, com abertura de 425 µm, e recolhida em um prato de vidro previamente lavado com uma solução de etanol 96%. O material peneirado foi misturado e homogeneizado para garantir que a porção analisada fosse representativa da erva-mate comercializada por cada marca.

Para iniciar a extração pelo método QuEChERS, foi consultada a norma inglesa *British Standard European* (BS EN 15662:2018), que estabelece o modo de preparação da matriz a ser analisada. A orientação da norma está apresentada no **Quadro 3**.

Quadro 3: Quadro da norma BS EN 15662:2018

Módulo	Descrição	Aplicação ideal	Exemplos
E1	Porção de teste de 10 g sem adição de água, extraída com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com alto teor de água (>80%)	Frutas, vegetais e sucos
E2	Porção de teste de 10 g extraída com adição de 10 mL após adição de (A) 0,6 mL ou (B) 0,2 mL de solução de hidróxido de sódio	Material vegetal e comestíveis com alto teor de água (>80%) e alto teor de ácido	(A) Limões, limas, groselhas vermelhas; (B) Framboesas e amoras.
E3	Porção de teste de 10 g têm adição de (A) 2,5 mL ou (B) 4,5 mL de água e então extraída com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com teor médio de água (>40% e ≤80%)	(A) Bananas, tubérculos, vegetais de raiz (batatas, inhame); (B) Pães, castanha, tâmaras frescas
E4	Amostra de teste homogeneizada com água e uma porção teste de 13,5 do homogeneizado é extraída com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com baixo teor de água (15 a 40%)	Frutas secas e produtos similares
E5	Porção de teste de 5 g completada com 10 mL de água e extraída com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com baixo teor de água (≤15%) e mel	Grãos de cereal e produtos de mel
E6	Uma porção teste de 5 g de amostra é completada com 6 mL de água e então extraída com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com teor intermediário de água (>40 a 80%), alta carga de matriz ou alto teor de óleo (>5%)	Alho, abacate
E7	Porção de teste de 2 g completada com 10 mL de água e então extraída com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com teor de água muito baixo (<15%) e alta carga de matriz, incluindo produtos liofilizados	Especiarias, café, tabaco, chá, lentilhas, frutas liofilizadas
Extração com hidrólise			
E8	Hidrólise de ésteres e conjugados de pesticidas ácidos na amostra aquosa de 10 g, seguida de extração com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com pH neutro ou ácido e alto teor de água (≥80%)	Sucos de frutas e vegetais, limões
E9	Hidrólise de ésteres e conjugados de pesticidas ácidos na amostra aquosa de 2 g a 5 g em acetoneitrila, seguida de extração com acetoneitrila	Material vegetal e comestíveis com baixo teor de água	Grãos de cereais e produtos de alho, temperos, café, Tabaco, chás, lentilhas, frutas liofilizadas.

Fonte: traduzido de *British Standard European* (BS EN 1566:2018)

Por conter baixo teor de água e ser classificada como um chá, a erva-mate se enquadrava no módulo **E7**. Seguindo as diretrizes da norma, todas as amostras foram preparadas, pesando-se 2,0 g de amostra e adicionando-se 10,0 mL de água Milli-Q com o auxílio de um micropipetador. As amostras foram pesadas em tubos tipo Falcon para centrífuga, com capacidade para 50,0 mL. O registro da massa medida e dos equipamentos utilizados foi realizado em formulário próprio do laboratório.

A pesagem foi realizada em balanças analíticas devidamente calibradas, com controle estatístico de qualidade assegurado periodicamente pela equipe técnica do laboratório, garantindo a precisão e a exatidão necessárias para a análise.

Foram preparadas duas vias da amostra e uma via de branco de reagentes. A segunda via da amostra foi fortificada com 75,0 μL do padrão interno de TPP, com o objetivo de verificar a recuperação do método ao final da análise. A solução padrão de TPP foi previamente preparada a partir de um material de referência certificado, realizando a diluição de 0,0470 g de TPP em 1 L de solução de acetonitrila acidificada com 1% (v/v) de ácido acético, resultando em uma solução com concentração de 47.000 ppb, conforme apresentado na **Figura 11**.

Figura 11: Padrão de TPP utilizado na preparação da solução-padrão do ensaio



Fonte: o autor, 2025

O laboratório preconiza uma recuperação entre 70 e 120% do padrão interno. A recuperação de TPP é calculada por meio da **Equação (1)**:

$$\frac{25 \text{ mL}}{0,075 \text{ mL}} = 333,33 \quad (1)$$

onde,

- ✓ 25 mL = volume total da fase líquida do extrato, resultante da soma de 10 mL de água adicionados à amostra seca e 15 mL de acetonitrila acidificada;
- ✓ 0,075 mL = volume do padrão TPP adicionado à via de amostra;
- ✓ 333,33 = fator de diluição do padrão TPP na amostra fortificada.

A solução padrão foi preparada contendo 0,047 g de TPP, e o cálculo da concentração de TPP no extrato final (o mesmo injetado no sistema HPLC-MS) foi realizado com base na **Equação (2)**:

$$\frac{47.000 \text{ ppb}}{333,33} = 141,00 \text{ ppb} \quad (2)$$

onde,

- ✓ 47.000 ppb = concentração da solução padrão de TPP;
- ✓ 333,33 = fator de diluição aplicado à amostra;
- ✓ 141 ppb = concentração-alvo para avaliar a recuperação dos compostos.

Com base nesse valor, a faixa de aceitação para a recuperação de TPP nas análises deve variar entre 98,70 e 169,20 ppb.

4.2.2.2. **2ª Etapa:** Preparação do branco

O branco do ensaio foi elaborado a partir de uma amostra orgânica de erva-mate, que possua o selo de “*Produto Orgânico Brasil*”. As etapas de pesagem, partição e *clean-up* foram realizadas de forma idêntica às aquelas adotadas para as amostras-teste. O branco de reagentes, preparado com erva-mate orgânica, foi utilizado na construção da curva de calibração do sistema.

4.2.2.3. 3ª Etapa: Partição

No tubo contendo a amostra, foram adicionados 15,0 mL de acetonitrila acidificada com 1% (v/v) de ácido acético, seguidos da adição de um sachê de sais de partição da marca *AOAC Methods*, composto por 6,0 g de MgSO_4 e 1,5 g de NaOAc . O sal de partição está ilustrado na **Figura 12**.

Figura 12: Sais de partição utilizados na etapa de partição



Fonte: o autor, 2025

O tubo foi agitado manualmente durante 1 min, mantendo-se a tampa bem vedada e utilizando predominantemente movimentos de pulso. Um leve aquecimento foi perceptível, indicando a reação exotérmica entre o sal e a acetonitrila acidificada.

Após a agitação, a amostra foi centrifugada a 3.500 rpm por 1 min, visando promover a separação das fases aquosa e orgânica. O extrato orgânico, destinado à análise cromatográfica, foi posteriormente transferido para um tubo Falcon de 15 mL, sendo 1,0 mL utilizado na etapa de *clean-up*, enquanto o volume remanescente foi congelado a temperaturas inferiores a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eventual reanálise futura.

4.2.2.4. 4ª Etapa: Clean-up

Como foi mencionado anteriormente, 1,0 mL do extrato orgânico foi transferido para um tubo Falcon de 15 mL contendo os sais destinados ao *clean-up*. Esses tubos eram fornecidos já tampados e com a quantidade predeterminada de reagentes, composta por 150,0 mg de MgSO_4 e 50,0 mg de PSA. O conjunto encontra-se ilustrado na **Figura 13**, enquanto as especificações detalhadas são apresentadas na **Figura 14**.

Figura 13: Sais de *clean-up* utilizados na etapa de purificação



Fonte: o autor, 2025

Figura 14: Especificações dos sais de *clean-up*



Fonte: o autor, 2025

O tubo foi agitado por 30 s, seguindo a mesma técnica manual empregada na etapa de partição. Em seguida, foi realizada uma nova centrifugação a 3.500 rpm por 1 min. Após a centrifugação, 1,0 mL do sobrenadante foi cuidadosamente pipetado para um *vial* identificado, contendo informações como código da amostra, número da via, indicação de fortificação (quando aplicável) e massa pesada.

Os *vials* contendo os extratos finais foram acondicionados em bandeja própria para transporte, armazenados em uma caixa de isopor com gelo e acompanhados de um termômetro, de forma a garantir que a temperatura se mantivesse inferior a 8 °C durante o transporte até o Laboratório de Técnicas e Análises Ambientais (LATAM) da UCS, onde foi realizada a análise cromatográfica.

4.2.3. Análise dos extratos e quantificação dos pesticidas por HPLC-MS

O sistema de HPLC-MS foi previamente calibrado conforme a metodologia vigente empregada no laboratório, e configurado de acordo com os parâmetros estabelecidos para a análise de pesticidas.

Para o sistema de cromatografia líquida, foram definidos um volume de injeção de 20 µL e um fluxo de 0,5 mL/min. A curva analítica foi construída com concentrações de 10, 20, 50, 100, 150, 200 e 250 µg/L, utilizando diluições apropriadas nas fases móveis A e B.

Para o espectrômetro de massas, os parâmetros operacionais incluíram uma pressão mínima de 255 bar, temperatura de 350 °C, tensão do spray de íons de 5,5 kV, modo de ionização electrospray (ESI), janela de detecção de 60 s e tempo de varredura de 0,33 s.

Após a configuração do sistema, foi realizado o mapeamento das amostras nos respectivos espaços da bandeja de injeção, e o processo de leitura foi iniciado automaticamente. Ao término das análises, os dados gerados foram transmitidos ao software *LabSolutions*, utilizado no sistema. A interpretação dos resultados foi feita com base na curva de calibração, a partir da qual foram calculadas as concentrações dos pesticidas presentes em cada amostra.

O escopo analítico do laboratório contempla 172 compostos, conforme ilustrado na **Figura 15**, e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) empregados situam-se dentro das faixas usualmente observadas em laboratórios de referência, segundo recomendações da AOAC (2007) e diretrizes da ANVISA (2023).

Embora esses limites proporcionem sensibilidade adequada para a detecção de pesticidas em níveis traço, a elevada complexidade química da erva-mate impõe desafios adicionais aos processos de extração e identificação dos analitos, tornando necessária uma interpretação criteriosa dos resultados.

Figura 15: Escopo de compostos analisados

Lista de compostos avaliados e não detectados: resultados menor que o limite de detecção			
L.D. = 0,0033 mg/kg			
Acetamiprido	Dimetoato	Furatiocarbe	Piraclostrobina
Aldicarbe	Dimetomorfe	Halofenozida	Pridabem
Aldicarbe Sulfona	Dimoxistrobina	Hexaconazol	Primetanil
Aldicarbe sulfóxido	Dinotefuran	Hidrametilnona	Primicarbe
Ametrina	Dioxacarbe	Imazalil	Priproxifem
Aminocarbe	Diurum	Imidacloprido	Procloraz
Amitraz	Doramectina	Ipcnazol	Profam
Azoxistrobina	Epoxiconazol	Iprovalicarbe	Promecarbe
Benalaxil	Espinetoram	Isocarbofós	Prometon
Bendiocarbe	Espinosade-A	Isoprocarbe	Prometrina
Benfuracarbe	Espinosade-D	Isoproturom	Propamocarbe
Benzoato de emamectina	Espiroidiclofeno	Ivermectina	Propargito
Benzoximato	Espiromesifeno	Linurom	Propiconazol
Bifenazato	Espirotetramate	Mandipropamida	Propoxur
Boscalida	Espiroxamina	Mefenacete	Quinoxifem
Bromuconazol	Eaconazol	Mepanipirim	Rotenona
Bupirimate	Eiofencarb	Mepronil	Secbumetona
Buprofezina	Eirimol	Metabenziazurona	Sidurom
Butafenacil	Famoxadona	Metalaxil-M	Simetrina
Butocarboxim	Fenamidona	Metamidofós	Tebuconazol
Butoxicarboxim	Fenbuconazol	Metconazol	Tebufenozida
Butóxido de piperonil	Fenhexamide	Metiocarbe	Tebufempirada
Carbaril	Fenmedifan	Metobromurom	Tebutiurum
Carbendazim	Fenobucarbe	Metomil	Terbumetom
Carbetamida	Fenoxicarb	Metoprotrina	Terbutrina
Carbofurano	Fenpiroximato	Metoxifenzida	Tetraconazol
Carboxina	Fenpropimorfe	Metribuzim	Tiabendazol
Ciazofamida	Fenurom	Mevinfós	Tiacloprido
Cicluron	Fipronil	Mexacarbato	Tiametoxam
Ciproconazol	Fluazinam	Miclobutanil	Tidiazurom
Ciprodinil	Flubendiamida	Monocrotofós	Tiobencarbe
Cromazina	Flufenacete	Monolinurom	Tiofanato-metilico
Cletodim	Flufenoxurom	Neburon	Tiofanox
Clorantranilprole	Fluometurom	Nitempiram	Triadimefom
Clorotoluron	Flusilazol	Ometoato	Triadimenol
Cloroxuron	Flutolanil	Oxadixil	Triciclazol
Clotianidina	Flutriafol	Oxamil	Triclorfom
Cresoxim-metilico	Fluxastrobina	Paclobutrazol	Trifloxistrobina
Desmedifam	Forclorfenuron	Pencicurom	Triflumizol
Diclobutrazol	Formetanato	Penconazol	Triticnazol
Dicrotofos	Fuberidazol	Picoxistrobina	Vamidotiona
Dietofencarbe		Pimetrozina	Zoxamida

Fonte: o autor, 2025

4.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Todos os compostos incluídos no escopo foram previamente validados em matrizes de natureza semelhante, utilizando padrões analíticos como fortificantes. Por questões de confidencialidade, o laboratório não autorizou a divulgação dos valores exatos de recuperação para cada composto. Ainda assim, os resultados dos estudos de validação indicaram que os analitos apresentaram recuperações situadas entre 70 e 120%, faixa considerada aceitável segundo critérios amplamente adotados, o que assegura a adequação do método quanto à eficiência de extração e à confiabilidade dos resultados.

4.4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Após o cálculo das concentrações e a emissão dos respectivos laudos de análise, foi realizada uma revisão da literatura com o objetivo de identificar padrões de uso e possíveis tendências relacionadas aos pesticidas detectados nas amostras. Caso fossem encontrados resíduos, a conformidade desses compostos com a legislação brasileira e os LMRs vigentes seria verificada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DO QUESTIONÁRIO E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

O questionário aplicado com o objetivo de identificar as marcas de erva-mate mais consumidas pelos respondentes da região de Caxias do Sul obteve 106 respostas válidas, permitindo que as amostras analisadas refletissem, de forma representativa, o padrão de consumo local.

Os resultados permitiram identificar as três marcas de maior preferência entre os participantes. Para preservar o sigilo das informações comerciais, essas marcas foram anonimizadas e designadas como **A**, **B** e **C**. Juntas, corresponderam a 98,1% das menções, distribuídas da seguinte forma: **A** (39,8%), **B** (35%) e **C** (23,3%). As demais marcas apresentaram frequência individual inferior a 5% e, portanto, foram consideradas de baixa relevância para fins de amostragem.

A partir desses achados, optou-se pela aquisição de três lotes distintos de cada marca, buscando contemplar a variabilidade natural do produto. A literatura destaca que diferenças no período e no local de colheita, no processo de secagem e sapeco, na proporção entre folhas, galhos e pó, bem como nas condições de armazenamento, resultam em elevada heterogeneidade entre lotes de erva-mate (Pozebon et al., 2015).

Estudos como os de Zanin e Meyer (2018) e Cardoso e Nodari (2023) reforçam que tais variáveis podem influenciar diretamente a composição físico-química da erva-mate e a presença ou persistência de resíduos de pesticidas. Dessa forma, a inclusão de múltiplos lotes por marca conferiu maior robustez à amostragem e alinhamento às boas práticas de estudos analíticos em alimentos.

5.2. AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO PELO MÉTODO QUECHERS

A extração pelo método QuEChERS foi conduzida conforme o protocolo adotado no laboratório. Durante a etapa de partição, observou-se elevação perceptível de temperatura nos tubos, consequência da reação exotérmica de hidratação do $MgSO_4$. Esse fenômeno, amplamente descrito por Prestes et al. (2009), resulta da rápida absorção de água pelo sal, contribuindo para a formação eficiente da fase orgânica e favorecendo a extração dos analitos. O aquecimento moderado também tende a reduzir a viscosidade da mistura, facilitando o processo de transferência dos compostos para o solvente extrator.

Na etapa de *clean-up*, obtiveram-se extratos límpidos e praticamente incolores, evidenciando a remoção eficaz de interferentes típicos de matrizes vegetais, como clorofila, lipídios, ceras e polissacarídeos. A **Figura 16** ilustra o aspecto do extrato obtido após essa etapa.

Figura 16: Extrato obtido na etapa de *clean-up* das amostras



Fonte: o autor, 2025

Segundo Lehotay et al. (2010), a aparência visual do extrato constitui um indicador preliminar importante da eficiência da purificação, uma vez que extratos mais claros geralmente apresentam menor probabilidade de supressão iônica e reduzem o risco de contaminação da coluna nas etapas subsequentes de análise por HPLC-MS. A ausência de turbidez ou precipitados sugere que o equilíbrio entre adsorção de interferentes e preservação dos analitos foi adequadamente estabelecido.

Dessa forma, os resultados obtidos nas etapas de extração e *clean-up* indicam que os extratos finais apresentaram qualidade adequada para injeção no sistema HPLC-MS, atendendo aos padrões esperados para análises multirresíduo baseadas no protocolo QuEChERS. Isso confirma a eficiência do método e reforça a confiabilidade das etapas analíticas subsequentes.

5.3. RECUPERAÇÃO DO PADRÃO INTERNO

O **Quadro 4** apresenta as concentrações de TPP obtidas para cada marca de erva-mate analisada, considerando a via fortificada. A faixa de aceitação estabelecida para a recuperação do padrão interno (70–120%) corresponde ao intervalo calculado de 98,70 e 169,20 ppb e, como pode ser observado, todas as amostras enquadraram-se nesse critério, indicando desempenho analítico adequado.

Quadro 4: Recuperações de padrão interno de TPP nas amostras

Amostra	1ª via (ppb de TPP)	2ª via (ppb de TPP)	Recuperação (%)
A	0	161,92	114,84
B	0	168,46	119,47
C	0	147,28	104,45

Fonte: o autor, 2025

Embora as amostras **A** e **B** tenham apresentado valores de recuperação mais elevados (114,84 e 119,47%, respectivamente), esses resultados permanecem aceitáveis segundo as recomendações da AOAC (2007) e as diretrizes da CGCRE/INMETRO. Esses desvios podem ser atribuídos, em parte, ao efeito de matriz da amostra, bem como às incertezas inerentes às práticas laboratoriais, como aquelas associadas à pesagem do padrão de TPP em balança analítica e à pipetagem realizada com micropipetador durante o preparo das vias de amostra.

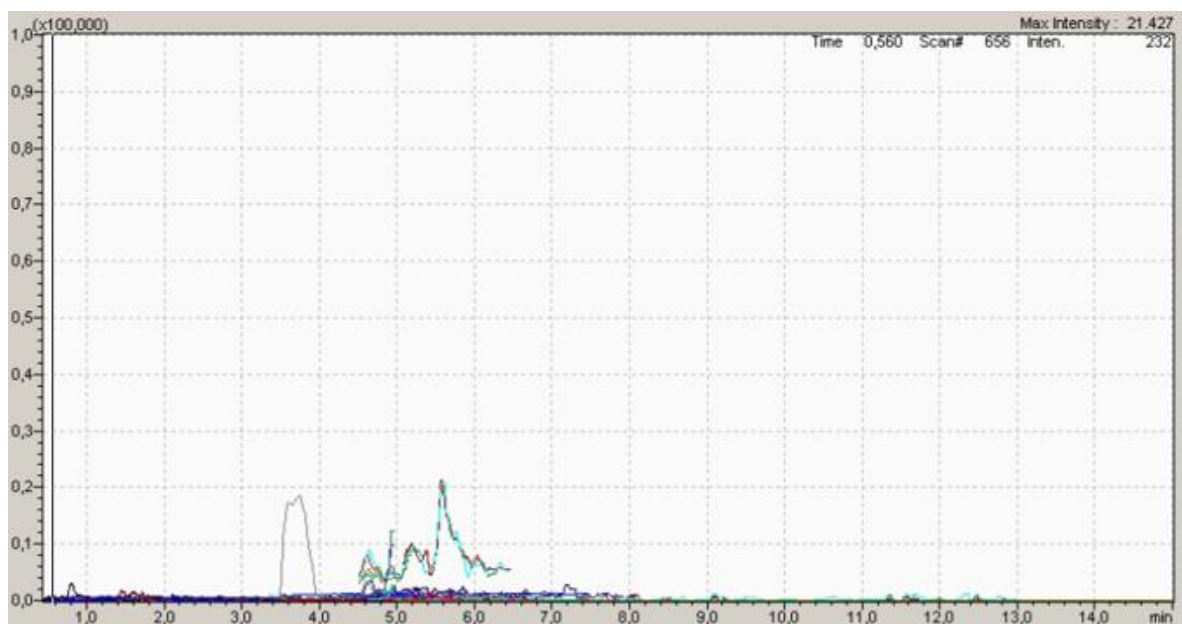
Estudos anteriores corroboram esses resultados. Em trabalho conduzido por Henry (2020), a recuperação média de TPP em análises de hortaliças foi de 106%. De acordo com Steiner et al. (2020), recuperações elevadas podem estar relacionadas ao fenômeno de *ion enhancement*, no qual componentes apolares da matriz atuam como dopantes e aumentam a eficiência de ionização de determinados analitos,

resultando em sinais superiores ao esperado. Em contrapartida, componentes mais polares podem ocasionar supressão iônica. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2019) admite recuperações aceitáveis de até 130% em análises multirresíduo, dependendo do contexto metodológico. Além disso, Souza et al. (2010), em estudo conduzido na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), utilizaram TPP como padrão interno para monitorar estabilidade instrumental e assegurar a reprodutibilidade das análises, reforçando sua adequação para esse tipo de investigação.

Dessa forma, os resultados obtidos permitem descartar que a ausência de detecção de resíduos esteja relacionada a falhas analíticas, como baixa recuperação, supressão iônica acentuada ou instabilidade instrumental. A recuperação satisfatória do padrão interno confirma que o método foi corretamente executado e que os resultados refletem de maneira fidedigna a composição das amostras analisadas.

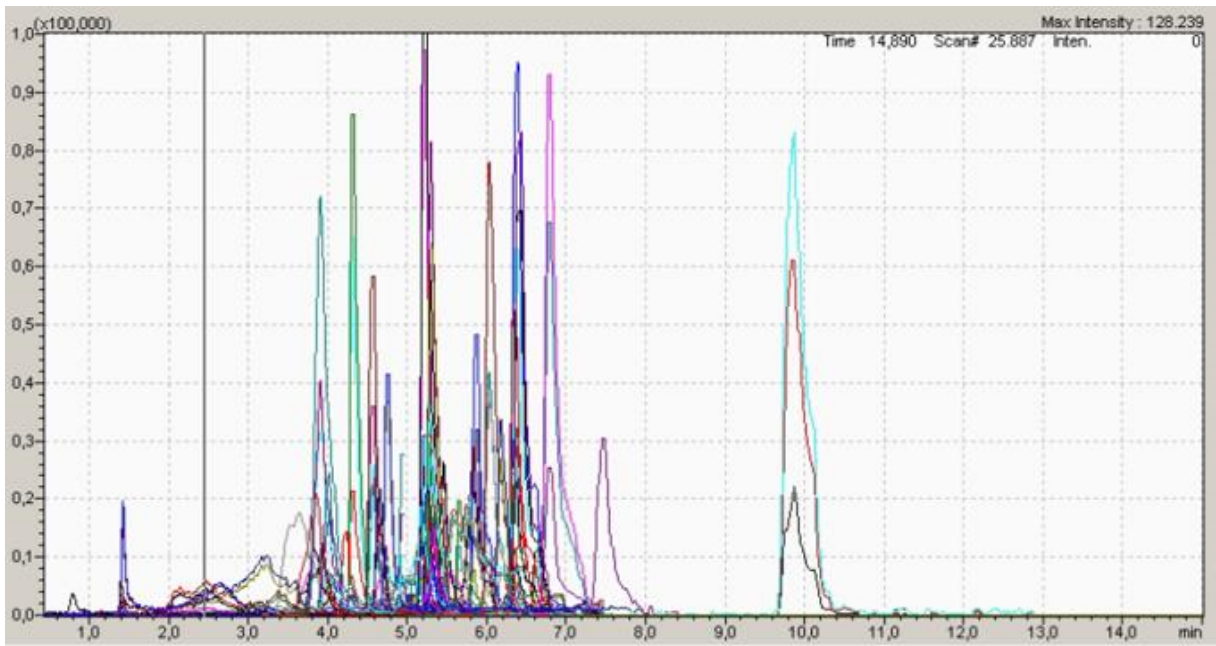
Adicionalmente, foi realizada uma injeção de uma via fortificada da erva-mate orgânica contendo todos os padrões em concentrações equivalentes ao LQ do método, resultando em recuperações adequadas na faixa de 70 a 120%. A **Figura 17** apresenta o cromatograma da erva-mate orgânica sem fortificação, enquanto a **Figura 18** mostra o cromatograma da mesma matriz após a adição dos padrões nas concentrações correspondentes ao LQ de cada composto.

Figura 17: Cromatograma da erva-mate orgânica



Fonte: o autor, 2025

Figura 18: Cromatograma da erva-mate orgânica fortificada na concentração do LQ dos compostos do escopo



Fonte: o autor, 2025

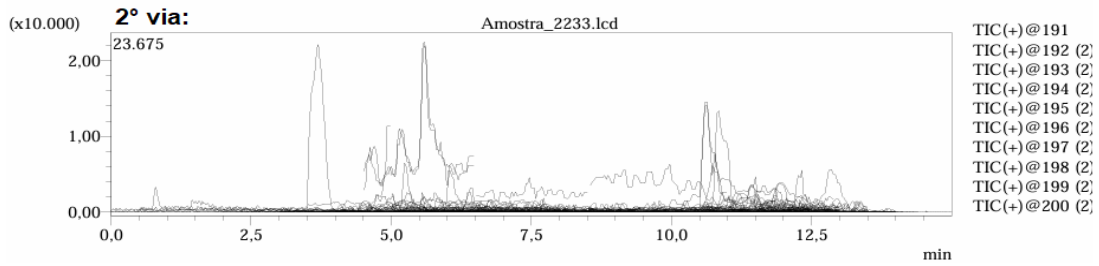
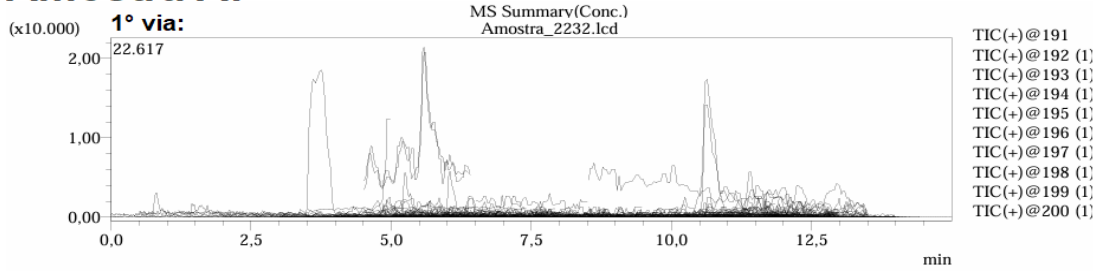
A comparação entre as **Figuras 17** e **18** evidencia a presença clara dos picos correspondentes aos padrões adicionados no nível do LQ, o que descarta a influência significativa do efeito de matriz na leitura das amostras.

5.4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

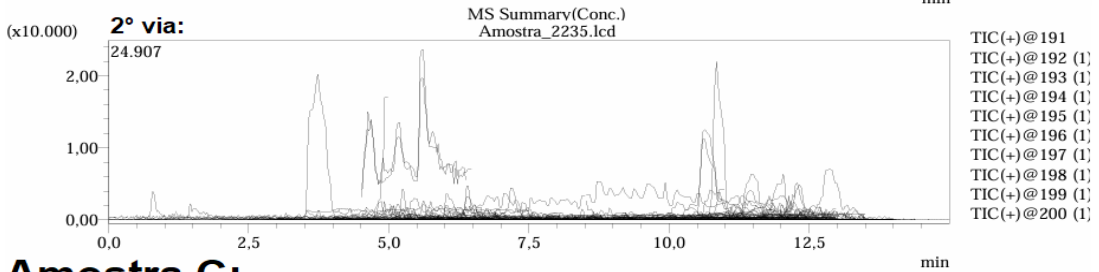
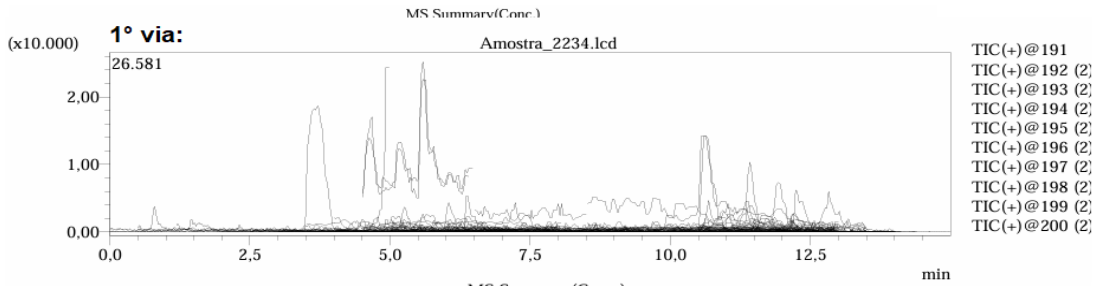
Os cromatogramas obtidos para as amostras **A**, **B** e **C**, apresentados na **Figura 19**, evidenciaram apenas o pico característico do padrão interno TPP entre 10,5 e 11 min nas vias fortificadas, confirmando estabilidade instrumental e adequada eficiência de injeção. Nas vias não fortificadas, nenhum pico compatível com os pesticidas incluídos no escopo foi observado.

Figura 19: Cromatogramas das amostras comerciais analisadas

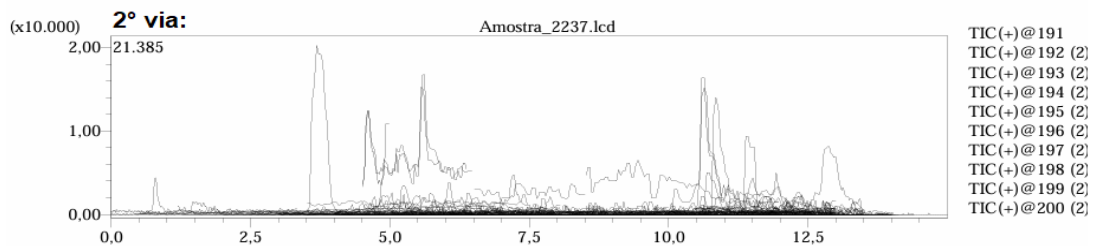
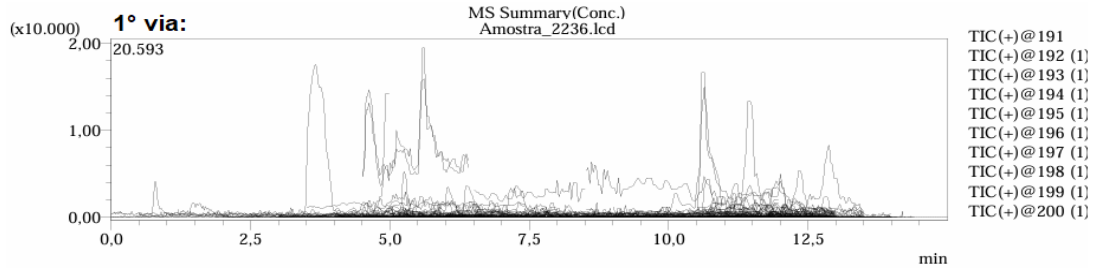
Amostra A:



Amostra B:



Amostra C:



O laudo laboratorial, mostrado na **Figura 20**, confirmou resultados abaixo do LD para todos os compostos avaliados. Embora esses resultados indiquem ausência de resíduos quantificáveis entre os pesticidas investigados, não é possível afirmar que as amostras estejam completamente isentas de contaminação.

Figura 20: Laudo do laboratório sobre as amostras de erva-mate

Determinação de resíduos de agrotóxicos – método multirresíduos por cromatografia líquida com detector de espectrometria de massas (método QuEChERS)	
Metodologia - AOAC Intl. 22ª edição, 2023 (Método 2007.01) e BS EN 15662:2018 [LAPA PE 037]	
L.D. - 0,0033 mg/kg	L.Q. - 0,0100 mg/kg
I.M.: (+/-) 0,0063 mg/kg	
Lista de compostos detectados e/ou quantificados	
Ingrediente Ativo	Resíduo detectado e/ou quantificado (mg/kg)
Nenhum resíduo de agrotóxico detectado	< L.D.

Fonte: o autor, 2025

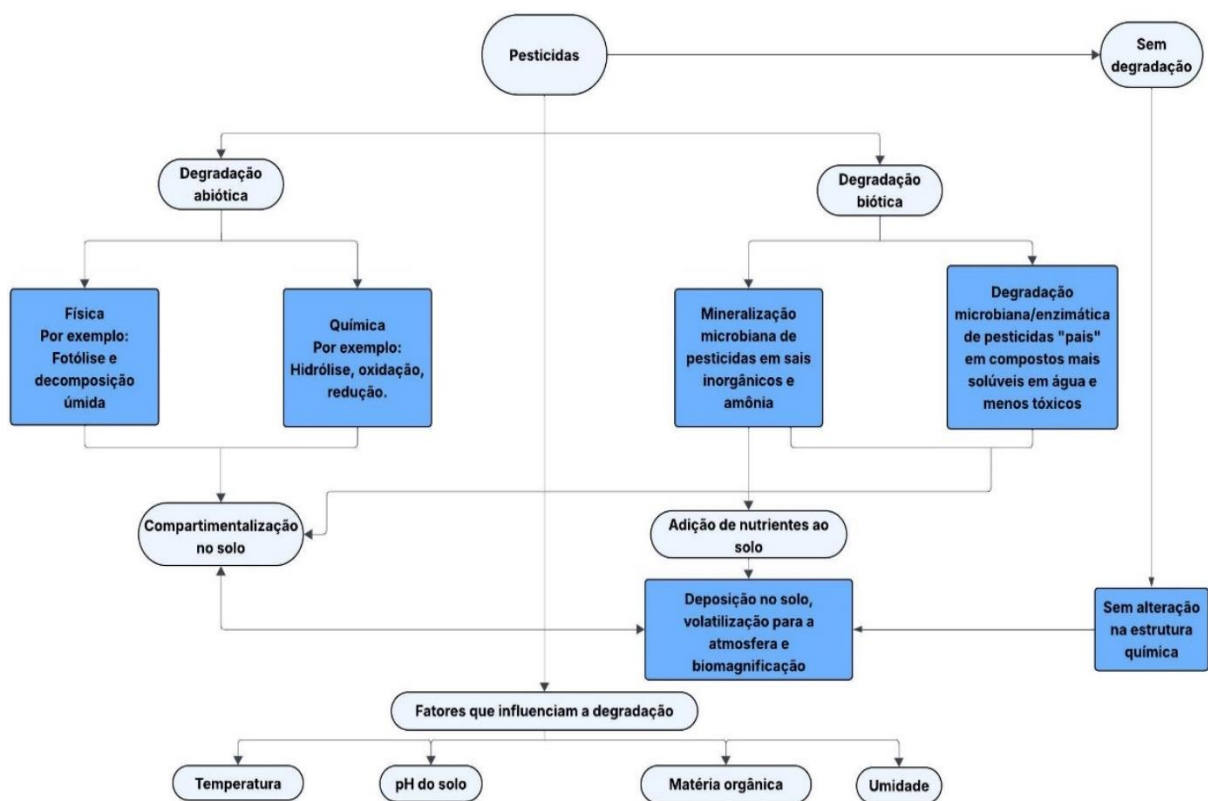
Essa limitação decorre principalmente do escopo químico, que abrange menos da metade dos 399 IA's registrados no Brasil (Friedrich et al., 2021). Compostos usualmente associados à erva-mate, como antraquinona, ftalimida, DEET, folpet e 2-fenilfenol, não foram analisados e, portanto, não poderiam ser detectados, mesmo se presentes. Um processo de validação de novos compostos pode preencher esta lacuna analítica.

Estudos internacionais corroboram essa interpretação. Abuo El-Kassem et al. (2023), ao analisarem 100 amostras de hortaliças no Egito, observaram que 18% estavam livres de detecção, 51% apresentaram resíduos abaixo dos limites legais e 21% excederam os valores permitidos. Otitoju e Lewis (2020) verificaram que todas as amostras de feijão coletadas na Nigéria continham resíduos, algumas acima dos limites regulatórios. Esses estudos, com amostragens mais amplas, evidenciam que a detecção de pesticidas depende da matriz, da variabilidade entre lotes e da abrangência do escopo analítico.

Além disso, a dinâmica de uso e a degradação dos pesticidas ao longo da cadeia produtiva deve ser considerada. Como destacado por O'Brien et al. (2016), o emprego desses compostos varia segundo condições sazonais, pressão de pragas e práticas de manejo. Adicionalmente, pesticidas podem se degradar total ou

parcialmente durante o processamento da erva-mate. Segundo Yasir et al. (2025), compostos sujeitos à ação térmica, fotodegradação, oxidação ou metabolismo microbiano podem deixar de ser detectados no produto final, mas originar subprodutos não contemplados no escopo analítico. A **Figura 21** ilustra os principais mecanismos de decomposição biótica e abiótica desses compostos. Portanto, a ausência de detecção do pesticida original não impede que metabólitos potencialmente tóxicos estejam presentes.

Figura 21: Esquema da decomposição de pesticidas



Fonte: traduzido de Yasir et al. (2025)

A contaminação ambiental também é relevante. Bexfield et al. (2021) detectaram ao menos um resíduo de pesticida em 41% dos poços de abastecimento analisados nos Estados Unidos, com concentrações entre 0,02 e 17.500 ng/L, demonstrando que resíduos podem persistir no ambiente mesmo após degradação parcial na matriz agrícola.

Diante dessas considerações, a ausência de detecção de resíduos nas amostras avaliadas deve ser interpretada com prudência. Embora os resultados

indiquem que, dentro do escopo analítico utilizado e para os lotes analisados, não foram encontrados resíduos quantificáveis dos pesticidas investigados, diversas limitações impedem conclusões amplas. Entre elas destacam-se o escopo químico restrito, a amostragem reduzida, a possível degradação dos compostos durante o processamento e a variabilidade temporal inerente ao uso de pesticidas. Esses resultados reforçam a necessidade de ampliar os métodos multirresíduo, diversificar as matrizes avaliadas e fortalecer o monitoramento contínuo, de modo a assegurar a segurança alimentar e mitigar impactos ambientais associados ao uso de pesticidas.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foram analisadas amostras comerciais de erva-mate vendidas em Caxias do Sul (RS), com o objetivo de investigar a presença de resíduos de pesticidas e contribuir para o monitoramento da qualidade sanitária desse produto amplamente consumido na região. O questionário aplicado possibilitou a seleção de amostras representativas do padrão regional de consumo.

O método analítico empregado, baseado no protocolo QuEChERS, apresentou desempenho adequado para o propósito do estudo. O aumento de temperatura observado na etapa de partição confirmou a reação exotérmica associada ao $MgSO_4$, favorecendo a eficiência da extração. Da mesma forma, o procedimento de *clean-up* resultou em extratos límpidos, evidenciando a remoção satisfatória de interferentes da matriz vegetal. A recuperação do padrão interno TPP (104,45–119,47%) manteve-se dentro dos limites estabelecidos pela AOAC e pela CGCRE/INMETRO, confirmando a robustez e a confiabilidade do método de extração, purificação e análise por HPLC-MS.

As análises cromatográficas não identificaram resíduos quantificáveis dos pesticidas incluídos no escopo analítico. Embora esse resultado seja favorável sob a perspectiva da segurança alimentar, sua interpretação requer cautela: o número de ingredientes ativos contemplados pelo método representa menos da metade dos pesticidas registrados para uso no Brasil, incluindo compostos já associados à cultura da erva-mate. Portanto, a ausência de detecção não implica necessariamente ausência de contaminação, podendo refletir limitações de escopo, degradação dos compostos durante o processamento ou particularidades das práticas agrícolas adotadas pelas marcas avaliadas. Além disso, o número reduzido de amostras não permite extrapolações para todo o mercado regional.

Diante desses aspectos, destaca-se a importância de ampliar o número de amostras e de pesticidas monitorados em futuras investigações, de modo a gerar um diagnóstico mais abrangente e representativo sobre a qualidade da erva-mate disponível ao consumidor. Estudos como este constituem ferramentas essenciais para fortalecer programas de vigilância sanitária, orientar práticas agrícolas mais seguras e promover sistemas produtivos que conciliem qualidade, sustentabilidade e proteção à saúde humana e ambiental.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das limitações identificadas no presente estudo, algumas ações podem ser implementadas em trabalhos futuros para ampliar a robustez dos resultados obtidos. A primeira delas consiste na expansão do escopo analítico, incluindo um número maior de ingredientes ativos recomendados ou historicamente associados ao cultivo da erva-mate. A adoção de métodos multirresíduo mais abrangentes permitiria avaliar um conjunto mais representativo de pesticidas, reduzindo lacunas analíticas observadas.

Outra possibilidade consiste em aumentar o número de amostras analisadas, bem como incluir diferentes lotes e períodos de colheita, de modo a contemplar variações sazonais e possíveis diferenças entre marcas ou sistemas produtivos. Isso favoreceria uma avaliação mais consistente do cenário regional de comercialização.

No campo metodológico, recomenda-se testar outras combinações de sorventes no *clean-up* ou ajustes na etapa de partição, visando comparar o desempenho de diferentes variações do método QuEChERS para essa matriz específica.

Por fim, considerando o caráter regional da amostragem, futuros estudos podem incorporar comparações entre diferentes regiões produtoras ou entre produtos destinados a diferentes formas de consumo (chimarrão, tererê, blends), permitindo avaliar se o padrão de contaminação observado é consistente em escalas geográficas e produtivas distintas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUO EL-KASEM, S. A. A.; NAIEL, M. H. F.; MUBARAK, M.; MEGAHED, F. I. A.; EL-DEEB, G. S. S. Assessment of pesticide residues in vegetables selected from different Egyptian governorates. *Highlights in BioScience*, v. 6, art. 180, 2023. ISSN 2682-4043. DOI: 10.36462/H.BioSci.202301. Disponível em: <https://highlightsin.org/index.php/bioscience/article/view/180>. Acesso em: 27 nov. 2025.

AHMED, Gasmelseed Y.; OSMAN, Ahmed A.; MUKHTAR, Ahlam. Acetylcholinesterase enzyme among cancer patients: a potential diagnostic and prognostic indicator—a multicenter case–control study. *Scientific Reports*, v. 14, art. 5127, 2024. DOI: 10.1038/s41598-024-55604-6. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10907625/>. Acesso em: 24 abr. 2025.

ALVES, F. E. S. B. et al. *Yerba mate (Ilex paraguariensis), science, technology and production: a review.* 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254629924002254>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ANDRADE, J. C. de; GALVAN, D.; KATO, L. S.; CONTE-JUNIOR, C. A. Consumption of fruits and vegetables contaminated with pesticide residues in Brazil: A systematic review with health risk assessment. *Chemosphere*, v. 322, p. 138244, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653523005118>. Acesso em: 29 nov. 2025.

ANVISA. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre agrotóxicos, seus componentes e afins, entre outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao>. Acesso em: 20 abr. 2025.

BEXFIELD, L. M.; BELITZ, K.; LINDSEY, B. D.; TOCCALINO, P. L.; NOWELL, L. H. Pesticides and pesticide degradates in groundwater used for public supply across the United States: occurrence and human-health context. *Environmental Science &*

Technology, v. 55, n. 1, p. 362-372, 2021. DOI: 10.1021/acs.est.0c05793. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.0c05793>. Acesso em: 28 nov. 2025.

BORDIN, Aline Benedetti. Análise de resíduos de pesticidas em farinha de trigo integral usando método QuEChERS modificado e determinação por LC-MS/MS. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

CARDOSO, Flávia Kauduinski; NODARI, Rubens Onofre. Resíduos de agrotóxicos encontrados em erva-mate orgânica em análises de amostragens de 2021 a 2023 realizadas pela certificadora Ecocert Brasil. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/257004>. Acesso em: 15 abr. 2025.

CREHUET, Otger; VÁZQUEZ, Andrea; ALONSO, Elena R.; PINACHO, Pablo; INSAUSTI, Aran; BASTERRETXEA, Francisco J.; COCINERO, Emilio J. Shape and interactions of the synthetic repellent DEET. *Royal Society of Chemistry*, [S.l.], 2024. Disponível em: <https://pubs.rsc.org>. Acesso em: 19 abr. 2025.

DE ANDRADE, J. C. et al. Consumption of fruits and vegetables contaminated with pesticide residues in Brazil: a systematic review with health risk assessment. *Chemosphere*, v. 322, p. 138244, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653523005118>. Acesso em: 28 nov. 2025.

DELIBERTO, Shelagh T.; WERNER, Scott J. Review of anthraquinone applications for pest management and agricultural crop protection. *Pest Management Science*, jun. 2016. DOI: 10.1002/ps.4330. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ps.4330>. Acesso em: 22 abr. 2025.

DONLEY, Nathan. The USA lags behind other agricultural nations in banning harmful pesticides. *Environmental Health*, [S.l.], v. 18, n. 44, p. 1-12, 2019. DOI:

10.1186/s12940-019-0488-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12940-019-0488-0>. Acesso em: 20 jun. 2025.

DUAVÍ, Wersângela et al. *Insights about advances in chromatographic analysis in complex environmental analytical matrices*. [S.l.]: ResearchGate, 2017. Capítulo de livro. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/321319230>. Acesso em: 25 abr. 2025.

ECORYS; DIRECTORATE-GENERAL FOR HEALTH AND FOOD SAFETY. *Study supporting the REFIT Evaluation of the EU legislation on plant protection products and pesticides residues (Regulations (EC) No 1107/2009 and (EC) No 396/2005)*. Brussels: Publications Office of the European Union, 2018. DOI: 10.2875/88433. Disponível em: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7244480c-d34d-11e8-9424-01aa75ed71a1>. Acesso em: 20 jun. 2025.

ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. Octanol–water partition coefficient: strengths and limitations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 32, n. 4, p. 732-752, 2003. Disponível em: <https://academic.oup.com/etc/article/32/4/732/7736604>. Acesso em: 09 dez. 2025.

FINGER, Robert. Europe's ambitious pesticide policy and its impact on agriculture and food systems. *Agricultural Economics*, [S.l.], v. 56, n. 3, p. 295–302, 2024. DOI: 10.1111/agec.12817. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/agec.12817>. Acesso em: 20 jun. 2025.

FRIEDRICH, Karen; SILVEIRA, Gabriel Rodrigues da; AMAZONAS, Juliana Costa; GURGEL, Aline do Monte; ALMEIDA, Vicente Eduardo Soares de; SARPA, Marcia. Situação regulatória internacional de agrotóxicos com uso autorizado no Brasil: potencial de danos sobre a saúde e impactos ambientais = International regulatory situation of pesticides authorized for use in Brazil: potential for damage to health and environmental impacts. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 37, n. 4, e00061820, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-311X00061820>. Acesso em: 16 nov. 2025.

HARRIS, D.C. Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: LTC Editora, p.855, 2008.
KUSHWAHA, Neelottama; KAUSHIK, Darpan. Recent advances and future prospects of phthalimide derivatives. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, v. 6, n. 3, p. 159-171, mar. 2016. DOI: 10.7324/JAPS.2016.60330. ISSN: 2231-3354. Disponível em: <http://www.japsonline.com>. Acesso em: 22 abr. 2025.

HENRY, Angela Smith. Multiresidue pesticide analysis in food matrices with an ultrainert splitless glass frit liner by GC/MS/MS. Santa Clara: Agilent Technologies, Inc., 2019. Application Note – Food Testing and Agriculture. Disponível em: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-pesticides-fritted-liner-gc-ms-ms-5994-1473en-agilent.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2025.

LANÇAS, M. F., et al. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: finalmente “compatíveis”? *Scientia Chromatographica*, v. 1, p. 35-61, 2009. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/001787993>. Acesso em: 24 abr. 2025.

LEHOTAY, Steven J. et al. Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, n. 15, p. 3187-3197, 2010. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/journal-of-chromatography-a>. Acesso em: 26 abr. 2024.

M. C. A , Marcelo,.; POZEBON, D.; FERRÃO, M. F. Análise multivariada do perfil das concentrações de elementos presentes na erva-mate (*Ilex paraguariensis*) comercializada no MERCOSUL. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 6, p. 2400-2421, 2015. Disponível em: <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/1174>. Acesso em: 30 nov. 2025.

MARTINS, Gisele Lutz. *Determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos utilizando métodos cromatográficos*. 2010. 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10477/MARTINS%2C%20GISELE%20LUTZ.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2025.

NOGUEIRA, Rogério Cesar; PEREIRA, Joabe Rodrigues. Prognóstico agropecuário: Erva-mate 2021/2022. Governo do Estado do Paraná, Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento, 2021. ISSN 2764-2887. Disponível em: https://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2022-01/erva-mate.pdf. Acesso em: 18 abr. 2025.

O'BRIEN, D.; LEWIS, S.; DAVIS, A.; GALLEN, C.; SMITH, R.; TURNER, R.; WARNE, M.; TURNER, S.; CASWELL, S.; MUELLER, J. F.; BRODIE, J. Spatial and temporal variability in pesticide exposure downstream of a heavily irrigated cropping area: application of different monitoring techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 64, n. 20, p. 3975–3989, 2016. DOI: 10.1021/acs.jafc.5b04710. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b04710>. Acesso em: 28 nov. 2025.

OTITOJU, O.; LEWIS, C. C. Health risk assessment of pesticide residues in bean samples from Wukari, Taraba State, Nigeria. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, Wukari, 2020. Disponível em: <https://academicjournals.org/journal/JECE/article-full-text-pdf/9CBFD5366070>. Acesso em: 28 nov. 2025.

PACHESKI, Stefani Caroline; LERNER, Jocasta; BARCIK, Lucas Zappia; PERES, Fabiana Schmidt Bandeira; UKAN, Daniele. Diagnóstico da produção de erva-mate no Brasil. *Observatorio de la Economía Latinoamericana*, Curitiba, v. 21, n. 9, p. 13978-14001, 2023. DOI: 10.55905/oelv21n9-187. ISSN: 1696-8352. Disponível em: <https://ojs.observatoriolatinoamericano.com/ojs/index.php/olel/article/view/1145>. Acesso em: 18 abr. 2025.

PETER, M.; MÜLLER, C. Systematic comparison of extract clean-up with currently used sorbents for dispersive solid-phase extraction. *Molecules*, 2024. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC11478316/>. Acesso em: 11 dez. 2025.

PRESTES, Osmar D.; FRIGGI, Caroline A.; ADAIME, Martha B.; ZANELLA, Renato. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à

espectrometria de massas. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 731-736, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br>. Acesso em: 25 abr. 2025.

RAMOS, Roberta de Oliveira. *Avaliação do efeito de matriz para o processamento de erva-mate comercial na análise de resíduo de agrotóxicos por cromatografia líquida, utilizando diferentes métodos de extração*. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2013.

RIO GRANDE DO SUL. Governo do Estado. *Informativo Roda de Mate: Município de Estrela – RS*. Porto Alegre: Governo do Estado do Rio Grande do Sul, abr. 2023. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/roda-de-mate>. Acesso em: 18 abr. 2025.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria da Agricultura, Pecuária, Produção Sustentável e Irrigação. Departamento de Diagnóstico e Pesquisa Agropecuária. *Subsídios para indicação geográfica do Alto Taquari e sua produção de erva-mate*. Porto Alegre: DDPA, 2023. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/ddpa>. Acesso em: 14 abr. 2025.

SANDS, Ron. Patterns of global food consumption expected to shift in next quarter century as population, incomes rise. *Amber Waves*, Economic Research Service – USDA, 20 jun. 2024. Disponível em: <https://www.ers.usda.gov/amber-waves/2024/june/patterns-of-global-food-consumption-expected-to-shift-in-next-quarter-century-as-population-incomes-rise>. Acesso em: 17 nov. 2025.

SHEKHAR, Chander; KHOSYA, Reetu; THAKUR, Kushal; MAHAJAN, Danish; KUMAR, Rakesh; KUMAR, Sunil; SHARMA, Amit Kumar. A systematic review of pesticide exposure, associated risks, and long-term human health impacts. *Toxicology Reports*, v. 13, 101840, 2024. Disponível em: www.elsevier.com/locate/toxrep. Acesso em: 23 abr. 2025.

SILVA, Andreza Amaral da; GONÇALVES, Roberto Calderon. Espécies reativas do oxigênio e as doenças respiratórias em grandes animais. *Ciência Rural*, Santa Maria,

v. 40, n. 4, p. 994-1002, abr. 2010. ISSN 0103-8478. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/Gw3txS7SVpcCCdLjf7BVPpG/>. Acesso em: 22 abr. 2025. SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica. Cengage Learning, 8 ed., São Paulo, p. 999, 2008.

STEINER, David; KRŠKA, Rudolf; MALACHOVA, Alexandra; TASCHL, Ines; SULYOK, Michael. Evaluation of matrix effects and extraction efficiencies of LC–MS/MS methods as the essential part for proper validation of multiclass contaminants in complex feed. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, [s.l.], v. 68, n. 12, p. 3868-3880, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.9b07706>. Acesso em: 01 dez. 2025.

TECHNOLOGY NETWORKS. What is LC-MS. Disponível em: <https://www.technologynetworks.com>. Acesso em: 24 abr. 2025.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. Anthraquinone 98% - Thermo Scientific. Disponível em: <https://www.fishersci.com/shop/products/anthraquinone-98-thermo-scientific/AC104930500>. Acesso em: 22 abr. 2025.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Drinking water sample analysis – July 29, 2019. Disponível em: <https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-11/july-29-2019-drinking-water-sample-analysis-and-location.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2025.

YASIR, Muhammad; HOSSAIN, Abul; PRATAP-SINGH, Anubhav. Pesticide degradation: impacts on soil fertility and nutrient cycling. *Environments*, v. 12, n. 8, p. 272, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/environments12080272>. Acesso em: 16 nov. 2025.

ZANIN, Vanclei; MEYER, Leandro Garcia. Evolução da margem de comercialização da erva-mate no Rio Grande do Sul. *Revista IPECEGE*, [S.l.], v. 4, n. 1, 2018. DOI: 10.22167/r.ipecege.2018.1.7. e-ISSN: 2359-5078. Disponível em: <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/pdf/10.5555/20183130436>. Acesso em: 19 abr.2025.