

# LABORATÓRIOS FEDERAIS DE DEFESA AGROPECUÁRIA



Seminário sobre Agrotóxicos:  
Aspectos Técnicos e Normativos

## Análise de produtos formulados: desafios laboratoriais para a Defesa Agropecuária no combate a ilícitos

MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA  
E PECUÁRIA

*Vanessa Gonçalves dos Santos*  
Auditora Fiscal Federal Agropecuária  
RCA-MVD/LFDA-SP/CGAL/DTEC/SDA

GOVERNO FEDERAL  
BRASIL  
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

# LFDA – Laboratório Federal de Defesa Agropecuária



Análise



Fiscalização, Monitoramento, Vigilância, Investigação

Desenvolvimento e Validação



Métodos

Produzir, Manter e Coordenar



Materiais de Referência, Padrões e Ensaio de Proficiência

Implantação e Manutenção



Sistema de Gestão da Qualidade e Sistema de Biossegurança

Pesquisa



Estudos e Projetos de Interesse da Defesa Agropecuária

# LFDA – Laboratório Federal de Defesa Agropecuária



**LFDA-MG**



**LFDA-SP**



**LFDA-RS**



**LFDA-PA**



**LFDA-PE**



**LFDA-GO**

# LFDA – SP (Campinas)

## Áreas de atuação



**Diagnóstico de doenças aviárias**



World  
Organisation  
for Animal  
Health

Reference Laboratory  
for Avian Flu and  
Newcastle Disease



**Físico química e microbiologia de alimentos**



**Controle de Qualidade de Vacinas**

(Vacinas aviárias e antirábicas)



**Agrotóxicos**  
(produto formulado)



**Medicamentos Veterinários**  
(produto formulado)



**Resíduos e Contaminantes em Alimentos**



# O Comércio de Ilícitos no Brasil



## Operações Integradas do Programa PROTETOR – Resultados 25/09/2024

## O Risco dos Ilícitos Agropecuários

Atividades ilícitas com produtos agropecuários são a porta de entrada para:

- Pragas em vegetais
- Doenças em animais
- Produtos ilegais no País



**Emergências Agropecuárias:** ocorrência de incidentes com impacto na saúde animal, sanidade vegetal, saúde pública e do meio ambiente

**Repercussões tanto na produção nacional, como no comércio exterior** e, conseqüentemente na estabilidade econômica, social e política do País.

# Programa de Vigilância em Defesa Agropecuária para Fronteiras Internacionais – Vigifronteiras



Presidência da República  
Secretaria-Geral  
Subchefia para Assuntos Jurídicos

2022 - Inclusão do Vigifronteira no PPIF -Programa de Proteção Integrada de Fronteiras

[Produção de efeitos](#)

[Mensagem de veto](#)

[LEI Nº 14.515, DE 29 DE DEZEMBRO DE 2022](#)

Dispõe sobre os programas de autocontrole dos agentes privados regulados pela defesa agropecuária e sobre a organização e os procedimentos aplicados pela defesa agropecuária aos agentes das cadeias produtivas do setor agropecuário; institui o Programa de Incentivo à Conformidade em Defesa Agropecuária, a Comissão Especial de Recursos de Defesa Agropecuária e o Programa de Vigilância em Defesa Agropecuária para Fronteiras Internacionais (Vigifronteiras); altera as Leis nºs 13.996, de 5 de maio de 2020, 9.972, de 25 de maio de 2000, e 8.171, de 17 de janeiro de 1991; e revoga dispositivos dos Decretos-Leis nºs 467, de 13 de fevereiro de 1969, e 917, de 7 de outubro de 1969, e das Leis nºs 6.198, de 26 de dezembro de 1974, 6.446, de 5 de outubro de 1977, 6.894, de 16 de dezembro de 1980, 7.678, de 8 de novembro de 1988, 7.889, de 23 de novembro de 1989, 8.918, de 14 de julho de 1994, 9.972, de 25 de maio de 2000, 10.711, de 5 de agosto de 2003, e 10.831, de 23 de dezembro de 2003.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA Faço saber que o Congresso Nacional decreta e eu sanciono a seguinte Lei:

## Lei 14.515/2022

- Tem como objetivo estabelecer um sistema integrado de vigilância relativo à defesa agropecuária na faixa de fronteira de todo o território nacional, com a finalidade de:
- I - **impedir o ingresso no território nacional de substâncias ou agentes biológicos de qualquer natureza (AGROTERRORISMO);**
- II - **evitar o ingresso no território nacional de produtos agropecuários que não atendam aos padrões de identidade e qualidade ou aos requisitos de segurança higiênico-sanitária e tecnológica exigidos para o consumo (AGROCRIMES); e**
- III - **conter danos, efetivos ou potenciais, causados pela introdução no território nacional de qualquer substância ou agente biológico que importe em risco ou ameaça de que tratam os incisos I e II deste caput (EMERGÊNCIAS).**

## Programa de Vigilância em Defesa Agropecuária para Fronteiras Internacionais – Vigifronteiras

- O MAPA participa do Comitê-Executivo do Programa de Proteção Integrada de Fronteiras - PPIF (Decreto nº 8.903, de 16 de novembro de 2016);
- O MAPA participa do Comitê Nacional de Fronteiras – CNFron da Política Nacional de Fronteiras ( Decreto nº 12.038, de 29 de maio de 2024)

# Operações Ronda Agro

IMPORTÂNCIA DE ANÁLISES PERICIAIS PARA  
MATERIALIZAÇÃO DOS CRIMES

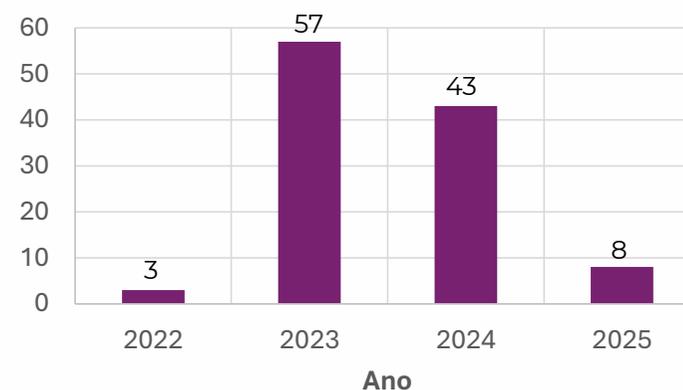


# Análises Laboratoriais – LFDA-SP

Unidade Medicamentos Veterinários e Defensivos Fitosanitários -MVD



- Produtos formulados (medicamentos e agrotóxicos)
- Produtos técnicos
- Fertilizantes
- Adjuvantes
- Inoculantes
- Outros



## Objetivos

- Fiscalização - monitoramento de produtos registrados
- Amostras coletadas em operações e investigações: produtos sem registro, não autorizados, falsificados, adulterados, contrabando, descaminho ou roubo



# Abordagens Analíticas



**LC-DAD**

Análises quantitativas com foco na fiscalização de produtos registrados



**FT-IR**

Análises qualitativas visando identificação de produtos falsificados e criação de biblioteca de produtos registrados



**HRMS**

Análises qualitativas para identificação da presença de compostos não autorizados em amostras de apreensão

# Abordagens Analíticas



**LC-DAD**

Análises quantitativas com foco na fiscalização de produtos registrados



**FT-IR**

Análises qualitativas visando identificação de produtos falsificados e criação de biblioteca de produtos registrados



**HRMS**

Análises qualitativas para identificação da presença de compostos não autorizados em amostras de apreensão

# Análises Quantitativas – LC-DAD



## Análises Fiscalização Produtos Registrados

- Desenvolvimento do método analítico
- Validação de métodos para produtos formulados
  - Agrotóxicos - SANCO 3030/99

## Desafios

- Formulações de um determinado ingrediente ativo podem vir de diferentes empresas fabricantes, com diferentes coformulantes, solventes e impurezas.
- A fiscalização oficial deve ter um método aplicável as diferentes formulações de diferentes fabricantes para cada princípio ativo registrado.

# Análises Quantitativas

## Desafios

- CS - Suspensão de encapsulado
- DC - Concentrado dispersível
- EC - Concentrado emulsionável
- EW - Emulsão em óleo e água
- FD - Fumigante em lata
- Formulação mista CS e SC
- FS - Suspensão concentrada para tratamento em sementes
- ME - Micro emulsão
- OD - Dispersão de óleo
- SC - Suspensão concentrada
- SE - Suspo Emulsão
- SG - Granulado solúvel
- SL - Concentrado solúvel
- WG - Grânulos dispersíveis em água.

## Exemplos

- **Piraclostrobina – Fungicida**
  - 25 formulações registradas
    - CS - 1
    - EC - 7
    - FS - 5
    - SC - 6
    - SE - 3
    - WG - 3
- **2,4 D – Herbicida**
  - 118 formulações
    - EC - 2
    - ME - 1
    - SG - 1
    - SL - 105
    - SP - 1
    - WG - 8



# Análises Quantitativas

## Validação de método quantitativo

- **Especificidade;**
  - Coeluição, avaliação de pureza de pico
- **Linearidade;**
  - Faixa linear deve atender as formulações registradas
  - $R^2 > 0,98$
- **Precisão (repetibilidade);**
  - $\text{Horrat}_{\text{repe}} \leq 1$ , aprovado
  - $\text{Horrat}_{\text{repe}} \geq 2$ , reprovado
- **Recuperação;**
  - Fração do analito recuperada

EUROPEAN COMMISSION  
Directorate General Health and Consumer Protection

SANCO/3030/99 rev.5  
22 March 2019

**Technical Active Substance and Plant protection products:  
Guidance for generating and reporting methods of analysis in support  
of pre- and post-registration data requirements for Annex (Section 4)  
of Regulation (EU) No 283/2013 and Annex (Section 5) of Regulation  
(EU) No 284/2013.**

$$\text{CV}_{\text{repe}} = \frac{DP_{\text{repe}}}{\text{Conc}_{\text{média}}} \times 100\%$$

$$\text{CV}_{\text{Horw-repe}} = 0,67 \times 2^{(1-0,5\log\text{C}_{\text{média}})}$$

$$\text{Horrat}_{\text{repe}} = \frac{\text{CV}_{\text{repe}}}{\text{CV}_{\text{Horw-repe}}}$$



# Análises Quantitativas – Escopo atual

## Método LC-UV Curva de adição padrão

Analito	Formulação
---------	------------

Carbendazim	SC
-------------	----

Analito	Formulação
---------	------------

Metomil	SL
---------	----

Analito	Formulação
---------	------------

Fluxapiraxade	EC, CS, SC
---------------	------------

Piraclostrobina	EC, CS, FS, SC, SE
-----------------	--------------------

Epoxiconazol	EC/CS/SE
--------------	----------

Em Revalidação

## Método LC-UV Curva de calibração externa

Analito	Formulação
---------	------------

Fipronil	SC, FS, WG
----------	------------

Picoxistrobina	EC, SC
----------------	--------

Sulfentrazona	OD
---------------	----

Trifloxistrobina	SC, WG
------------------	--------

## Método LC-UV – Troca iônica

Analito	Formulação
---------	------------

Glifosato	SL, WG
-----------	--------

Glufosinato	SL, OD, EW
-------------	------------



**Coluna cromatográfica:** Zorbax Extend C18 (150 mm x 3.0 mm) 3,5 µm;

**Fase móvel:**

Água 0,1% ácido fórmico e acetonitrila

**Temperatura da coluna:** 25 °C ± 1 °C;

**Vazão:** 0,4mL/min;

**Volume de injeção:** 5 µL;

**Coluna cromatográfica:** Hamilton PRP –X 100 (anion) (250 mm x 4,6 mm) 10µm

**Fase móvel:**

6,2mM de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e 4% Metanol ajustado para pH 2.3 com ácido o-fosfórico

**Temperatura da coluna:** 24 °C ± 1 °C;

**Vazão:** 1,5 mL/min;

**Deteção:** 195 nm (UV).

**Volume de injeção:** 20 µL;

# Análises Quantitativas

## Método LC-MS

Analito	Formulação
Benzoato de Emamectina	SG
Ciproconazol	SL, WG
Cletodim	EC
Epoxiconazol	SC
Fluxapiroxade	SC, FS
Picloram	SL, EC, EW, ME
Piriproxifen	EC
Lambda-cialotrina	FS, CS, OD, EW, SE
Picoxistrobina	OD, EC, SC, CS
Piraclostrobina	CS, EC, SE
Protioconazol	EC, WG, SC
Trifloxistrobina	SC, WG

## Espectrometria de massas



- Alta especificidade elimina/diminui interferência de matriz.
- Diluição de amostra para faixa de trabalho em 250 a 1000 ppb
- Facilidade de inclusão de novos analitos

**Coluna cromatográfica:** Agilent Poroshel 120 EC-C18 (50 mm x 3.0 mm) 2.7 $\mu$ m

**Fase móvel:**

A - 95:5 mM Formiato de amônio, 0.1% ácido fórmico : Metanol

B - 5:95 mM Formiato de amônio, 0.1% ácido fórmico : Metanol

**Temperatura da coluna:** 40 °C  $\pm$  1 °C;

**Vazão:** 0,5mL/min;

**Volume de injeção:** 5  $\mu$ L;

# Análises Quantitativas

- Os valores de Horrat para MS não atendem os parâmetros da SANCO 3030/99.
- Não aplicado para análises de fiscalização de produtos formulados
- Aplicação do método em amostras de apreensão.

## Avaliação da repetibilidade dos métodos Exemplos

Picoxistrobina OD Conc: 26,66g/L	LC-DAD	LC-MS	Piraclostrobina CS Conc: 100 g/L	LC-DAD	LC-MS
	30,07	26,06		103,71	84,75
	29,79	27,08		101,61	83,96
<b>Repetibilidade (quintuplicata)</b>	29,10	29,43	<b>Repetibilidade (quintuplicata)</b>	100,08	91,60
	29,58	30,43		101,67	88,53
	29,28	29,21		101,21	86,12
<i>média concentração</i>	<b>29,56</b>	<b>28,44</b>	<i>média concentração</i>	<b>101,66</b>	<b>86,99</b>
<i>CV (%) repe</i>	<b>1,31</b>	<b>6,35</b>	<i>CV (%) repe</i>	<b>1,29</b>	<b>3,60</b>
<i>Desvio padrão</i>	<b>0,39</b>	<b>1,81</b>	<i>Desvio padrão</i>	<b>1,31</b>	<b>3,11</b>
<i>Exatidão</i>	<b>110,89</b>	<b>106,68%</b>	<i>Exatidão</i>	<b>101,66%</b>	<b>86,99%</b>
<i>Horrat</i>	<b>1,65</b>	<b>7,96</b>	<i>Horrat</i>	<b>1,96</b>	<b>5,30</b>

## Análises Quantitativas - Conclusões

- Método de análise por LC-DAD (e GC-FID) são os mais indicados para análise de produtos formulados com finalidade de controle oficial.
- Desenvolvimento do método deve levar em conta a aplicabilidade para diferentes tipos de formulação evitando coeluições que afetem a quantificação dos compostos.
- A manutenção e ampliação do escopo é um trabalho contínuo, podendo novas formulações não atenderem a método previamente validado.
- Métodos de análise por LC-MS são empregados para estimativa da concentração em produtos de apreensão.

# Abordagens Analíticas



**LC-DAD**

Análises quantitativas com foco na fiscalização de produtos registrados



**FT-IR**

Análises qualitativas visando identificação de produtos falsificados e criação de biblioteca de produtos registrados

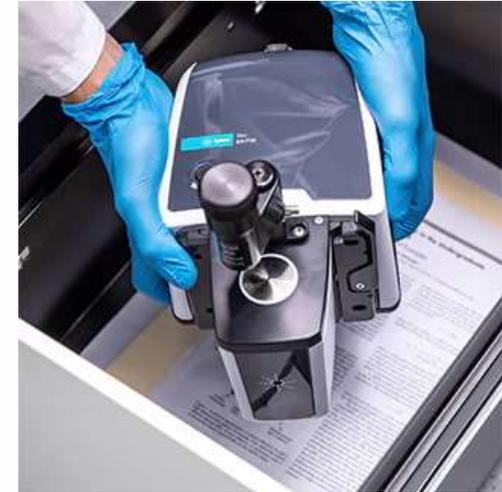
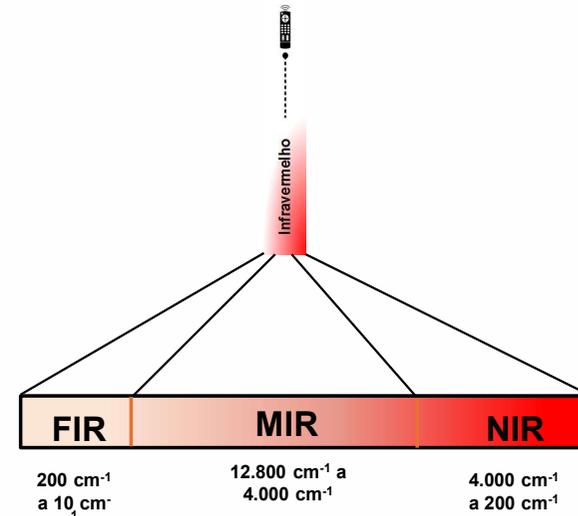


**HRMS**

Análises qualitativas para identificação da presença de compostos não autorizados em amostras de apreensão

# Análises Qualitativas - FT-IR

- Não exige preparo da amostra
- Pequena quantidade de amostra
- Rapidez na aquisição dos espectros
- Amostras sólidas e líquidas
- Pode ser feito a campo



**Espectroscopia FT-IR - Extrai informação da amostra a partir da interação da radiação infravermelha com a matéria.**

## Biblioteca de produtos formulados

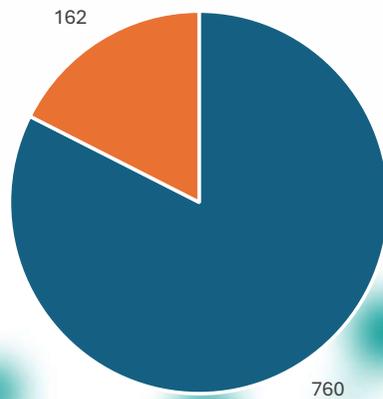
- Projeto SITRAR - Sistema de Triagem Rápida de Agrotóxicos e Resíduos
- Projeto Coordenado pelo AFFA - Marcelo Bressan (SISV/SFA-PR)
- Um dos equipamentos FT-IR cedidos ao LFDA-SP em 2024

# Análises Qualitativas – FT-IR

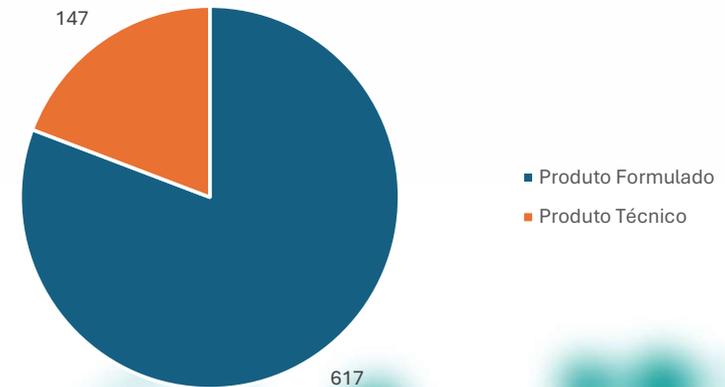
## Biblioteca de espectros FT-IR - Agrotóxicos

Total de espectros (Produtos Formulados e Produtos Técnicos)	922
Nº Registros MAPA contemplados	764
Nº Ativos contemplados	205

Espectros



Registros MAPA

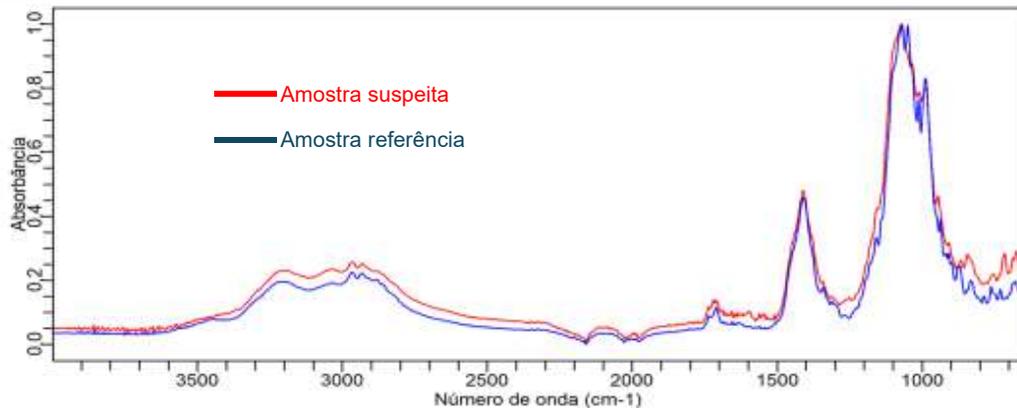


# Análises Qualitativas – FT-IR

## Exemplo 1

### Amostra suspeita de produto formulado tipo WG

- **Produto recebido:** formulação WG. Contudo, identificado com o nome de um fertilizante líquido à base de boro



Quality	Library	CAS#	Name
0,98679	BPF_MAPA (637)		pf.739_Mantis 400 WG_22117_Abamecti na_400_WG



- Similaridade espectral de **98,68%** com espectro de produto formulado da biblioteca (pf.739). Produto à base de abamectina

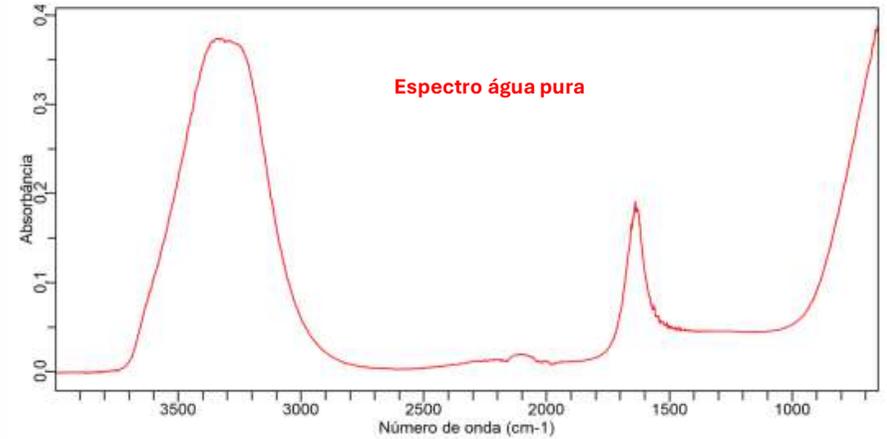
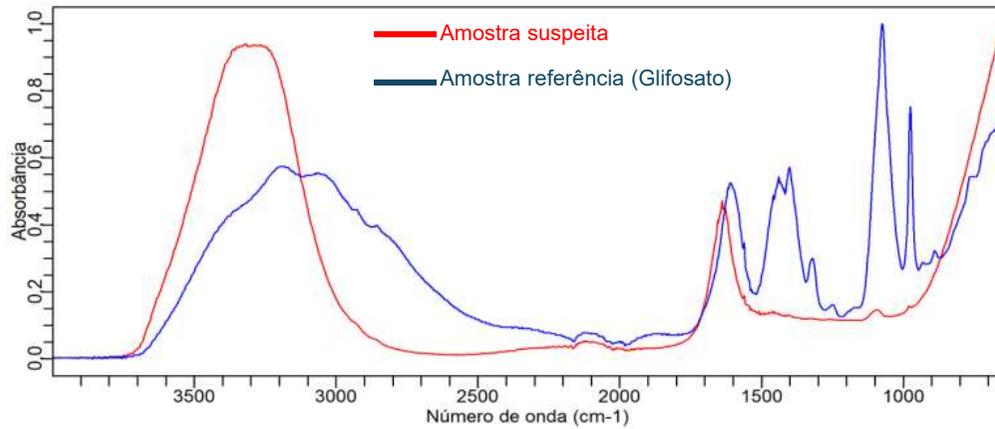


- Detectadas, por MS, presenças de Abamectina, Emamectina, Fipronil, Thiametoxam, Pymetrozina e Acetamiprido

# Análises Qualitativas – FT-IR

## Exemplo 2

### Amostra suspeita de produto formulado - Glifosato

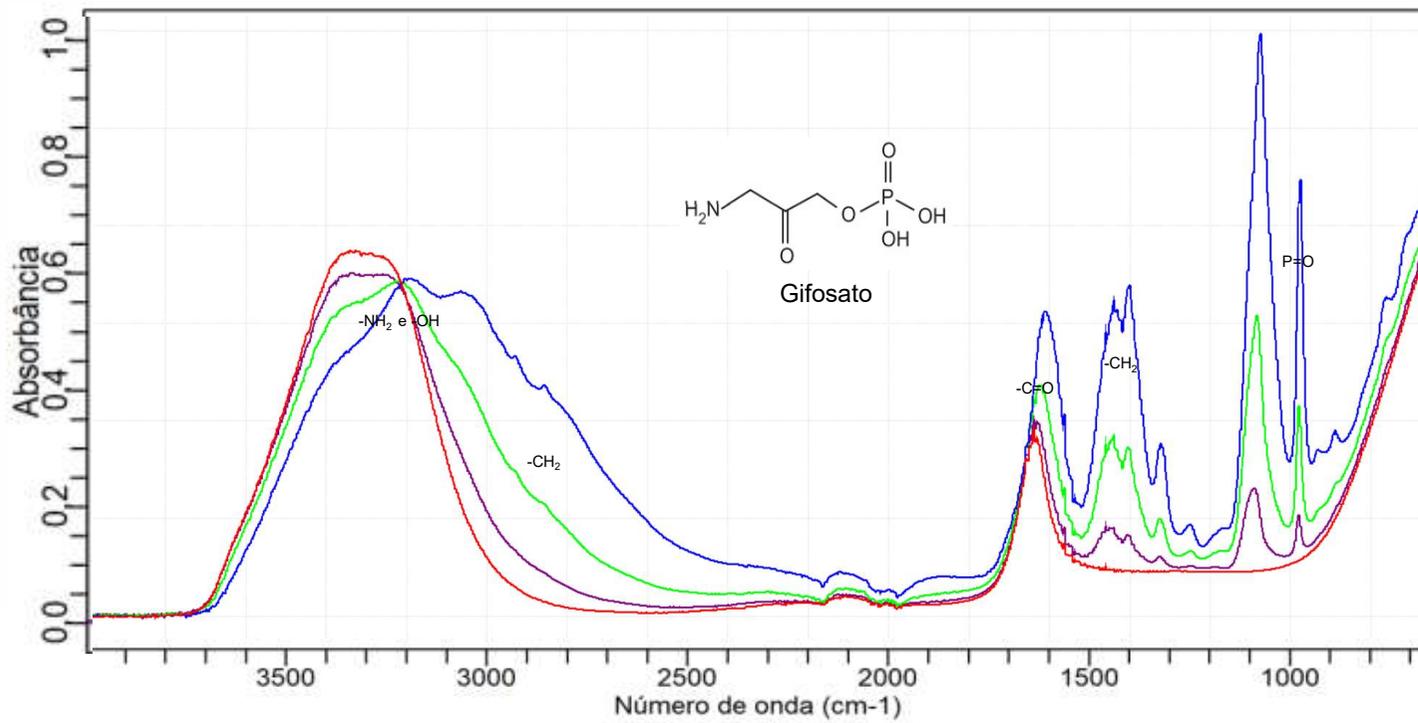


Quality	Library	CAS#	Name
0,39967	Referências_LFDA (23)		referencia

- **Glifosato** não detectado por MS

# Análises Qualitativas – FT-IR

## Simulação de adulteração



- Amostra original (Glifosato - 48%)
- Amostra diluída com água (Glifosato - 24%)
- Amostra diluída com água (Glifosato - 9,6%)
- Água pura

## Grupo preso em operação vendia remédios falsos feitos a base de tabletes de caldo de carne, diz MP

Ministério Público de Minas Gerais estima que cerca de 10,9 mil medicamentos para humanos e animais tenham sido vendidos ao longo de três anos; quadrilha alcançou compradores de pelo menos 20 estados brasileiros.

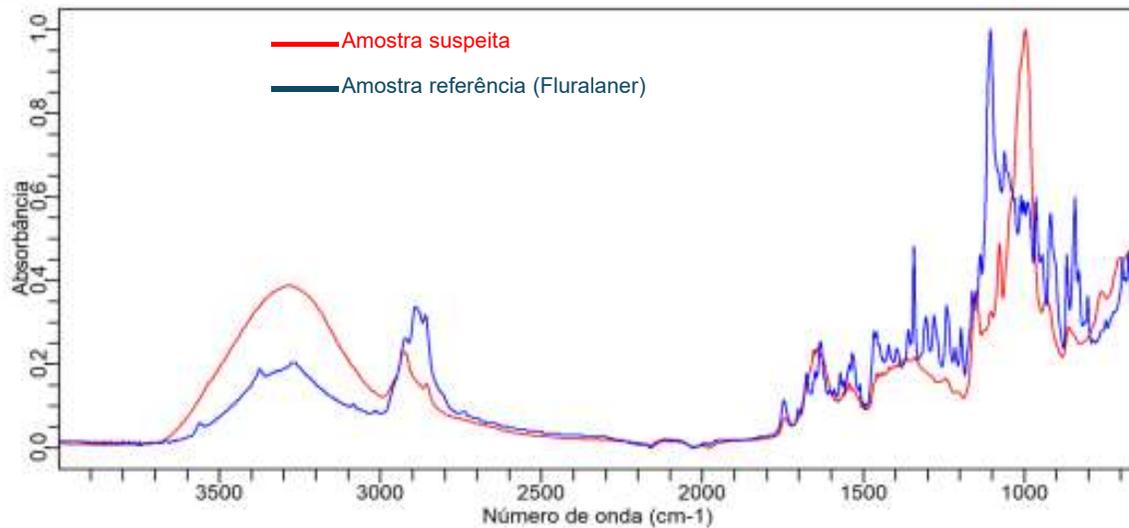
Por EPTV 1

12/12/2024 19h18 · Atualizado há 8 meses

# Análises Qualitativas – FT-IR

## Exemplo 3

### Amostras suspeitas de produto formulado - Fluralaner

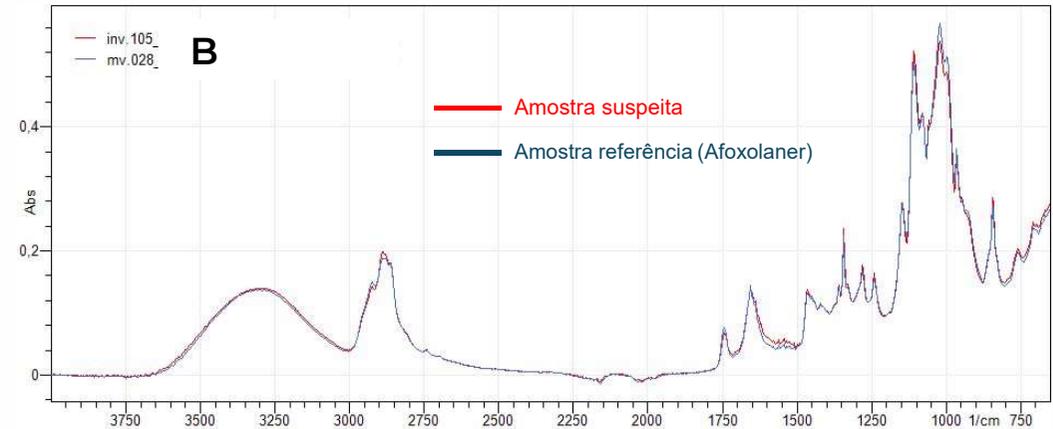
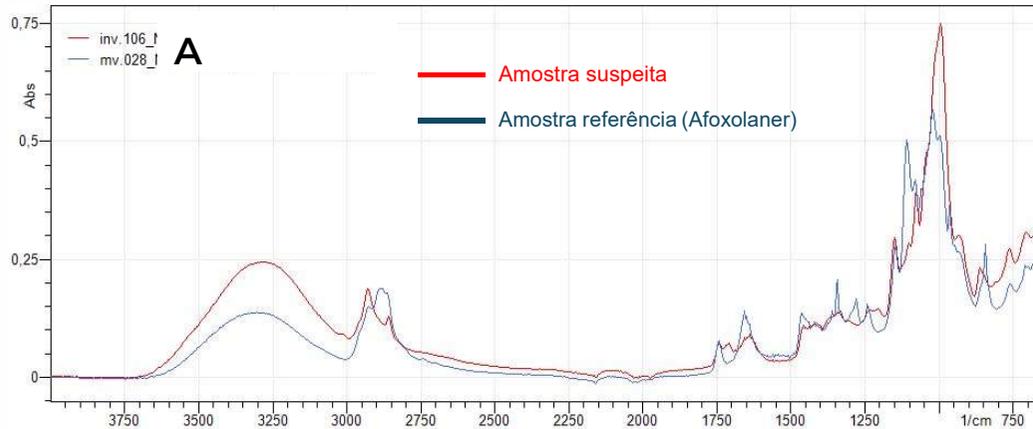


- Fluralaner não detectado por MS



# Análises Qualitativas – FT-IR

## Exemplo 4 Amostras suspeitas de produto formulado – Afoxolaner (20 amostras)



- 3 apresentaram alta similaridade de espectro IR em comparação com a referência.
- 17 (baixa similaridade com referência) não foi detectado o ativo Afoxolaner(MS)
- 1 amostra (alta similaridade com referência) mostrou concentração equivalente a referência.
- As demais (alta similaridade com referência) apresentaram concentrações de 2,7% e 7% de ativo em comparação com referência.

# Análises Qualitativas – FT-IR - Conclusões e Perspectivas Futuras

- Grande potencial para identificação de adulterações e/ou falsificação
- Necessidade de ampliação da biblioteca de espectros (processo contínuo);
- Criação da biblioteca de espectros de medicamentos veterinários.
- Construção de métodos quimiométricos de análise multivariada

(Classificação supervisionada e Identificação da composição de misturas)

# Abordagens Analíticas



**LC-DAD**

Análises quantitativas com foco na fiscalização de produtos registrados



**FT-IR**

Análises qualitativas visando identificação de produtos falsificados e criação de biblioteca de produtos registrados

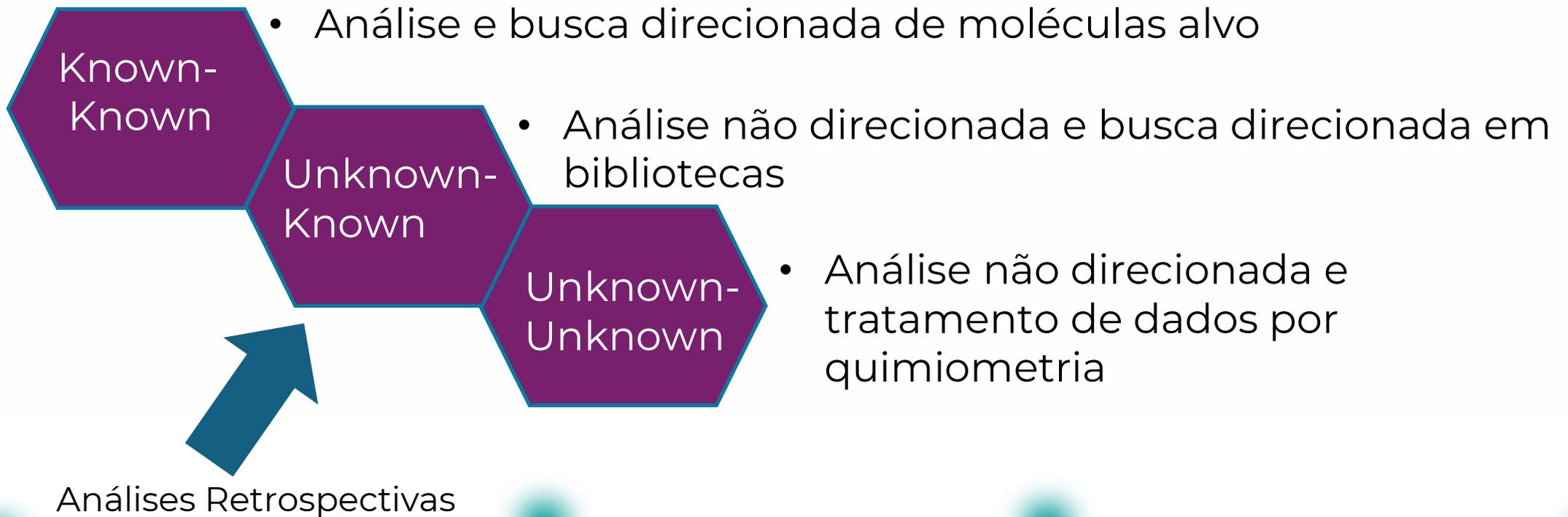


**HRMS**

Análises qualitativas para identificação da presença de compostos não autorizados em amostras de apreensão

# Análises Qualitativas – Espectrometria de Massas

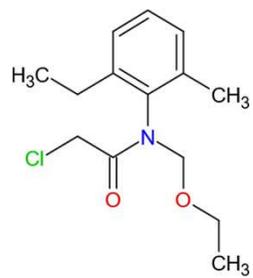
## Abordagens em MS - Análises direcionadas x Não direcionadas



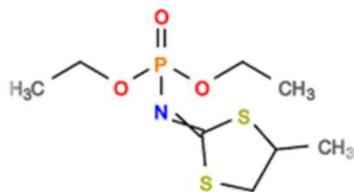
# Análises Qualitativas – HRMS

## Quadrupolo – Orbitrap : Q-Exactive

### Resolução e Exatidão



Acetochlor



Mephosfolan

$m/z$  270



### Composto

### Fórmula Molecular

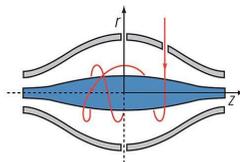
### Massa Exata ( $m/z$ )

Mephosfolan  $C_8H_{16}NO_3PS_2$

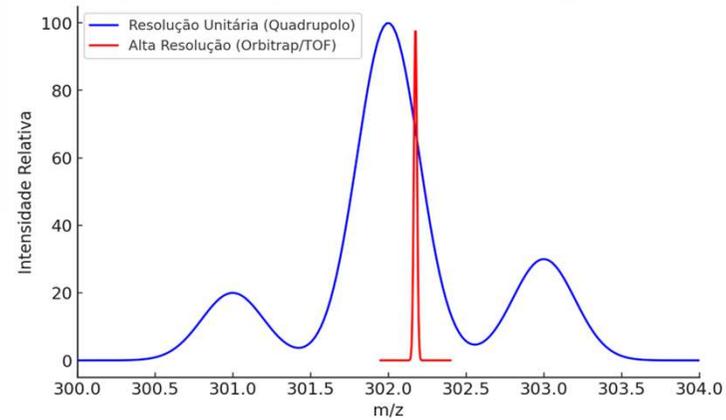
270.0382

Acetochlor  $C_{14}H_{20}ClNO_2$

270.1275



Avaliação da presença/ausência de substâncias



# Análises Qualitativas - HRMS



- Método foi desenvolvido utilizando um pool com 347 padrões de agrotóxicos
- Produtos fitossanitários foram testados para avaliar a influência da matriz nas identificações e otimizar o método.
- Amostra diluída em água ou outro solvente caso necessário.
- Diluição de 1 milhão, 1000x e, se precisar, 100x.

•**Fonte:** ESI nos modos positivo e negativo.

•**Coluna:** InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 (3,0 mm x 3,0 mm, 2,7  $\mu\text{m}$ ).

•**Fase móvel:** Água e metanol (95:5) com ácido fórmico 0,1% e formiato de amônio 5 mM (A) e água e metanol (5:95) com formiato de amônio 5 mM (B).

•**Aquisição de dados:** FullScan All Ion fragmentation ou DDA

•**Resolução:** FullScan 70.000 /AIF ou DDA 17.500

# Análises Qualitativas – HRMS - Inclusão de analitos

- EURL-DataPool  
Biblioteca com dados de LC-MS/MS e GC-MS/MS  
Foco em pesticidas

European Commission **EURL-DataPool** EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides

Home EUPT Compound Data EU Control Programs myLab Reference Labs Tutorials

Compounds Accurate Mass Data Method Validation Data Stability of Compounds

**LC-High Resolution MS Data**

Experimental m/z in range from: 56.00000 to: 1000.00... Select LC Ionization Mode Filter

	Compound	Compound Group	LC/MS Amenable
HRMS Data	Indole-3-Acetic Acid	3-Indolyl	Yes
HRMS Data	Indole-3-Acetic Acid Ethyl Ester	3-Indolyl	Yes
HRMS Data	Indole-3-Butyric Acid	3-Indolyl	Yes

m/z CLOUD

Libraries

- LC/MS Autoprocessed New With Annotation
- LC/MS Reference

Library Search

- Compound Search
- Spectrum Search New AI/ML Score
- Structure Search

Spectral Libraries - LC/MS Refer... [gsantos.vanessa@gmail.com \(Viewer\)](#) [Log out](#) [Training](#)

Refresh Expand all Collapse all

ID ↑	Legacy ID	Compound Name	Classes	Formula	Monoisotopic...	Ion Activation	MSn Level	Polar
+ 1	12	Melatonin	Endogenous Metabolites	C13H16N...	232.1212	HCD and 1 more	MS <sup>5</sup> and 2 more	Posit
+ 2	61	Flufenacet	Pesticides/Herbicides	C14H13F...	363.0665	HCD and 1 more	MS <sup>2</sup>	Posit
+ 3	64	Flusilazole	Pesticides/Herbicides	C16H15F...	315.1003	HCD and 1 more	MS <sup>2</sup>	Posit
+ 4	90	Pyraclostrobin	Pesticides/Herbicides	C19H18C...	387.0986	CID and 1 more	MS <sup>5</sup> and 1 more	Posit
+ 5	43	Azoxystrobin	Pesticides/Herbicides	C22H17N...	403.1168	HCD and 1 more	MS <sup>5</sup> and 2 more	Posit
+ 6	36	Dimethyl phthalate	Industrial Chemicals	C10H10O4	194.0579	HCD	MS <sup>2</sup>	Posit

- m/z Cloud  
Biblioteca com dados de LC-MS/MS

# Análises Qualitativas – HRMS – Uso de bibliotecas



Education &  
Programmes

Research &  
Results

Product

## Food Safety Mass Spectral Library

On this webpage it is possible to download a high-resolution tandem mass spectra library (ddHRMS2) entirely built at Wageningen Food Safety Research (WFSR) through the analysis of high-quality standards. The Food Safety Spectral Library provides high-quality, manually curated data for a significant number of compounds.

By sharing this library we comply with FAIR data principles and try to complement other initiatives in this field with the ultimate goal of keeping our food safe.

### Collection of > 1,000 chemicals

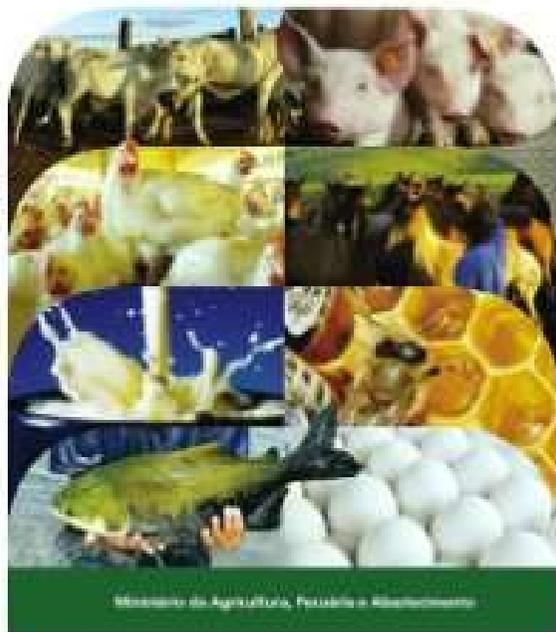
This library is a collection of 1,007 chemicals among which veterinary drugs,

WFSR - Laboratório Referência da  
União Europeia

Biblioteca construída com foco em  
Segurança dos Alimentos  
Medicamentos veterinários  
Pesticidas

- Dados adquiridos por DDA

# Operação Ronda Agro XXV – “Fipronil” (out/2022)



	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA Secretaria de Defesa Agropecuária - SDA Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes - PNCRC	Página : 1 Data : 04/07/2022 Login : cesrodrigues
<b>RELATÓRIO DE ANÁLISES COM VIOLAÇÃO</b>		
ANO: 2022 ESPÉCIE: Todas SIF: Todos PERÍODO: SEMANA 1 a 26		
<b>IDENTIFICAÇÃO DO PROPRIETÁRIO</b>		<b>DADOS DA AMOSTRA</b>
Data Final da Análise: 01/07/2022		Código da Análise.....: 2022 / 6426 / 2051
Nome da Propriedade.....: P'		Data da coleta.....: / /
Endereço Propriedade.....:		Estabelecimento.....:
Município/UF/CEP.....:		SIF.....:
Nome do Proprietário.....:		Munic. do Estabelecimento.....:
Endereço do Proprietário.....:		Tipo de Análise.....: ANTIPARASITÁRIOS 10
CEP do Proprietário.....:		Espécie.....: BOVINO ABATIDO
Município do Proprietário.....:		Analito.....: SOMA FIPRONIL E FIPRONIL SULFONA
Tipo de Pessoa.....:		Tecido.....: FIGADO
CPF/CNPJ.....:		Limite Aceitável.....: 100 µg/kg
Código do Serviço Oficial.....:		Resultado.....: 673.83 µg/kg
		Laboratório.....: LANAGRO/IMG

## Operação Ronda Agro XXV – “Fipronil” (out/2022)

- Investigação do aviso de violação na propriedade rural;
- Fiscalização na casa agropecuária fornecedora do produto sob investigação;
- Coleta de amostras para investigação minuciosa.



FÓRMULA	
Cada 100ml contém:	
Cipermetrina	5,00 g
MB 46030	2,00 g
Veículo q.s.p	100ml

# Operação Ronda Agro XXV – “Fipronil” (out/2022)

- O código monográfico se refere a FIPRONIL;

13. Destacamos que conforme monografia da ANVISA o código “MB46030” se refere ao ingrediente ativo FIPRONIL, conforme Figura 05:

CÓDIGO MONOGRÁFICO	NOME
F43	FIPRONIL

a) Ingrediente ativo ou nome comum: fipronil (fipronil)

b) Sinonímia: MB 46030

- Comparação com a licença do produto, a qual declarava conter apenas CIPERMETRINA.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO  
SECRETARIA EXECUTIVA  
SUPERINTENDÊNCIA FEDERAL DE AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO NO ESTADO DO MATO GROSSO  
DIVISÃO DE DEFESA AGROPECUÁRIA-SFA-MT  
SERVIÇO DE FISCALIZAÇÃO DE INSUMOS E SAÚDE ANIMAL-MT  
Endereço: Alameda Dr. Aníbal Molina, 3/n - Pte. Nova, Várzea Grande - MT, CEP 78115-901

LICENÇA DE PRODUTO DE USO VETERINÁRIO  
LICENÇA Nº 5.547/96

Nos termos da legislação em vigor, é emitida a presente licença para fins de FABRICAÇÃO e COMERCIALIZAÇÃO do produto denominado:

**\*RED LINE\***

**INFORMAÇÕES DO PRODUTO:**  
Forma farmacêutica: Líquida.  
Apresentação comercial: Frasco plástico dosador contendo 100 mL ou 1 L.  
Indicações: Tratamento e controle de carapatos dos bovinos e controle de moscas e piolhos que infestam bovinos e porcos.  
Espécies indicadas: bovinos e porcos  
Via de administração: Uso externo.

**INFORMAÇÕES DO PROPRIETÁRIO E FABRICANTE:**  
RAVELL AGRO LTDA, CNPJ: 12.913.892/0001-88,  
Rodovia MT 344 km 03, 5/N, Campo Verde/MT.

**FÓRMULA COMPLETA DO PRODUTO:** cada 100 mL contém:

Componentes	Quantidades
Cipermetrina	5,0 g
Ácido dodecilbenzeno sulfônico	2,5 g
Isopropilfenol etoxilado	2,5 g
Butil glicol	8,0 g
Óleo vegetal	q.s.p. 100,0 mL

Esta licença é válida até 20 de junho de 2026.

Nome	Função	Assinatura
DIENESON BOURSCHEID	SEI	[Assinatura]

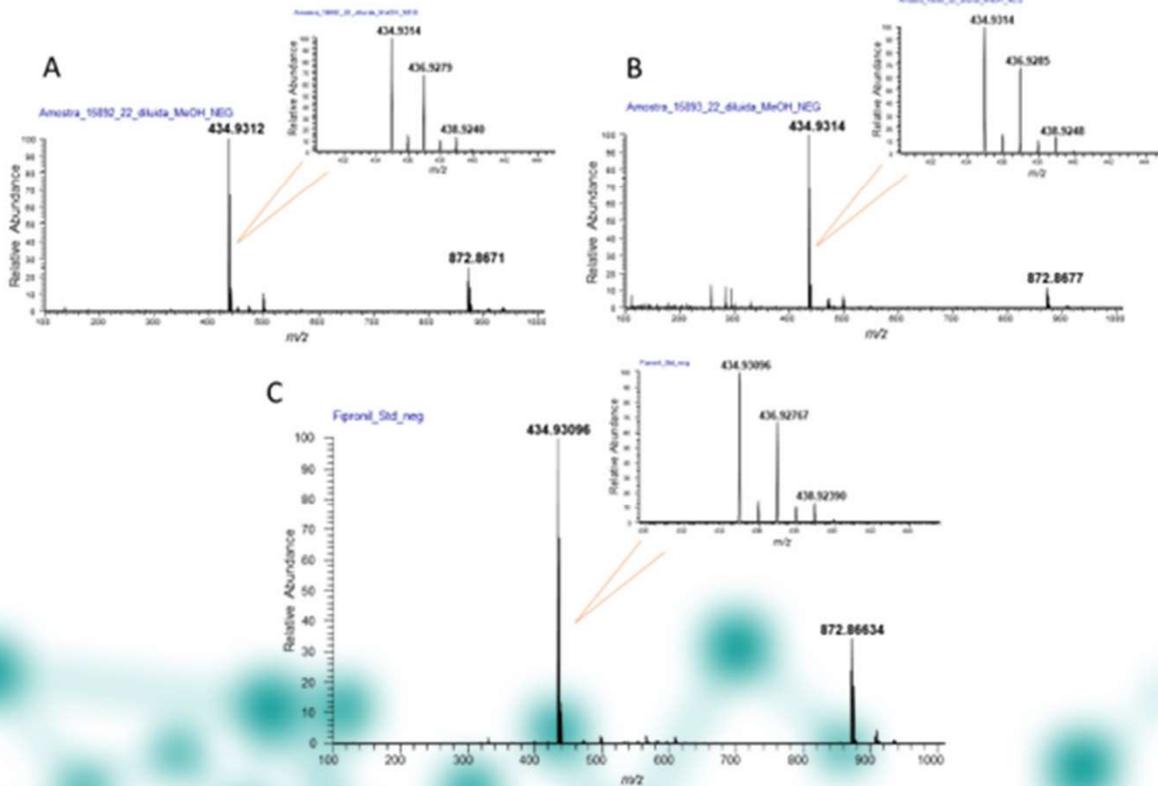
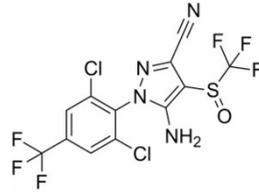
Documento assinado eletronicamente por DIENESON BOURSCHEID, Chefe de Serviço, em 03/11/2022, às 10:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.732 de 10 de outubro de 2016.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.agro.gov.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.agro.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 18248882 e o código CRC 1F09D8D5.

Referência: Processo nº 01000.014759/2021-92 SEI nº 18248882

# Operação Ronda Agro XXV – “Fipronil” (out/2022)

## Exemplo 1 - Fipronil



SERVICÓ PÚBLICO FEDERAL  
MINSF - POLÍCIA FEDERAL  
DTCC - INSTITUTO NACIONAL DE CRIMINALÍSTICA

LAUDO Nº 2088/2022-INC/DTECC/PF

LAUDO DE PERÍCIA CRIMINAL FEDERAL

### IV – CONCLUSÃO

As características, massa e natureza do material analisado estão dispostas no item I – MATERIAL e no subitem III.2 – Resultados. As análises realizadas identificaram a substância FIPRONIL no material analisado. Além disso, as análises realizadas NÃO identificaram a substância CIPERMETRINA.

BRASÍLIA, 16/10/2022

SEMAPA - 20180407 - Nota Técnica



MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO  
SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA  
DEPARTAMENTO DE SERVIÇOS TÉCNICOS  
COORDENAÇÃO GERAL DE LABORATÓRIOS AGROPECUÁRIOS  
LABORATÓRIO FEDERAL DE DEFESA AGROPECUÁRIA EM SÃO PAULO  
DIVISÃO TÉCNICA LABORATORIAL LFDN-SP

NOTA TÉCNICA Nº 16/2022/DLAB-SP/LFDA-SP/CGAL/DTECC/SOA/MAPA

### 3. CONCLUSÃO

3.1. Foi detectada a presença de Fipronil nas amostras nº LFDA 15892/22 (PV.073.MG.2022) e 15893/22 (PV.075.MG.202). Não foi detectado, empregando a técnica e diluições utilizadas, a presença de Cipermetrina nas amostras nº LFDA 15892/22 (PV.073.MG.2022) e 15893/22 (PV.075.MG.202).

# Operação Ronda Agro XXV – “Fipronil” (out/2022)

FISCALIZAÇÃO

Mais de 22 mil produtos veterinários e 44 toneladas de agrotóxicos irregulares são apreendidos em operação conjunta no Mato Grosso

As apreensões resultaram na interdição do estabelecimento e em mais de R\$ 5 milhões de prejuízo aos infratores

Publicado em 29/09/2022 17h25

Compartilhe



Divulgação/Mapa

Uma operação conjunta do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) e da Gerência de Combate ao Crime Organizado da Polícia Civil do Mato Grosso resultou na apreensão de mais de 22 mil produtos de uso veterinário irregulares e 44,5 toneladas de agrotóxicos adulterados em estabelecimento fabricante de insumos.

As apreensões de combate à venda de insumos agropecuários ilegais resultaram na interdição do estabelecimento e em mais de R\$ 5 milhões de prejuízo aos infratores, tendo sido lavrados um auto de infração, dois termos de apreensão, um termo de interdição e realizadas duas prisões em flagrante por crimes contra as relações de consumo e contra a saúde pública.

A Operação Ronda Agro XXV do Programa de Vigilância em Defesa Agropecuária para Fronteiras Internacionais (Vigifronteira) foi precedida pela investigação de aviso de violação do Programa Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC Animal), após a detecção pelo Laboratório Federal de Defesa Agropecuária (LFDA) de altos níveis do inseticida Fipronil no fígado de um bovino abatido em frigorífico com Serviço de Inspeção Federal.

- Interdição do estabelecimento, lavratura de Auto de Infração e **apreensão de mais de 22 mil produtos veterinários irregulares;**
- Notificação para o recolhimento e determinação de apreensão nacional (mais de **5 mil produtos retirados do mercado**)
- O proprietário do estabelecimento foi **preso em flagrante**
  - Crime contra a saúde pública
  - Crime contra as relações de consumo

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias-2022/mais-de-22-mil-produtos-veterinarios-e-44-toneladas-de-agrotoxicos-irregulares-sao-apreendidos-em-operacao-conjunta-no-mato-grosso>

# Notificação RASFF - 2023

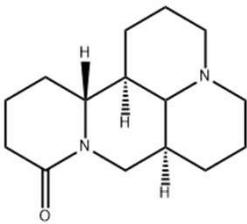
## Exemplo 2 – Adjuvante (Matrine)



Reference	Category	Type	Subject	Date	Origin	Notifying	Classification	Decision
<a href="#">2025.6362</a>	Fruits and vegetables	food	Pesticides in chili	20 AUG 2025	Thailand	Sweden	border rejection notification	not serious
<a href="#">2025.6361</a>	Nuts, nut products and seeds	food	Aflatoxins (aflatoxin B1 and total aflatoxin) in organic almonds from Spain	20 AUG 2025	Spain	Germany	alert notification	serious
<a href="#">2025.6360</a>	Food additives and flavourings	food	High amount of chlorates in xanthan gum (food/feed) from China	20 AUG 2025	China	Belgium	alert notification	potentially serious
<a href="#">2025.6359</a>	Meat and meat products (other...)	food	Foreign objects (plastic and metal fragments) in frozen kebab from Poland	20 AUG 2025	Poland	Sweden	alert notification	serious

# Análises Qualitativas - HRMS

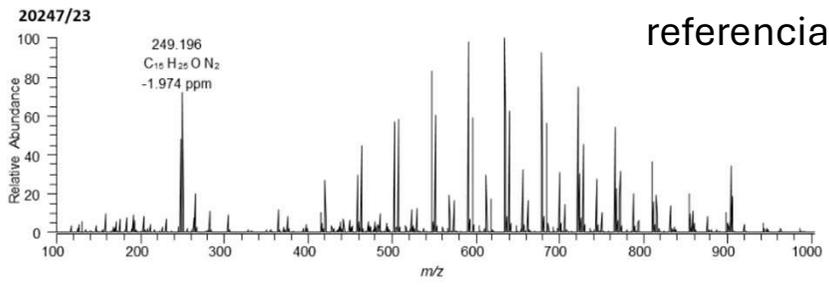
## Exemplo 2 - Matrine



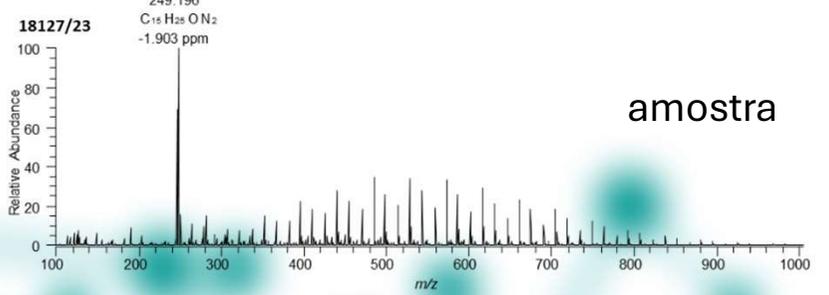
European Commission | RASFF Window

26347 NOTIFICATIONS

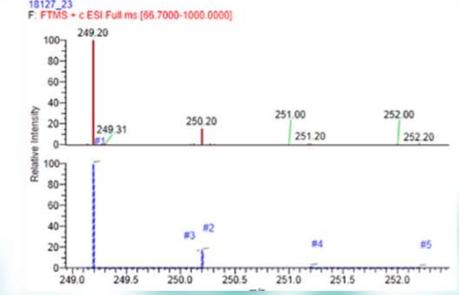
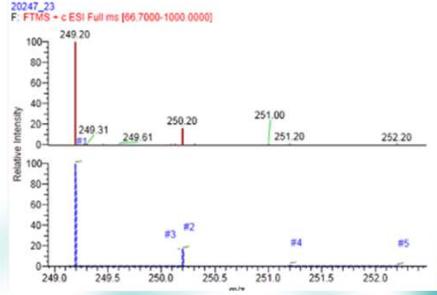
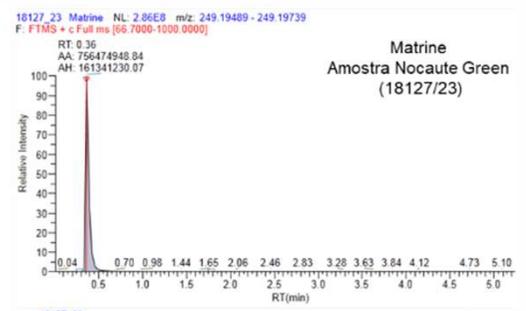
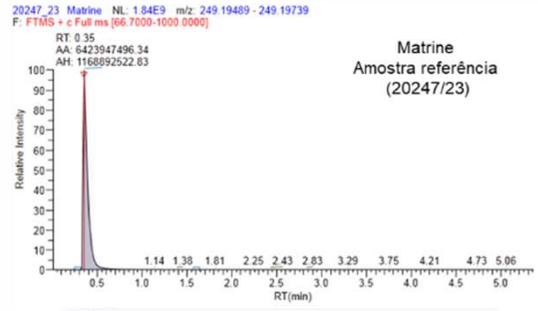
Reference	Category	Type	Subject	Date	Origin	Notifying	Classification	Decision
2025.6362	Fruits and vegetables	food	Pesticides in chili	20 AUG 2025	Thailand	Sweden	border rejection notification	not serious
2025.6361	Nuts, nut products and seeds	food	Aflatoxins (aflatoxin B1 and total aflatoxin) in organic almonds from Spain	20 AUG 2025	Spain	Germany	alert notification	serious
2025.6360	Food additives and flavourings	food	High amount of chlorates in xanthan gum (food/feed) from China	20 AUG 2025	China	Belgium	alert notification	potentially serious
2025.6359	Meat and meat products (other...)	food	Foreign objects (plastic and metal fragments) in frozen kebab from Poland	20 AUG 2025	Poland	Sweden	alert notification	serious



referencia



amostra



# Operação Ronda Agro LXXV – “Apate” (dez/2024)

DEFESA AGROPECUÁRIA

## Operações Ronda Agro apreendem produtos agropecuários irregulares nos Estados do Mato Grosso e no Mato Grosso do Sul

Foram apreendidos produtos sem origem comprovada e insumos agrícolas e pecuários irregulares nos municípios de Dourados e Deodápolis

Publicado em 20/12/2024 15h56

Compartilhe: [f](#) [X](#) [in](#) [📷](#) [🔗](#)



Operações Ronda Agro apreendem produtos agropecuários irregulares nos Estados do Mato Grosso e no Mato Grosso do Sul

Ministério da Agricultura e Pecuária realizou novas ações da Operação Ronda Agro nessa semana, no Estados do Mato Grosso e do Mato Grosso do Sul. Na terça-feira (17), durante operação realizada com o objetivo de combater o comércio irregular de produtos agropecuários no município de Dourados/MS, foram apreendidos 379 litros de bebidas e 749 kg de produtos de origem animal entre queijos, embutidos e produtos apícolas.

Além de serem autuados, dois estabelecimentos comerciais tiveram seus produtos destruídos devido à ausência de registro junto aos serviços oficiais e de

<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/operacoes-ronda-agro-apreendem-produtos-agropecuarios-irregulares-nos-estados-do-mato-grosso-e-no-mato-grosso-do-sul>

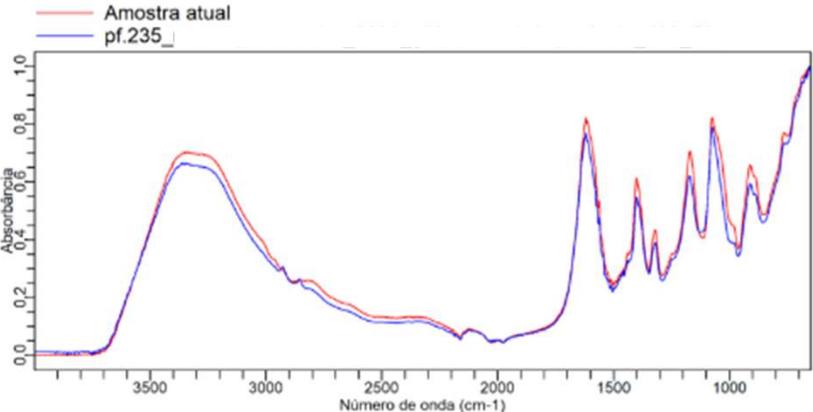
## Operação Ronda Agro LXXV – “Apate” (dez/2024)

- Denúncia fracionamento ilícitos de agrotóxicos;
- Realização de Operação Especial de fiscalização em 5 estabelecimentos em conjunto com a Polícia Civil do Mato Grosso do Sul;
- Confirmação da denúncia – agrotóxicos sem procedência em embalagens sem identificação;



# Análises Qualitativas – FT-IR e HRMS

## Exemplo 3 - Glifosato



- Comparação do espectro FT-IR da amostra suspeita e biblioteca de produtos formulados.
- Confirmação por HRMS, tempo de retenção (padrão), padrão isotópico e três fragmentos <5ppm.

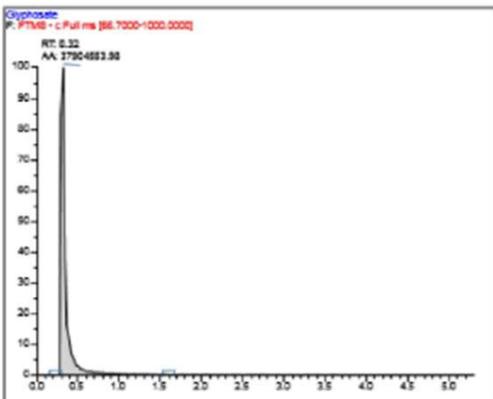
**Raw File Name:** 59671\_24  
**Data File Creation Date:** 4/2/2025 6:07:25 PM  
**Instrument Method:** Screening\_multianalitos\_agrotóxicos\_r  
**Processing Method:** Screening\_multianalitos\_agrotóxicos

**Vial Position:** RA5  
**Sample name:** 59671\_24  
**Batch Name:** 2025\_04\_02\_Screening  
**Obs:** Agua, 1M

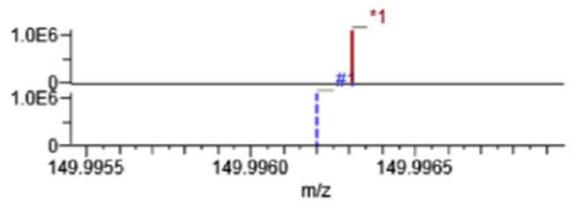
### Target Screening Report

**Compound:** Glyphosate

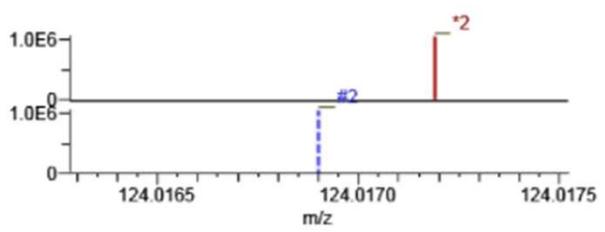
Status:	Confirmed
---------	-----------



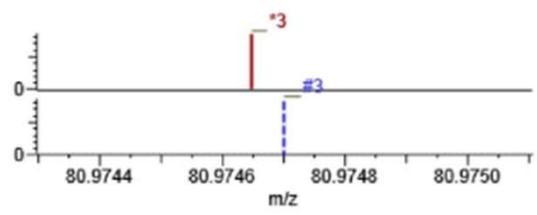
Minimum # of fragments needed: 2  
# 1 Expected: 149.99620 \* 1 Measured: 149.99631 Δ: 0.716 ppm



Minimum # of fragments needed: 2  
# 2 Expected: 124.01690 \* 2 Measured: 124.01719 Δ: 2.331 ppm



Minimum # of fragments needed: 2  
# 3 Expected: 80.97470 \* 3 Measured: 80.97465 Δ: -0.648 ppm



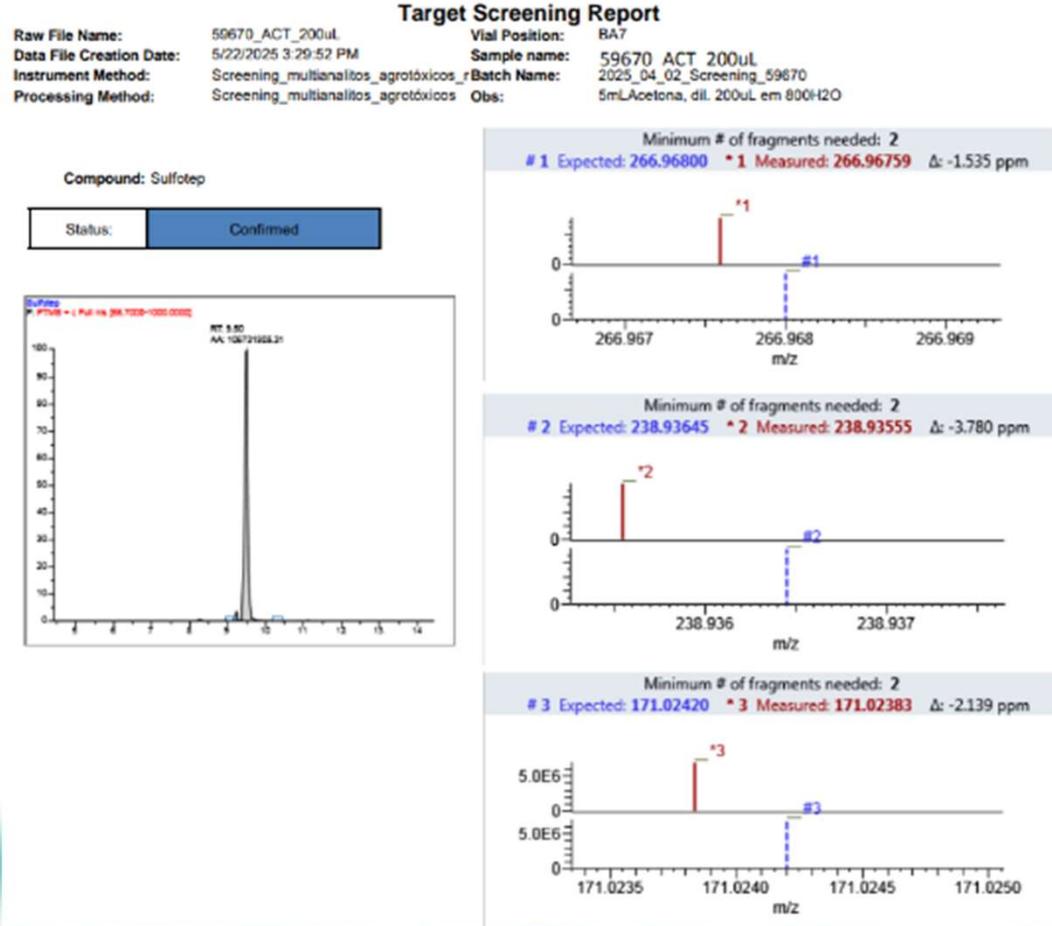
## Operação Ronda Agro LXXV – “Apate” (dez/2024)

- Também foram identificados aproximadamente 7,5 kg de o produto acondicionado em pequenas cápsulas individuais sem qualquer identificação de rastreabilidade, provavelmente o produto tóxico e proibido popularmente denominado de **"Chumbinho"**.

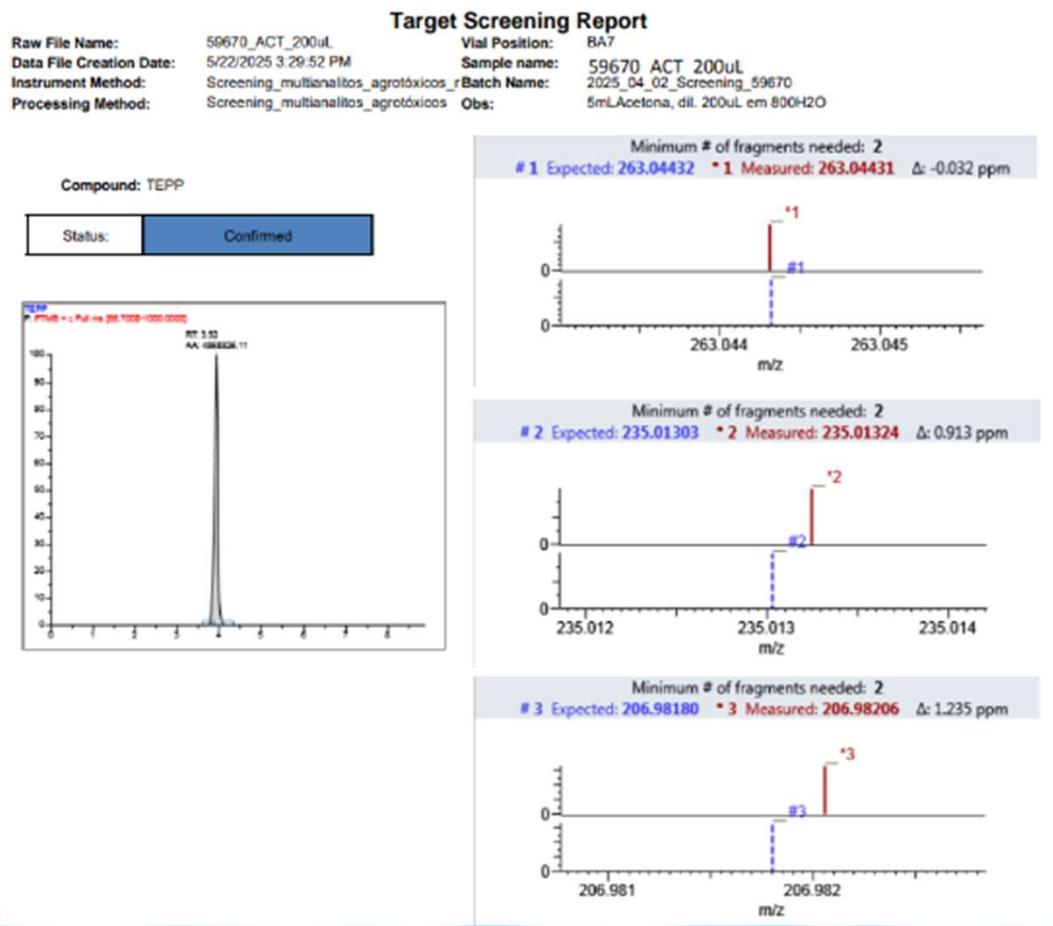


# Análises Qualitativas - HRMS

## Exemplo 4 - "Chumbinho" Sulfotep



## TEPP



# Análises Qualitativas - HRMS

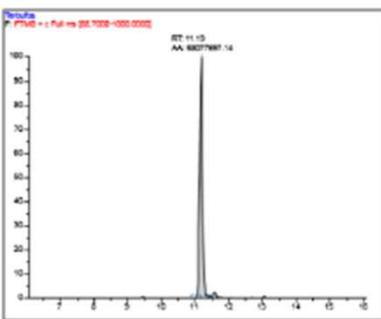
## Terbufós

Raw File Name: 59670\_ACT\_200uL Vial Position: BA7  
 Data File Creation Date: 5/22/2025 3:29:52 PM Sample name: 59670 ACT 200uL  
 Instrument Method: Screening\_multianálitos\_agrotóxicos\_r Batch Name: 2025\_04\_02\_Screening\_59670  
 Processing Method: Screening\_multianálitos\_agrotóxicos Obs: 5mL Acetona, dil. 200uL em 800H2O

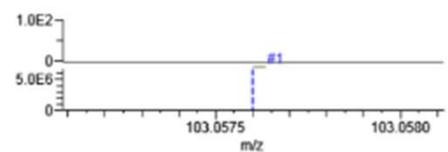
### Target Screening Report

Compound: Terbufós

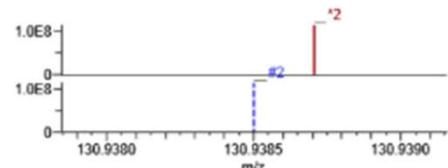
Status: Confirmed



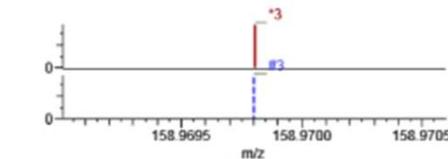
Minimum # of fragments needed: 2  
 # 1 Expected: 103.05760 \* 1 Measured: 103.05815 Δ: 5.349 ppm



Minimum # of fragments needed: 2  
 # 2 Expected: 130.93850 \* 2 Measured: 130.93871 Δ: 1.569 ppm



Minimum # of fragments needed: 2  
 # 3 Expected: 158.96980 \* 3 Measured: 158.96980 Δ: 0.018 ppm



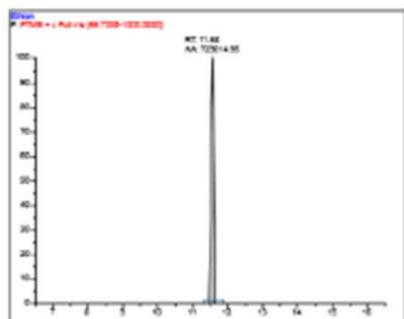
## Ethion

Raw File Name: 5670\_ACT\_200uL\_2 Vial Position: BA7  
 Data File Creation Date: 5/26/2025 1:16:41 PM Sample name: 59670 ACT 200uL  
 Instrument Method: Screening\_multianálitos\_agrotóxicos\_r Batch Name: 2025\_04\_02\_Screening\_59670  
 Processing Method: Screening\_multianálitos\_agrotóxicos Obs: rejeição

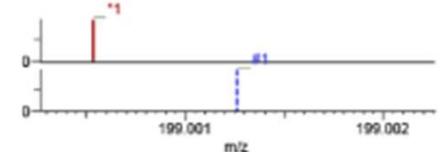
### Target Screening Report

Compound: Ethion

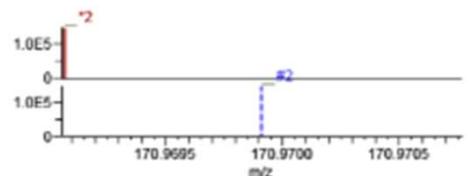
Status: Confirmed



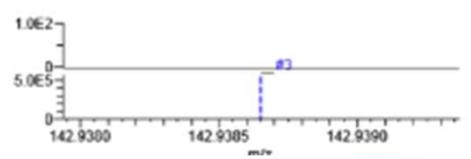
Minimum # of fragments needed: 2  
 # 1 Expected: 199.00126 \* 1 Measured: 199.00053 Δ: -3.648 ppm



Minimum # of fragments needed: 2  
 # 2 Expected: 170.96991 \* 2 Measured: 170.96907 Δ: -4.911 ppm



Minimum # of fragments needed: 2  
 # 3 Expected: 142.93865 \* 3 Measured: 142.93784 Δ: -5.697 ppm



# Análises Qualitativas - HRMS



MINISTERIO DA AGRICULTURA E PECUARIA  
 MAPA/SDA/DTEC/CGAL  
 Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em São Paulo – LFDA/SP  
 Resíduos e Contaminantes em Alimentos - RCA/MVA  
 Formulário – FOR

FOR MVA/XXX/001 - Avaliação dos resultados de amostras investigativas

Rastreabilidade e informações da amostra		Folha	01/01
Processo SEI Nº	21000.072378/2024-61	Substância(s) suspeita(s): não declarado	
Nº. LFDA	54670/24		
Identificação da Amostra	Chumbinho		
Substância(s) rótulo	não declarado		
Diluições testadas	1 milhão, 2,5 mil, 1 mil		
Diluição final	2,5 mil		
Resultado IR	sem comparação		

Nome da Substância	Referência		Substância detectada		Parâmetros*		Análise Crítica
Sulfotep	Padrão ou Referência	SIM	Fórmula Molecular	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Padrão isotópico característico	SIM	Confirmado sulfotep na amostra.
	Tempo de retenção	9,49	Tempo retenção	9,5	Variação Tempo de retenção ± 1%	C	
	m/z	323,02965	m/z	323,03001	Erro m/z < 10 ppm	C	
	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	5	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	5	Min 2 fragmentos com erro < 10 ppm	OK	
TEPP	Padrão ou Referência	SIM	Fórmula Molecular	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	Padrão isotópico característico	SIM	Confirmado TEPP na amostra.
	Tempo de retenção	3,89	Tempo retenção	3,92	Variação Tempo de retenção ± 1%	C	
	m/z	291,07553	m/z	291,0757	Erro m/z < 10 ppm	C	
	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	6	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	6	Min 2 fragmentos com erro < 10 ppm	OK	
Terbufós	Padrão ou Referência	SIM	Fórmula Molecular	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	Padrão isotópico característico	SIM	Confirmado Terbufós na amostra.
	Tempo de retenção	11,18	Tempo retenção	11,19	Variação Tempo de retenção ± 1%	C	
	m/z	289,05127	m/z	289,05141	Erro m/z < 10 ppm	C	
	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	3	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	3	Min 2 fragmentos com erro < 10 ppm	OK	
Ethion	Padrão ou Referência	SIM	Fórmula Molecular	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Padrão isotópico característico	-	Confirmado Ethion na amostra.
	Tempo de retenção	11,53	Tempo retenção	11,58	Variação Tempo de retenção ± 1%	C	
	m/z	384,99438	m/z	384,99489	Erro m/z < 10 ppm	C	
	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	4	Número de fragmentos com erro < 10 ppm	4	Min 2 fragmentos com erro < 10 ppm	OK	

## Análises Qualitativas – HRMS - Conclusões e Perspectivas Futuras

- As análises por HRMS permitem a confirmação da presença/ausência de compostos frente a comparação com padrão ou amostra de referência.
  - Opção de busca em bibliotecas abrangentes.
  - Possibilidade de análises retrospectivas
  - Construção de banco de dados de produtos formulados por HRMS
- 

## **Unidade de Resíduos e Contaminantes em Alimentos - RCA Medicamentos Veterinários e Defensivos Fitossanitários - MVD**



MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA  
E PECUÁRIA

GOVERNO FEDERAL  
**BRASIL**  
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO



**Saiba mais sobre o LFDA:**  
<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/lfda>