

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

Thaiz Emanuelle Antunes de Santana

**VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUO DE
AGROTÓXICOS NA MATRIZ ARROZ POR UPLC-MS/MS**

Rio de Janeiro

2018

Thaiz Emanuelle Antunes de Santana

VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUO DE
AGROTÓXICOS NA MATRIZ ARROZ POR UPLC-MS/MS

Monografia apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz como requisito parcial para obtenção do título de Especialista por ter concluído o Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços.

Preceptoras: Maria Helena W. Cardoso
Angélica Castanheira de Oliveira

Tutora: Lucia Helena Pinto Bastos

Rio de Janeiro

2018

Catálogo na Fonte

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Biblioteca

Santana, Thaiz Emanuelle Antunes de

Validação e implementação de método multirresíduo de agrotóxicos na matriz arroz por UPLC-MS/MS. / Thaiz Emanuelle Antunes de Santana. Rio de Janeiro: INCQS/ FIOCRUZ, 2018.

61 f. : il. ; tab.

Monografia (Programa de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) – Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro 2018.

Tutora: Lucia Helena Pinto Bastos.

Preceptoras: Maria Helena W. Cardoso e Angélica Castanheira de Oliveira

1. Extração em Fase Sólida. 2. Oryza. 3. Agroquímicos. I. Título.

Validation and implementation of a multiresidue method for pesticide in rice using UPLC-MS/MS

Thaiz Emanuelle Antunes de Santana

**VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUO DE
AGROTÓXICOS NA MATRIZ ARROZ POR UPLC-MS/MS**

Monografia apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz como requisito parcial para obtenção do título de Especialista por ter concluído o Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços.

Aprovado em: 20/02/2018.

BANCA EXAMINADORA

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso – Preceptora (Suplente)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Lísia Maria Gobbo dos Santos – Externo
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Angélica Castanheira de Oliveira – Preceptora
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e a oportunidade de poder estar nessa reconhecida instituição para aprender e aprimorar os meus conhecimentos.

Agradeço também à minha família que sempre me deu o suporte necessário: minha mãe Lilia, minha irmã Fernanda, meu cunhado Leonardo e meu sobrinho Calebe e meu saudoso pai Manoel que não pode participar dessa conquista comigo, mas eu sei que enquanto ele esteve aqui eu dei muitas alegrias pra ele. Todos os meus familiares, saudosas avós (Marina e Rosa), saudoso avô (Sebastião), tios (as) (Leila, Laércio, Leonardo, Bete, dentre outros), primos (as), deixo o meu muito obrigada.

Agradeço ao Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos, minha tutora Lucia Helena e as preceptoras Maria Helena e Angélica – obrigada pelos ensinamentos e toda a paciência que tiveram comigo durante esse período da residência.

Também às minhas amigas de laboratório Nathália, Ana Clara, Shaiene, Laiza e Joice que me ajudaram e ensinaram muito e dessa ajuda surgiu uma boa amizade.

À professora Silvana Jacob Responsável pelo Laboratório de Contaminantes inorgânicos, por ter me ajudado durante a realização do trabalho.

Também aos profissionais do setor de Alimentos da Vigilância Sanitária, às equipes que muito me ensinaram durante as inspeções e sempre nos incentivaram a fazer o que é correto em todos os momentos.

Agradeço à minha amiga e irmã Lana e aos amigos que ganhei nessa residência – ‘Turma de 9’: Nathália, Luiza, Gleyce, Monique, Pablo, Paula, Tainá e Sophia.

Enfim, muito obrigada a todos que me cercam e me ajudam. Não tenho palavras para descrever o quanto cada um é importante para mim!

RESUMO

O arroz é um cereal da família das gramíneas e possui cerca de vinte espécies, sendo a mais cultivada a *Oryza sativa* L.. É atualmente um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, perdendo apenas para o trigo e o milho, sendo caracterizado como o principal alimento de mais da metade da população mundial, em especial para os brasileiros. Na região tropical, os arrozais são atacados por muitas espécies de pragas como lagartas, percevejos, dentre outras, que atrapalham o desenvolvimento da plantação, sendo necessário o seu controle, utilizando estratégias como o controle químico com agrotóxicos, principalmente da categoria dos inseticidas, fungicidas e herbicidas. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) disponibiliza a monografia das substâncias (agrotóxicos) permitidas para uso no Brasil, juntamente com as culturas e a quantidade máxima de resíduo oficialmente permitido em decorrência da aplicação, o limite máximo de resíduo (LMR), expresso em miligramas do agrotóxico por quilo do alimento (mg/kg). Buscando a segurança alimentar é necessário o desenvolvimento e validação de métodos analíticos eficientes para a determinação desses resíduos nos alimentos. Com esse objetivo, foi realizada a validação do método analítico quantitativo para a determinação de resíduos de agrotóxicos em arroz, usando o método QuEChERS (do inglês: rápido, fácil, barato, robusto e seguro) com algumas modificações para a extração, seguido de análise, separação e detecção por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas sequencial (UPLC-MS/MS). Foram avaliados 305 agrotóxicos e validados 204 para a matriz arroz. Após a etapa de validação foram avaliadas 10 amostras e dois itens de ensaio referentes a um ensaio de proficiência (EP). Os resultados mostraram que 80 % das amostras apresentaram pelo menos um resíduo de agrotóxico, sendo consideradas satisfatórias as amostras que apresentaram resíduos de agrotóxicos permitidos para a cultura abaixo do LMR estabelecido. Já as amostras insatisfatórias, tiveram esse resultado principalmente pela presença de agrotóxicos não autorizados à cultura. Diante desses resultados, podemos concluir que o método foi validado, implementado e são necessárias políticas públicas para controle e monitoramento de resíduos de agrotóxicos, além da orientação correta dos produtores a fim de serem fornecidos alimentos seguros ao consumidor.

Palavras-Chave: QuEChERS. Arroz. Agrotóxicos.

ABSTRACT

Rice is a grasses family cereal and it has about twenty species, the most cultivated being *Oryza sativa* L.. Actually it is the most produced and consumed cereal in the world, losing only to wheat and corn, being characterized as the main food for more than half the world population, especially for Brazilians. In the tropical region, the rice fields are attacked by many species of insects such as caterpillars, bedbugs, and others, that hinder the development of the plantation, being necessary its control, using strategies like the chemical control with pesticides, mainly of the category of insecticides, fungicides and herbicides. The 'Agência Nacional de Vigilância Sanitária' (ANVISA) provides the monograph of the substances (pesticides) that are allowed or not to use in Brazil, with the crops and the maximum quantity of residue officially allowed as a result of the application, the maximum residue limit (MRL), expressed as milligrams of the pesticide per kilogram of feed (mg / kg). Aiming food's safety, it's necessary to develop and validate an efficient analytical methods for the determination of these residues in food. With this objective, the quantitative analytical method was validated for the determination of residues of pesticides in rice using QuEChERS method (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) with some modifications for the extraction, followed by analysis, separation and detection by liquid chromatography with tandem mass spectrometry (UPLC-MS / MS). We evaluated 305 pesticides and validated 204 for the rice matrix. After the validation step were studied 10 samples and two test item from a proficiency test. The results showed that 80 % of the samples had at least one pesticide residue, and the samples that it was show an allowed pesticide residues for the crop below the established MRL were considered satisfactory. The unsatisfactory samples, however, had this result mainly to the presence of pesticides not authorized for the crop. With these results, we can conclude that the method was validated, implemented and are required public policies for the control and monitoring of pesticide residues, and the correct orientation of the producers, are necessary in order to provide safe food to the consumer.

Keywords: QuEChERS. Rice. Pesticides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Representação dos produtos e subprodutos do grão de arroz.....	17
Figura 2	Representação das diferentes janelas de tempo programadas para aquisição de dados no método UPLC-MS/MS.....	25
Figura 3	Fluxograma de extração do método QuEChERS.....	27
Quadro 1	Substâncias validadas na matriz arroz (204 agrotóxicos).....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Equipamentos utilizados	24
Tabela 2	Solventes e reagentes utilizados	25
Tabela 3	Agrotóxicos avaliados na validação da matriz arroz com os seus respectivos LMRs – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil	30
Tabela 4	Resultados da avaliação dos valores de r e R ² na matriz arroz	34
Tabela 5	Razão sinal/ruído e valores de LD e LQ calculados para a matriz arroz	37
Tabela 6	Resultados da fortificação da matriz arroz – exatidão – recuperação	40
Tabela 7	Resultados da fortificação da matriz arroz – precisão – repetibilidade	45
Tabela 8	Amostras de arroz analisadas após a validação	51
Tabela 9	Resultados encontrados na matriz arroz	52
Tabela 10	Resultados encontrado nos itens de ensaio do EP arroz	52
Tabela 11	Resultados satisfatório das amostras	53
Tabela 12	Resultados insatisfatório das amostras	53

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CMD	Concentração Média Determinada
CODEX	<i>Codex alimentarius</i>
CV	Coeficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
EP	Ensaio de Proficiência
FAEMG	Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de Minas Gerais
FAO	Organização para a Agricultura e a Alimentação das Nações Unidas
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
IA	Ingrediente Ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INCQS	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
ISSO	<i>International Organization for Standardization</i>
LD	Limite de Detecção
LDI	Limite de Detecção do Instrumento
LMR	Limite Máximo de Resíduos
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MIP	Manejo Integrado de Pragas
MMQO	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MR	Material de Referência
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
MS	Ministério da Saúde

NA	Não Autorizado para a cultura
NBR	Norma Brasileira
NR	Não Registrado no Brasil
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
PARA	Programa Análise de Resíduos de Agrotóxicos
PNCRC	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
POP	Procedimento Operacional Padrão
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged , Safe</i>
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SANTE	<i>European Comission Directorate-General For Health and Food Safety</i>
S/R	Razão Sinal Ruído
SPE	Extração em Fase Sólida
SNVS	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária
t _R (min)	Tempo de Retenção em minutos
EU	União Européia
UPLC-MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Programa de monitoramento de resíduos de agrotóxicos	15
1.2	O arroz no Brasil	16
1.3	Validação do método	18
1.3.1	Seletividade	18
1.3.2	Linearidade	19
1.3.3	Faixa de Trabalho	19
1.3.4	Precisão	20
1.3.5	Exatidão	20
1.3.6	Limite de detecção (LD)	21
1.3.7	Limite de quantificação (LQ)	21
1.4	Determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos - método analítico	21
2	OBJETIVO	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	MATERAIS E MÉTODOS	24
3.1	Análise por UPLC-MS/MS	24
3.2	Preparo de soluções	26
3.3	Método de extração	26
3.4	Validação do método analítico	27
3.5	Análise das amostras de arroz	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	Validação do método analítico	30
4.1.1	Seletividade.....	33
4.1.2	Linearidade e Faixa de trabalho	33
4.1.3	Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	37
4.1.4	Exatidão (taxa de recuperação) e Precisão (repetibilidade)	40
4.2	Avaliação das amostras de arroz	51
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O setor agrícola desempenha um papel importante na economia do Brasil, tendo um grande crescimento nas últimas três décadas. As exportações da agricultura e das indústrias agroalimentares totalizaram mais de US\$ 86 bilhões em 2013, sendo responsáveis por 36 % do total das exportações, compensando o déficit de outros setores (ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO; ORGANIZAÇÃO PARA A AGRICULTURA E A ALIMENTAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2015).

Um problema enfrentado pela agricultura brasileira é a entrada e disseminação de pragas exóticas que comprometem a produção em diversas culturas, causando grandes prejuízos aos agricultores ao longo dos anos. Essa perda média anual é de até 8% da produção agrícola brasileira, o equivalente a 25 milhões de toneladas, podendo chegar a uma perda de R\$ 55 bilhões ao ano (FAEMG, 2015).

Para o controle dessas pragas, diversos métodos podem ser utilizados, tais como: cultural, pela utilização de conhecimentos ecológicos e biológicos das pragas, empregando técnicas como rotação de culturas, aração do solo, adubação e irrigação, dentre outras; resistência de plantas, pelo emprego de plantas resistentes a insetos; controle por comportamento, baseado no estudo da fisiologia dos insetos, como por exemplo, o uso de hormônios de insetos; físico, envolve processos de queima, drenagem, inundação e temperatura; biológico, controla as pragas por meio de inimigos naturais; e químico, pelo uso de inseticidas, compostos químicos e biológicos que são aplicados diretamente para matar os insetos (ROSSETTO, SANTIAGO, 2008).

Os agrotóxicos e afins são definidos de acordo com a Lei nº 7802 de 11 de julho de 1989, como “os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 1989).

Essa Lei é regulamentada pelo Decreto nº 4074 de 4 de janeiro de 2002, e nele estão estabelecidas as competências de cada um dos Ministérios: Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Saúde (MS) e do Meio Ambiente (MMA). Alguns exemplos dessas competências são estabelecer as diretrizes e exigências de dados e informações a serem apresentados pelo requerente para registro e reavaliação de registro dos produtos, objetivar a minimização dos riscos apresentados por eles, estabelecer o limite máximo de resíduos (LMR), o intervalo de segurança e os parâmetros para seus rótulos e bulas, além de estabelecer metodologias oficiais de amostragem e de análise para determinação de resíduos de agrotóxicos e afins em produtos de origem vegetal, animal, na água e no solo, dentre outras (BRASIL, 2002).

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com a sua função (herbicidas, inseticidas, fungicidas, desfolhantes, fumigantes, raticidas, moluscocidas, nematocidas e acaricidas), grupo químico ao qual pertencem (organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, ditiocarbamatos, organoestênicos, dicarboximidas, glicina substituída, derivados do ácido fenoxiacético, dinitrofenóis e pentaclorofenol); efeitos à saúde humana (extremamente tóxico, altamente tóxico, medianamente tóxico, pouco tóxico) e também quanto aos efeitos ao ambiente (altamente perigoso, muito perigoso, perigoso, pouco perigoso) (RODRIGUES, 2012; YAMASHITA, SANTOS, 2009).

Esses produtos são amplamente utilizados em diversas culturas no Brasil. Segundo dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), em 2014 foram vendidos um total de 508.556,84 toneladas de ingrediente ativo (IA) (vendas por região: Norte, 17.442,10; Centro-Oeste, 166.181,79; Nordeste, 50.197,72; Sudeste, 110.818,41 e Sul, 127.000,60 - toneladas de IA), o que representa a maior venda desde o ano de 2010 (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS, 2016).

Estudos afirmam uma relação entre o uso de agrotóxicos e o aumento do índice de câncer no Brasil, além da contaminação do meio ambiente (PEREIRA et al, 2017).

Devido a essa grande utilização, é possível a presença de resíduos de agrotóxicos na cadeia alimentar (BARBOSA, 2012) e a necessidade do estabelecimento do LMR nesses alimentos.

Compete a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelecer o LMR oficialmente permitido no alimento, expresso em miligramas do agrotóxico por

quilo do alimento (mg kg^{-1}). Esse valor é estabelecido para agrotóxicos, medicamentos veterinários, contaminantes e aditivos (BRASIL, 2002).

1.1 Programa de monitoramento de resíduos de agrotóxicos

Os programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos buscam avaliar os níveis de resíduos nos alimentos. Atualmente existem dois programas nacionais: o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) da ANVISA, vinculada ao MS, e o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/Vegetal) do MAPA.

O PNCRC/Vegetal foi instituído pela Instrução Normativa nº 42, de 31 de dezembro de 2008, do MAPA, tendo como função monitorar a qualidade dos produtos de origem vegetal produzidos em todo o território nacional, em relação à ocorrência de resíduos de agrotóxicos e contaminantes químicos e biológicos. São monitorados produtos de origem vegetal destinados ao mercado interno e à exportação (BRASIL, 2017; BRASIL, 2009).

O PARA, foi iniciado pela ANVISA em 2001, sendo transformado em um programa pela RDC nº 119, de 19 de maio de 2003, considerando a necessidade de avaliar continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos, visando à segurança de alimentos, evitando assim possíveis danos à saúde. É uma ação do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), coordenado pela ANVISA em conjunto com os órgãos estaduais e municipais de vigilância sanitária e laboratórios estaduais de saúde pública (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017).

Desde a sua criação até o ano de 2015 foram analisadas mais de 30.000 amostras distribuídas em diversos alimentos de origem vegetal. No último relatório divulgado (2013-2015), foram analisadas 746 amostras de arroz. Dentre essas, 715 apresentaram resultados satisfatórios (412 não apresentaram resíduos dos agrotóxicos pesquisados e 303 apresentaram resíduos em concentrações iguais ou inferiores ao LMR). Foram pesquisados 167 agrotóxicos de diferentes classes químicas, sendo detectados 33 diferentes ingredientes ativos, sendo os mais encontrados: tebuconazol, pirimifós-metílico e cipermetrina. Também foram encontrados 26 resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura de arroz (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017).

O objetivo principal dessas ações de controle de resíduos e contaminantes é incentivar a adoção de boas práticas agrícolas a fim de reduzir o uso de agroquímicos nas lavouras e conseqüentemente reduzir os impactos do uso de agrotóxicos na saúde da população (BRASIL, 2017; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017).

1.2 O arroz no Brasil

O arroz é um cereal da família das gramíneas e possui cerca de 20 espécies, sendo a mais cultivada a *Oryza sativa* L.. Foi introduzido no Brasil por volta do ano de 1500 e atualmente é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, perdendo apenas para o trigo e o milho, sendo caracterizado como o principal alimento de mais da metade da população mundial, em especial para os brasileiros (NETO, 2015).

O arroz pode ser consumido como ingrediente em produtos processados, sendo seu maior consumo na forma de grão. É uma excelente fonte de energia, devido à alta concentração de amido na sua composição, além de proteínas, vitaminas e minerais, outra característica importante é seu baixo teor de lipídios. Nos países em desenvolvimento, como no Brasil, o arroz é um dos principais alimentos da dieta (WALTER et al, 2008).

Para o cultivo do arroz existem dois ecossistemas: o de terras altas ou sequeiro e o de várzeas ou cultivo irrigado. No ecossistema de terras altas ou sequeiro, o cultivo é realizado em terrenos mais drenados, como em solos de cerrado, e possui a dependência exclusiva das chuvas para ser fonte de umidade e desenvolvimento da cultura; já o ecossistema de várzeas ou irrigado, não é muito dependente das condições climáticas, sendo o seu principal sistema de cultivo a inundação contínua e controlada. Esse último é o predominante no Brasil, tendo como principal produtor o estado do Rio Grande do Sul (TERRA DE ARROZ, 2012; WEBER, 2012).

No mundo existem diversos tipos de arroz, sendo os principais para o mercado brasileiro o arroz branco polido, parboilizado e integral (WEBER, 2012).

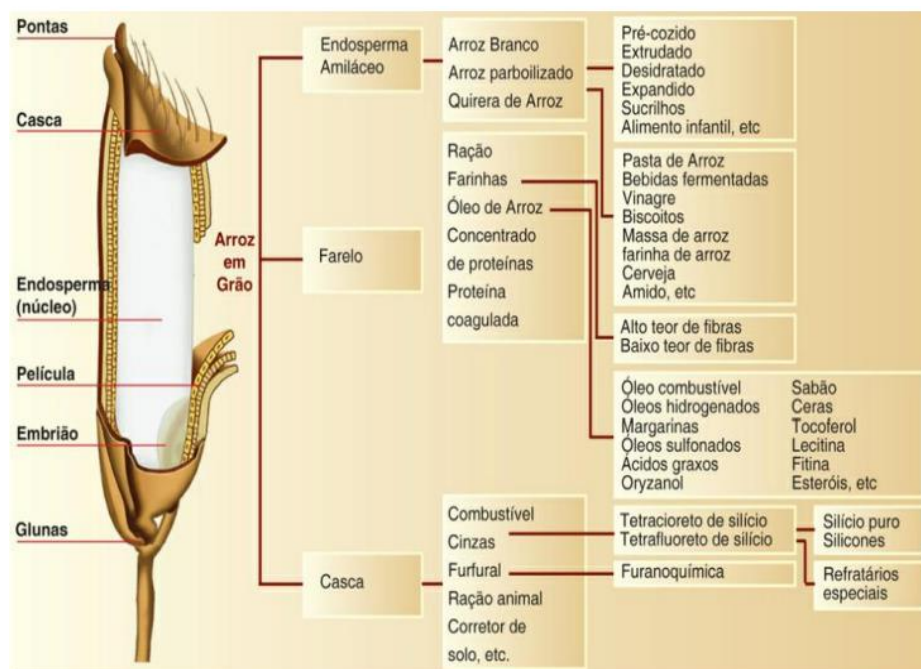
- Arroz polido (branco): grãos longos e finos (agulhinha), sem a camada externa e do germe (ALMANAQUE DO ARROZ, 2011; WEBER, 2012).
- Arroz integral: presença da camada de farelo e do germe (dando a ele a aparência mais escura). Apresenta em sua composição maior quantidade de

fibras, proteínas, cálcio, fósforo, ferro e vitaminas do complexo B (ALMANAQUE DO ARROZ, 2011; WEBER, 2012).

- Arroz parboilizado: apresenta uma cor amarelada e odor mais forte (ALMANAQUE DO ARROZ, 2011; WEBER, 2012).

O grão de arroz pode ser consumido de diversas maneiras, desde o tradicional alimento da mesa dos brasileiros, à alimentos infantis, farinha, óleo, ração animal, dentre outros. Na figura 1 é apresentado um esquema dos produtos e subprodutos do grão de arroz.

Figura 1 - Representação dos produtos e subprodutos do grão de arroz.



Fonte: (WEBER, 2012).

Na região tropical, os arrozais são atacados por muitas espécies de pragas como lagartas desfolhadoras, percevejos, dentre outras, que atrapalham o desenvolvimento da plantação, sendo necessário o controle dessas pragas (BARRIGOSI, MARTINS; BARRIGOSSI et al, 2004).

O principal controle das pragas é realizado por meio das técnicas recomendadas pelo Manejo Integrado de Pragas (MIP), sendo que a adoção do controle químico (uso de agrotóxicos) só é justificada quando se atinge o nível de dano econômico (NETO, 2015). As principais categorias utilizadas nessas plantações são

os inseticidas, fungicidas e herbicidas (BARRIGOSI, MARTINS; BARRIGOSI et al, 2004).

Os ataques de origem fúngica são os que acarretam maior dano econômico na cultura de arroz e por esse motivo, o primeiro tratamento químico realizado nos arrozais é o de sementes, com o uso de inseticidas e fungicidas (NETO, 2015).

1.3 Validação do método

Cada alimento apresenta uma peculiaridade na sua composição, o que se traduz em diferenças nas suas análises laboratoriais, como por exemplo, de resíduos de agrotóxicos, sendo necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que sejam simples, eficientes e de baixo custo (CARDOSO et al., 2010).

Para garantir que os métodos de um laboratório analítico, nas condições em que são praticados gerem resultados confiáveis e com a qualidade exigida, é necessário que eles inicialmente passem por uma validação, seguindo critérios previamente estabelecidos. O SANTE (*European Commission Directorate-General For Health and Food Safety*), um guia para o controle de qualidade analítico e validação dos processos de análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos e sementes, da União Europeia (UE), orienta a avaliação dos seguintes critérios: seletividade (efeito matriz), intervalo de trabalho, linearidade (determinação dos valores aberrantes, avaliação dos resíduos quanto a homo/heterocedasticidade, significância da regressão), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (repetibilidade), exatidão (taxa de recuperação) e robustez (SANTE, 2018).

1.3.1 Seletividade

Os alimentos são matrizes complexas, e por isso é possível que tenham na composição interferentes que podem prejudicar a medição, por esse motivo é necessário avaliar a seletividade (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016).

Um método seletivo é capaz de quantificar com exatidão o analito na presença de interferentes presentes na amostra. Essa avaliação pode ser feita por meio da comparação entre a matriz isenta de agrotóxicos (branco) com a matriz adicionada da mistura de padrões de agrotóxicos (SANTE, 2018; MEIRA, 2015).

1.3.2 Linearidade

É avaliada como a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância na amostra em análise, em uma determinada faixa de concentração (MEIRA, 2015).

É necessário que se conheça a relação entre a resposta medida e a concentração do analito para se fazer a quantificação do mesmo. É possível de se obter a linearidade por padronização interna ou externa e formulá-la como expressão matemática para o cálculo da concentração, através da equação da reta, Eq. 1:

$$y=ax+b \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, y = resposta medida (área do pico); x = concentração do analito; a = coeficiente angular (inclinação da curva); b = coeficiente linear (interseção com o eixo y , quando $x = 0$) (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016).

A correlação existente entre os valores numéricos de x e de y é representada matematicamente pelo coeficiente de Pearson – ‘ r ’. O quadrado deste coeficiente é chamado de coeficiente de determinação (R^2). Esses coeficientes (‘ r ’ e ‘ R^2 ’) não devem ser utilizados para avaliação da linearidade isoladamente, mas sim para ajustar dados da curva (CARDOSO et al, 2010).

1.3.3 Faixa de trabalho

É a faixa de concentrações do analito na qual o método pode ser aplicado. Essa faixa deve cobrir toda a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016).

Para as análises de resíduos, recomenda-se que o nível mais baixo da curva analítica seja igual ou inferior ao LMR recomendado pelo órgão regulador (SANTE, 2018).

1.3.4 Precisão

A precisão representa o grau de concordância entre a análise de vários resultados analíticos obtidos através da aplicação do procedimento experimental sob condições definidas. Uma das formas mais comuns de se expressar a precisão é pelo parâmetro da repetibilidade, por meio de análises sucessivas de padrões, material de referência (MR) ou adição do analito ao branco da amostra, em várias concentrações. É expressa pelo coeficiente de variação (CV) ou como desvio padrão relativo (DPR), sendo calculada segundo a Eq. 2 (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016; MEIRA, 2015):

$$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: DP = desvio padrão; CMD = concentração média determinada.

Para os métodos de determinação a nível de traços, são aceitáveis valores de $CV \leq 20\%$ (SANTE, 2018).

1.3.5 Exatidão

No parâmetro exatidão é avaliado o grau de concordância entre o resultado obtido no ensaio e o resultado verdadeiro (valor de referência) (MEIRA, 2015).

O intervalo de recuperação aceito está compreendido entre 70 e 120% (SANTE, 2018).

1.3.6 Limite de detecção (LD)

É o menor valor de concentração do analito em uma matriz, que pode ser detectado pelo método, mas não necessariamente quantificado. Esse parâmetro é importante de ser definido quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito (análise de traços), como é o caso dos resíduos de agrotóxicos (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016; OLIVEIRA, 2011).

No equipamento, o limite de detecção do instrumento (LDI) é definido como a concentração do analito capaz de produzir um sinal de três a cinco vezes a razão

sinal/ruído do instrumento. O LD pode ser determinado pela relação Sinal/Ruído (3:1) das amostras (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016).

1.3.7 Limite de quantificação (LQ)

É avaliado como a menor concentração de um analito em uma matriz que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis (MEIRA, 2015). Assim como o LD, pode ser estabelecido pela relação Sinal/Ruído (10:1) das amostras (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2016).

1.4 Determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos - método analítico

Em 2003, Anastasiades e colaboradores introduziram um método para a determinação de resíduos de agrotóxicos denominado QuEChERS (do inglês: “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe”), ou seja, trata-se de um método rápido, de fácil aplicação, econômico, efetivo, robusto e seguro, aplicável a análise de diversas classes químicas de agrotóxicos, com o objetivo de superar limitações de outros métodos multirresíduos de extração de agrotóxicos. Ele é uma adaptação da Extração em Fase Sólida (SPE) combinada com uma etapa inicial de partição líquido-líquido (ANASTASSIADES et al, 2003; PRESTES et al., 2009; REGO, 2015).

Esse método consiste de três etapas principais: extração utilizando como solvente a acetonitrila acidificada, seguida da etapa de partição líquido-líquido (adição de sais: $MgSO_4$ e $C_2H_3O_2Na$) e limpeza ou purificação (ANASTASSIADES et al, 2003).

A extração com acetonitrila acidificada possibilita a extração de uma menor quantidade de coextrativos lipofílicos provenientes da amostra (ceras, gorduras e pigmentos, e proporciona a extração de uma ampla faixa de agrotóxicos com diferentes polaridades (LEHOTAY et al, 2001).

Na etapa de partição, são adicionados os sais: $MgSO_4$ e $C_2H_3O_2Na$, para promover o efeito “*salting out*”, e também remover o excesso de água existente na amostra.

Esse método foi desenvolvido principalmente para matrizes com baixo teor de gordura, mas ao utilizar a etapa de limpeza, pela adição de $MgSO_4$ e PSA, tem-se uma extração em fase sólida dispersiva, que além de remover gordura e outros

interferentes como pigmentos, também reduz a água residual (ANASTASSIADES et al, 2003; MEIRA, 2015).

Os métodos analíticos mais utilizados na determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos se baseiam nas técnicas cromatográficas: líquida ou gasosa acoplada a um detector: espectrômetro de massas ou outro detector como o de nitrogênio/fósforo (REGO, 2015).

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE, ou HPLC do inglês) é uma das técnicas analíticas mais utilizados para pesquisas qualitativas e quantitativas. Devido ao desenvolvimento e utilização de suportes com partículas diminutas que aumentam a eficiência, sendo necessária a utilização de bombas de alta pressão para eluição da fase móvel no fluxo adequado (PRESTES et al., 2009; REGO, 2015).

Uma outra característica positiva da cromatografia líquida de alta eficiência é a possibilidade de detectar compostos termicamente instáveis e não voláteis, que não podem ser identificados por cromatografia gasosa (REGO, 2015).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho foi validar e implementar um método analítico quantitativo para a determinação de resíduos de agrotóxicos na matriz arroz.

2.2 Objetivos específicos

- Validar método analítico quantitativo para a determinação de 305 resíduos de agrotóxicos na matriz arroz, utilizando o método de extração QuEChERS e detecção por cromatografia líquida com detector por espectrometria de massas sequencial (UPLC-MS/MS);

- Avaliar a viabilidade na rotina laboratorial do método analítico validado analisando amostras de arroz.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de arroz recebidas foram identificadas, trituradas, e em seguida armazenadas no freezer com temperatura entre -10 °C e -25 °C.

Para o preparo de reagentes, padrões e amostras, bem como para determinação e quantificação dos resíduos de agrotóxicos, os equipamentos utilizados estão especificados na tabela 1.

Tabela 1 - Equipamentos utilizados.

Equipamento	Balança Analítica	Balança Analítica	UPLC-MS/MS	Centrífuga	Deionizador	Agitador
Modelo	XP205	AG245	Quattro Premier XE	Himac CF7D2	Milli-Q	MS3 Digital
Fabricante	Metler Toledo	Metler Toledo	Waters	Hitachi	MilliPore	IKA

Fonte: (Do autor, 2017).

3.1 Análise por uplc-ms/ms

Nesse trabalho, os critérios para a seleção dos ingredientes ativos em agrotóxicos foram: ser avaliado por método multirresíduo utilizando a técnica UPLC-MS/MS, estar disponível no laboratório os materiais de referência (MR) dos ingredientes ativos (IA), ser permitido o uso do IA em culturas de hortifrutigranjeiros.

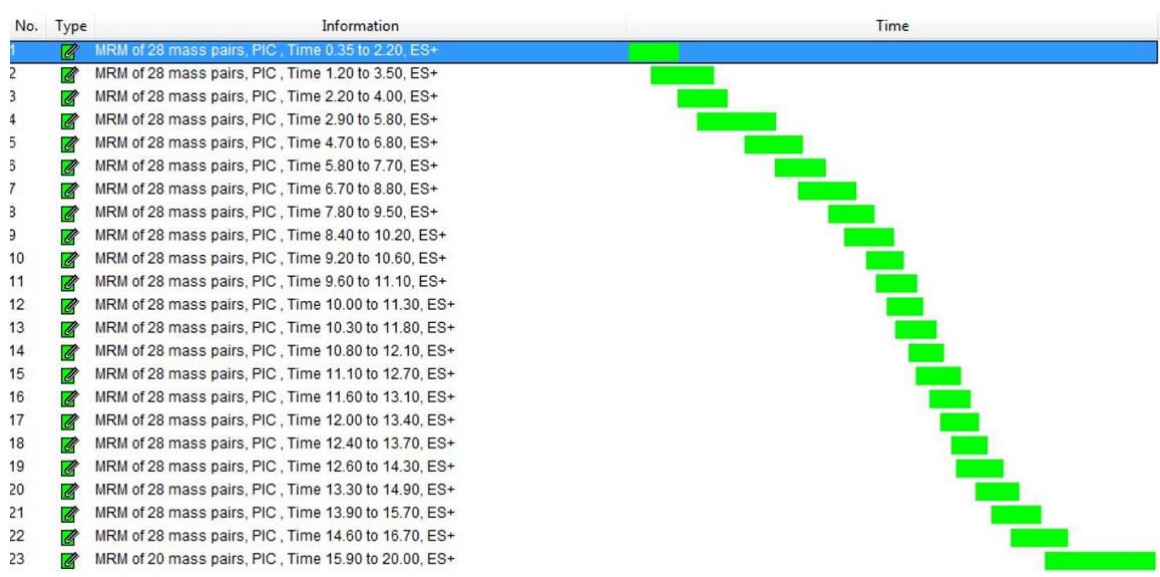
As condições cromatográficas utilizadas foram: cromatógrafo líquido de ultra eficiência (Waters, USA) modelo ACQUITY UPLC™ equipado com um sistema binário de bombas, injetor automático, degaseificador, forno para a coluna. A coluna utilizada para a separação cromatográfica foi de fase reversa ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈ com 1,7 µm de tamanho de partícula esférica, 2,1 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento (Waters, USA). A pré-coluna utilizada foi a VanGuard™ BEH C₁₈ com 1,7 µm de tamanho de partícula esférica (Waters, USA). O detector acoplado foi o espectrômetro de massas sequencial (Waters, USA) modelo Quattro Premier XE™ equipado com uma fonte de ionização ESI (Z-Spray™) operando no modo positivo e estação de trabalho MassLynx™.

O tempo total da análise foi de vinte e cinco minutos e com gradiente de eluição inicialmente 82,5 % (v/v) da Fase móvel A (5 mmol/L de ácido fórmico em água - 10 % metanol) com rampa linear e 17,5 % (v/v) Fase móvel B em metanol.

Conhecendo-se os íons precursor e fragmentos, pode-se otimizar as condições de operação do espectrômetro de massas para o modo Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM), para a aquisição dos dados das substâncias de interesse.

Os íons foram separados em 23 janelas de tempo, contendo no máximo 30 transições por janela, por MRM e as transições de maior e menor abundância selecionadas para a quantificação e confirmação, respectivamente. Na figura 2, está apresentada a distribuição MRM em janelas de tempo baseada no tempo de retenção dos agrotóxicos avaliados.

Figura 2 - Representação das diferentes janelas de tempo programadas para aquisição de dados no método UPLC-MS/MS.



Fonte: (Do autor, 2017).

Os solventes e reagentes utilizados estão descritos na tabela 2.

Tabela 2 - Solventes e reagentes utilizados.

Solvente/ Reagente	Fabricante
Ácido Fórmico	MERCK
Metanol	MERCK
Formato de Amônio	FLUKA
Ácido Acético Glacial	MERCK
Sulfato de Magnésio Anidro	MERCK
Acetato de Sódio	MERCK
Acetonitrila	MERCK
Acetato de etila	MERCK

Fonte: (Do autor, 2017).

3.2 Preparo de soluções

O preparo de cada solução estoque foi iniciado pela dissolução do MR, levando em conta a sua solubilidade e o grau de pureza, obtendo uma faixa de concentrações nominais entre 4 a 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo utilizados os seguintes solventes: acetato de etila, acetonitrila e metanol (de acordo com a solubilidade do MR). O armazenamento dessas soluções foi em frascos âmbar sob refrigeração (-10 °C à -25 °C).

A partir dessas soluções estoque, uma mistura de solução intermediária de agrotóxicos, na faixa de concentração de 0,32 a 0,40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em solvente metanol grau cromatográfico foi preparada, e a partir dessa mistura foi feita a fortificação em três níveis de concentrações: nível 1: 0,0060; nível 2: 0,0125 e nível 3: 0,0235 $\mu\text{g mL}^{-1}$, para quatro replicatas de amostra de arroz. Para o preparo da curva de calibração foram preparados seis pontos nas seguintes faixas: ponto 1: 0,002 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 2: 0,004 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 3: 0,008 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 4: 0,016 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 5: 0,032 $\mu\text{g mL}^{-1}$; e ponto 6: 0,064 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Como controle interno do equipamento, foi utilizada uma solução intermediária da substância Propoxur na concentração de 0,02 $\mu\text{g mL}^{-1}$ preparada em solvente metanol.

Todas as soluções foram preparadas de acordo com o POP 65.3120.096 (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE E QUALIDADE EM SAÚDE, 2014).

3.3 Método de extração

O método de extração utilizado foi o QuEChERS (ANASTASSIADES et al., 2003).

Foram pesados em tubos tipo Falcon, aproximadamente 15 g de amostra. Por se tratar de um método para matrizes com alguma quantidade de água, foi necessário adicionar 8 mL de água à amostra já pesada, para obter uma consistência pastosa (“*slurry*”), por esse motivo as amostras foram transferidas para tubos de teflon para aumentar o espaço e conseqüentemente a superfície de contato, facilitando a extração.

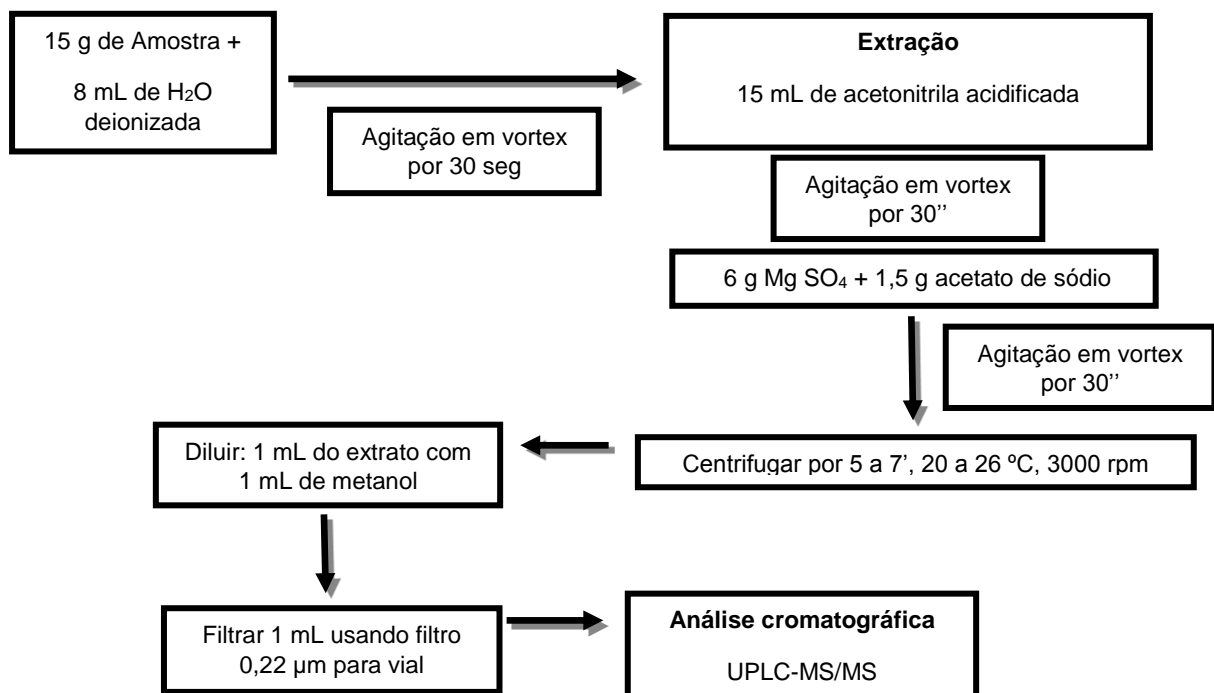
A etapa de fortificação foi realizada com a adição de 0,5 mL (nível 1), 1,0 mL (nível 2) e 2,0 mL (nível 3) da solução intermediária contendo a mistura dos agrotóxicos nas amostras, com concentração conhecida, para cada um dos três

níveis, respectivamente, seguido de agitação em vórtex por 30 segundos e repouso por 15 minutos.

Passado o período de repouso, deu-se início ao processo de extração, adicionando-se 15 mL de acetonitrila acidificada com 1 % de ácido acético, seguida de agitação em vortex por 30 segundos. Foram adicionados 6,0 g de $MgSO_4$ e 1,5 g $Na(C_2H_3O_2)$, etapa de partição, seguida de homogeneização por 30 segundos no vortex e posteriormente centrifugação a 3000 rpm, durante 7 minutos a temperatura ambiente para a melhor separação das fases.

O extrato orgânico obtido foi diluído com metanol e filtrado em unidades filtrantes de 0,22 μm diretamente para vial, para então ser feita a análise cromatográfica. As etapas do processo de extração estão representadas no fluxograma da figura 3.

Figura 3 - Fluxograma de extração do método QuEChERS.



Fonte: (Do autor, 2017).

3.4 Validação do método analítico

Seguindo as recomendações do SANTE, os parâmetros avaliados foram: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limites de detecção e quantificação do

método, precisão (avaliada como repetibilidade) e exatidão (avaliada como recuperação).

A seletividade foi obtida a partir da análise dos extratos orgânicos da amostra branco de arroz, quanto à ausência de resíduos de agrotóxicos utilizados no estudo e de outros possíveis interferentes à metodologia utilizada, que pudessem resultar em falso positivo.

Ao contrário da análise feita em solvente, em arroz é provável a presença de componentes que possam afetar a resposta do analito visto tratar-se de uma matriz complexa, e nesse caso para verificação da linearidade da faixa de trabalho a curva analítica foi avaliada em matriz, pela diluição de 1 mL de extrato orgânico do branco de arroz com 1 mL da mistura de agrotóxicos em metanol, construindo uma faixa com 6 pontos nas concentrações entre 0,002 a 0,064 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo cada ponto injetado em duplicata. Foi utilizado o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) de acordo com relação linear, para a verificação da significância da regressão, dos coeficientes de correlação e de determinação ($r \geq 0,98$ e $R^2 \geq 0,95$, respectivamente) e da homogeneidade na variância dos resíduos da regressão (método de Cochran) (CARDOSO et al, 2010).

Para estabelecer os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) com base no método da relação sinal/ruído (S/R) para cada agrotóxico avaliado (LD - 3:1 LQ - 10:1), o cálculo da relação (S/R) foi realizado pela ChemStation MassLynx™ versão 4.1 do equipamento de UPLC-MS/MS (SANTE, 2018).

Para a avaliação da exatidão (recuperação), foi calculada a média das recuperações obtidas dos resultados de cinco replicatas em cada um dos 3 níveis de concentração das amostras branco de arroz fortificadas com a mistura de agrotóxicos (0,003, 0,006 e 0,012 $\mu\text{g mL}^{-1}$ - valores encontrados para cada nível diluído). O menor nível de fortificação (nível 1) corresponde ao LQ calculado.

A precisão (repetibilidade) foi avaliada pelo DPR ou CV dos resultados entre as cinco replicatas em cada um dos 3 níveis de concentração das amostras branco de arroz fortificadas com a mistura, sendo considerado aceitável um valor $\leq 20\%$.

3.5 Análise das amostras de arroz

As amostras de arroz de cultivo tradicional, utilizadas no presente estudo eram provenientes de diversos Estados (Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Santa Catarina,

São Paulo – Brasil) e de diferentes marcas, já as amostras de cultivo orgânico eram provenientes do Estado do Rio de Janeiro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação do método analítico

A validação foi feita para 305 agrotóxicos. A tabela 3 relaciona os agrotóxicos avaliados e a sua situação para o arroz (LMR quando autorizado ou se não é autorizado para a cultura).

Os tipos de agrotóxicos utilizados na cultura do arroz vão depender da região de cultivo, não apenas com base na legislação, mas sim de acordo com o clima e o sistema de produção utilizado. O LMR das substâncias pode variar de acordo com o país e não necessariamente o que é permitido em um país também será em outro (PAREJA et al., 2011).

Tabela 3 – Agrotóxicos avaliados na validação da matriz arroz com os seus respectivos LMR – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil.

Substância	LMR (mgkg ⁻¹)	Substância	LMR (mgkg ⁻¹)
	Arroz		Arroz
2,6-diclorobenzamida	NA	Foxim	NA
3-OH-Carbofurano	0,2	Fuberidazol	NA
Abamectina	NA	Furalaxil	NA
Acefato	NA	Furatiocarbe	0,03
Acetamiprido	0,05	Halofenozídeo	NA
Acibenzolar -s-metílico	NA	Heptenofós	NA
Alacloro	NA	Hexaconazol	NA
Alanicarbe	NA	Hexitiazoxi	NA
Aldicarbe	NA	Indoxacarbe	NA
Aldicarbe sulfona	NA	Imazalil	NA
Aldicarbe sulfóxido	NA	Imazapique	0,05
Ametrina	NA	Imazaquim	NA
Amicarbazona	NA	Imazasulfurom	NA
Aminocarbe	NA	Imazetapir	0,05
Atrazina	NA	Imibenconazol	NA
Azaconazol	NA	Imidacloprido	0,05
Azadiractina	NA	Ioxinil	NA
Azametifós	NA	Iprovalicarbe	NA
Azinfós etílico	NA	Isocarbamida	NA
Azinfós metílico	NA	Isocarbofós	NA
Azociclotina	NA	Isofenfós	NA
Azoxistrobina	0,1	Isoprocabe	Excluído ou NR
Benalaxil	NA	Isoprotiolana	NA
Bendiocarbe	NA	Isoproturom	NA
Benfuracarbe	0,05	Isoxaflutol	NA
Bentazona	0,02	Isoxationa	Excluído ou NR
Benzoato de emamectina	Excluído ou NR	Ivermectina	NA
Bifenazate	NA	Lactofem	NA
Bitertanol	NA	Linurom	NA
Boscalida	NA	Lufenurom	NA
Bromuconazol	NA	Malationa	8,0
Bupirimato	NA	Mandipropamida	NA
Buprofenzina	NA	Mefanacete	NA

Continuação da Tabela 3

Substância	LMR (mgkg⁻¹) Arroz	Substância	LMR (mgkg⁻¹) Arroz
Butacloro	Excluído ou NR	Mefosfolam	NA
Butocarboxim	NA	Mepanipirim	NA
Butocarboxim sulfóxido	NA	Mepronil	NA
Cadusafós	NA	Mesotriona	NA
Carbaril	NA	Metalaxil	Excluído ou NR
Carbendazim	0,05	Metalaxil-M	0,01
Carbetamida	NA	Metamidofós	Excluído ou NR
Carbofurano	0,2	Metconazol	NA
Carbosulfano	0,05	Metfuroxam	NA
Carboxina	0,2	Metiocarbe	NA
Carfentrazona etílica	0,02	Metiocarbe sulfóxido	NA
Carpropamida	0,02	Metidationa	NA
Cianazina	NA	Metobromurom	NA
Ciazofamida	NA	Metomil	0,5
Cicloxidine	NA	Metopreno	NA
Ciflufenamida	NA	Metoxifenosida	NA
Cihexatina	Excluído ou NR	Metoxurom	NA
Cimoxanil	NA	Metrafenona	NA
Ciproconazol	0,4	Metribuzim	NA
Ciprodinil	NA	Metoprotrina	NA
Ciromazina	NA	Metsulfurom metílico	0,02
Cletodim	NA	Mevinfós	NA
Clodimeforme		Miclobutanil	0,5
Clofentezina	NA	Molinato	0,1
Clomazona	0,1	Monalida	Excluído ou NR
Clorantriliprole	0,2	Mocrotofós	Excluído ou NR
Clorbromurom	NA	Monolinurom	NA
Clorfenvinfós	Excluído ou NR	Moxidectina	NA
Clorfluazurom	NA	Neburom	NA
Clorimuron etílico	NA	Nitenpiram	NA
Cloroxurom		Norflurazom	Excluído ou NR
Clorpirifós	NA	Novalurom	0,7
Clorpirifós metílico		Nuarimol	NA
Clotianidina	NA	Ometoato	Excluído ou NR
Coumafós		Oxadiargil	NA
Cresoxim metílico	0,02	Oxadixil	Excluído ou NR
Cumiluron	NA	Oxamil	Excluído ou NR
Daimuron	NA	Oxamil oxima	NA
Dazomete	NA	Oxicarboxina	NA
Demeton-S-metílico	Excluído ou NR	Paclobutrazol	NA
Desmedifam	NA	Pencicurom	NA
Diafenturon	NA	Penconazol	NA
Diazinona	NA	Pendimetalina	0,05
Diclofuanida	NA	Picoxistrobina	0,07
Diclorvós	NA	Pimetrozina	NA
Dicrotofós	Excluído ou NR	Piperonil butóxido	Excluído ou NR
Dietofencarbe	NA	Piraclostrobina	0,02
Difenoconazol	1,0	Pirazofós	NA
Dilfubenzurom	0,1	Piridabem	NA
Dimetenamida	NA	Piridafentiona	NA
Dimetoato	NA	Pirifenoxi	Excluído ou NR
Dimetomorfe	NA	Primetanil	NA
Dimoxistrobina	NA	Pirimicarbe	NA
Diniconazol	NA	Pirimicarbe desmetil	NA
Dinotefuram	Excluído ou NR	Pirimifós etílico	NA
Dioxacarbe	NA	Pirimifós metílico	5,0
Dissulfotom	NA	Piriproxifem	NA
Diurrom	NA	Procloraz	NA
DMSA	NA	Profam	NA
DMST	NA	Profenofós	NA
Dodemorfe	NA	Prometom	Excluído ou NR

Continuação da Tabela 3

Substância	LMR (mgkg ⁻¹)	Substância	LMR (mgkg ⁻¹)
	Arroz		Arroz
Doramectina	NA	Prometrina	NA
Epoxiconazol	0,3	Pronamida	NA
Eprinomectina	NA	Propacloro	NA
EPTC	Excluído ou NR	Propanil	2,0
Espinetoram	NA	Propargito	NA
Espinosade	NA	Propazina	NA
Espirodiclofeno	NA	Propiconazol	0,1
Espiromesifeno	NA	Propizamida	NA
Espirotetramato	NA	Propoxur	NA
Esprocarbe	NA	Quinalfós	Excluído ou NR
Etiofencarbe	Excluído ou NR	Quinoxifem	NA
Etiofencarbe sulfona	NA	Quizalofope etílico	NA
Etiofencarbe sulfóxido	NA	Rotenona	NA
Etoprofós	NA	Sebutilazina	NA
Etidimuron	Excluído ou NR	Siduum	NA
Etiona	NA	Simazina	NA
Etiprole	0,005	Simetrina	NA
Etirimol	NA	Sulfentrazone	NA
Etobenzanida	NA	Tebuconazol	0,1
Etofenproxi	3,0	Tebufenozida	NA
Etofumesato	NA	Tebufenpirade	NA
Etoxazol	NA	Tebutiurom	NA
Etrinfós	Excluído ou NR	Teflubenzurom	0,1
Famoxadona	NA	Temefós	NA
Fenamidona	NA	Tepraloxidim	NA
Fenamifós	NA	Terbufós	NA
Fenarimol	NA	Terbumetom	NA
Fenazaquim	NA	Terbutrina	NA
Fenbuconazol	NA	Tetraconazol	1,0
Fenhexamida	NA	Tiabendazol	0,2
Fenmedifam	Excluído ou NR	Tiacloprido	NA
Fenobucarbe	NA	Tiametoxam	0,02
Fenoxicarbe	NA	Tiobencarbe	0,05
Fenpiroximato	NA	Tiodicarbe	0,1
Fenpropidina	NA	Tiofanato metílico	0,1
Fenpropimorfe	NA	Tiofanox	NA
Fentiona	NA	Tiofanox sulfona	NA
Fentiona sulfóxido	NA	Tiofanox sulfóxido	NA
Fentoato	NA	Tolclofós metílico	Excluído ou NR
Fenurom	NA	Tolilfluanida	NA
Flonicamida	NA	Triadimefom	NA
Fluazifope-P-butílico	NA	Triadimenol	NA
Flubendiamida	NA	Triazofós	NA
Flufenacete	NA	Triciclazol	0,03
Flufenoxurom	NA	Triclorfom	Excluído ou NR
Fluoxastrobina	NA	Tridemorfe	NA
Fluquinconazol	NA	Trifloxistrobina	0,2
Flusilazol	NA	Triflumizol	NA
Flusulfamida	NA	Triflumuro	NA
Flutiacete metílico	NA	Triflurosulfuron metílico	NA
Flutolanil	NA	Triforina	NA
Flutriafol	NA	Triticonazol	NA
Fluxaproxade	NA	Uniconazol	Excluído ou NR
Forclorfenurom	NA	Vamidotiona	Excluído ou NR
Fosalona	NA	Vamidotiona sulfona	NA
Fosfamidona	Excluído ou NR	Zoxamida	NA
Fosmete	NA	-	-

Fonte: (Do autor, 2017).

* Consulta realizada no site da ANVISA em: 26/10/2017.

NA: não autorizado para cultura; NR: produto não registrado no Brasil.

Os resultados obtidos na validação do método foram avaliados com base nos critérios de aceitação definidos pelos seguintes órgãos:

- *Codex Alimentarius*: um programa em conjunto da Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), cujo objetivo é estabelecer normas internacionais na área de alimentos, incluindo padrões, diretrizes e guias sobre Boas Práticas e de Avaliação de Segurança e Eficácia (CODEX, 2003; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016);
- *SANTE (European Commission Directorate-General For Health and Food Safety)*: um documento da União Europeia para o controle de qualidade analítico (SANTE, 2018).

4.1.1 Seletividade

Amostra de arroz orgânico proveniente da cidade do Rio de Janeiro, testada para avaliar a seletividade, mostrou-se livre de resíduos dos 305 agrotóxicos avaliados e também livre de qualquer interferente, podendo assim ser considerada como 'branco'.

4.1.2 Linearidade e faixa de trabalho

A curva analítica foi construída com cinco pontos (ponto 1: 0,002 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 2: 0,004 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 3: 0,008 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 4: 0,016 $\mu\text{g mL}^{-1}$; ponto 5: 0,032 $\mu\text{g mL}^{-1}$), exceto para as seguintes substâncias que foram realizadas com quatro pontos: **2,6-Diclorobenzamida** (ponto 1, 2, 4, 6), **Bifenazate** (ponto 1, 2, 3, 6), **Flubendiamida** (ponto 1, 2, 3, 5) e **Propiconazol** (ponto 1, 2, 3, 4), a fim de manter a regressão pelo método dos mínimos quadrados ordinários de acordo com os critérios descritos por Pimentel e Neto (1996).

Na tabela 4, estão listados os valores dos coeficientes de correlação (r) e determinação (R^2) encontrados, levando em consideração um valor de $r \geq 0,98$ e $R^2 \geq 0,95$ como aceitáveis nas análises de resíduos de agrotóxicos (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE E QUALIDADE EM SAÚDE, 2014).

Tabela 4 - Resultados da avaliação dos valores de r e R² na matriz arroz.

Substância	Avaliação da curva analítica		Substância	Avaliação da curva analítica	
	r	R ²		R	R ²
2,6-diclorobenzamida	0,9948	0,9896	Fosalona	0,9914	0,9829
3-OH-Carbofurano	0,9986	0,9972	Fosfamidona	0,9973	0,9945
Abamectina	0,9957	0,9915	Fosmete	0,9982	0,9965
Acefato	0,9986	0,9972	Foxim	0,9878	0,9758
Acetamiprido	0,9978	0,9956	Fuberidazol	0,9997	0,9994
Acibenzolar -s-metílico	0,9964	0,9928	Furalaxil	0,9985	0,9970
Alacloro	0,9981	0,9962	Furatiocarbe	0,9984	0,9969
Alanicarbe	0,9867	0,9736	Halofenozídeo	0,9959	0,9919
Aldicarbe	0,9974	0,9949	Heptenofós	0,9990	0,9981
Aldicarbe sulfona	0,9976	0,9952	Hexaconazol	0,9943	0,9887
Aldicarbe sulfóxido	0,9989	0,9977	Hexitiazoxi	0,9935	0,9871
Ametrina	0,9975	0,9951	Indoxacarbe	0,9983	0,9967
Amicarbazona	0,9984	0,9968	Imazalil	0,9981	0,9963
Aminocarbe	0,9981	0,9962	Imazapique	0,9964	0,9929
Atrazina	0,9970	0,9939	Imazaquim	0,9982	0,9964
Azaconazol	0,9980	0,9960	Imzasulfurom	0,9850	0,9702
Azadiractina	0,9908	0,9816	Imzetapir	0,9978	0,9955
Azametifós	0,9980	0,9959	Imibenconazol	0,9977	0,9955
Azinfós etílico	0,9955	0,9910	Imidacloprido	0,9997	0,9994
Azinfós metílico	0,9985	0,9970	Ioxinil	0,9849	0,9700
Azociclotina	0,0664	0,0044	Iprovalicarbe	0,9988	0,9975
Azoxistrobina	0,9988	0,9976	Isocarbamida	0,9967	0,9935
Benalaxil	0,9975	0,9950	Isocarbofós	0,9952	0,9904
Bendiocarbe	0,9987	0,9973	Isofenfós	0,9968	0,9936
Benfuracarbe	0,9622	0,9259	Isoprocarbe	0,9982	0,9964
Bentazona	-0,4299	0,1848	Isoprotiolana	0,9994	0,9988
Benzoato de emamectina	0,9969	0,9939	Isoproturom	0,9986	0,9973
Bifenazate	-0,7153	0,5116	Isoxaflutol	0,9936	0,9872
Bitertanol	0,9895	0,9792	Isoxationa	0,9964	0,9929
Boscalida	0,9986	0,9972	Ivermectina	0,9909	0,9818
Bromuconazol	0,9881	0,9763	Lactofem	0,9984	0,9967
Bupirimato	0,9979	0,9959	Linurom	0,9980	0,9961
Buprofenzina	0,9989	0,9979	Lufenurom	-0,8816	0,7772
Butacloro	0,9991	0,9983	Malationa	0,9935	0,9869
Butocarboxim	0,9972	0,9944	Mandipropamida	0,9978	0,9956
Butocarboxim sulfóxido	0,9985	0,9971	Mefanacete	0,9992	0,9983
Cadusafós	0,9981	0,9962	Mefosfolam	0,9983	0,9966
Carbaril	0,9982	0,9965	Mepanipirim	0,9979	0,9958
Carbendazim	0,9989	0,9977	Mepronil	0,9987	0,9975
Carbetamida	0,9975	0,9951	Mesotriona	0,9970	0,9941
Carbofurano	0,9986	0,9972	Metalaxil	0,9975	0,9950
Carbosulfano	0,9939	0,9878	Metalaxil-M	0,9984	0,9967
Carboxina	0,9979	0,9958	Metamidofós	0,9994	0,9988
Carbutilato	0,9980	0,9960	Metconazol	0,9986	0,9971
Carfentrazona etílica	0,9989	0,9978	Metfuroxam	0,9989	0,9979
Carpropamida	0,9965	0,9931	Metiocarbe	0,9986	0,9971
Cianazina	-0,5341	0,2852	Metiocarbe sulfona	0,9981	0,9962
Ciazofamida	0,9949	0,9899	Metiocarbe sulfóxido	0,9994	0,9988
Cicloxidine	0,9973	0,9946	Metidationa	0,9983	0,9966
Ciflufenamida	0,9926	0,9853	Metobromurom	0,9980	0,9960
Cihexatina	0,9912	0,9825	Metomil	0,9990	0,9979
Cimoxanil	0,9954	0,9908	Metopreno	0,9972	0,9945
Ciproconazol	0,9987	0,9974	Metoxifenosida	0,9990	0,9980
Ciprodinil	0,9978	0,9956	Metoxurom	0,9988	0,9976
Ciromazina	0,9939	0,9879	Metrafenona	0,9991	0,9982
Cletodim	0,9933	0,9867	Metribuzim	0,9966	0,9933
Clodimeforme	-	-	Metoprotrina	0,9968	0,9937
Clofentezina	0,9900	0,9800	Mevinfós	0,9965	0,9930
Clorantraniliprole	0,9972	0,9944	Miclobutanil	0,9981	0,9961

Continuação da Tabela 4

Substância	Avaliação da curva analítica		Substância	Avaliação da curva analítica	
	r	R ²		r	R ²
Clorbromurom	0,9981	0,9961	Molinato	0,9990	0,9980
Clorfenvinfós	0,9861	0,9724	Monalida	0,9990	0,9980
Clorfluazurom	0,9968	0,9936	Mocrotofós	0,9980	0,9959
Clorimuron etílico	0,9884	0,9769	Monolinurom	0,9978	0,9956
Cloroxurom	0,9939	0,9879	Moxidectina	0,9979	0,9959
Clorpirifós	0,9926	0,9853	Neburoom	0,9987	0,9975
Clorpirifós metílico	0,9919	0,9839	Nitenpiram	0,9975	0,9951
Clotianidina	0,9967	0,9935	Norflurazom	0,9995	0,9990
Coumafós	0,9961	0,9922	Novalurom	0,9700	0,9409
Cresoxim metílico	0,9991	0,9982	Nuarimol	0,9980	0,9959
Cumiluron	0,9947	0,9895	Ometoato	0,9979	0,9958
Daimuron	0,9984	0,9967	Oxadiargil	0,9728	0,9464
Dazomete	-	-	Oxadixil	0,9977	0,9955
Demeton-S-metílico	0,9985	0,9971	Oxamil	0,9973	0,9945
Desmedifam	0,9974	0,9949	Oxamil oxima	0,9985	0,9969
Diafentiurum	0,9992	0,9983	Oxicarboxina	0,9981	0,9963
Diazinona	0,9989	0,9979	Paclobutrazol	0,9862	0,9726
Diclofuanida	0,9992	0,9984	Pencicuroom	0,9973	0,9946
Diclorvós	0,9985	0,9971	Penconazol	0,9985	0,9969
Dicrotofós	0,9703	0,9414	Pendimetalina	0,9962	0,9923
Dietofencarbe	0,9990	0,9980	Picoxistrobina	0,9939	0,9878
Difenoconazol	0,9979	0,9959	Pimetrozina	0,9996	0,9992
Dilfubenzurom	0,9965	0,9930	Piperonil butóxido	0,9980	0,9960
Dimetenamida	0,9981	0,9963	Piraclostrobina	0,9997	0,9994
Dimetoato	0,9985	0,9970	Pirazofós	0,9972	0,9944
Dimetomorfe	0,9985	0,9970	Piridabem	0,9978	0,9955
Dimoxistrobina	0,9986	0,9972	Piridafentiona	0,9934	0,9868
Diniconazol	0,9975	0,9950	Pirifenoxi	0,9983	0,9967
Dinotefuram	0,9956	0,9912	Pirimetanil	0,9982	0,9964
Dioxacarbe	0,9970	0,9940	Pirimicarbe	0,9986	0,9973
Dissulfotom	0,9968	0,9937	Pirimicarbe desmetil	0,1600	0,0256
Diurum	0,9987	0,9974	Pirimifós etílico	0,9973	0,9947
DMSA	0,9900	0,9801	Pirimifós metílico	0,9982	0,9964
DMST	0,9974	0,9948	Piriproxifem	0,9952	0,9903
Dodemorfe	0,9982	0,9965	Procloraz	0,9974	0,9947
Doramectina	0,9977	0,9953	Profam	0,9952	0,9905
Epoxiconazol	0,9955	0,9910	Profenofós	0,9981	0,9962
Eprinomectina	0,9976	0,9953	Prometom	0,9974	0,9948
EPTC	0,9974	0,9948	Prometrina	0,9979	0,9958
Espinetoram	0,9978	0,9957	Pronamida	-0,2395	0,0574
Espinosade	0,9968	0,9936	Propacloro	0,6634	0,4402
Espirodiclofeno	0,9984	0,9967	Propanil	0,9914	0,9830
Espiromesifeno	0,9981	0,9962	Propargito	0,9986	0,9973
Espirotetramato	0,9963	0,9926	Propazina	0,9987	0,9975
Espiroxamina	0,9978	0,9956	Propiconazol	0,9932	0,9864
Esprocarbe	0,9989	0,9977	Propizamida	0,9979	0,9959
Etiofencarbe	0,9966	0,9933	Propoxur	0,9980	0,9961
Etiofencarbe sulfona	0,9956	0,9911	Proquinazida	0,9980	0,9970
Etiofencarbe sulfóxido	0,9336	0,8715	Quinalfós	0,9977	0,9954
Etoprofós	0,9991	0,9982	Sebutilazina	0,9982	0,9964
Etidimuron	0,9965	0,9930	Sidurom	0,9974	0,9947
Etiona	0,9891	0,9782	Simazina	0,9975	0,9951
Etiprole	0,9941	0,9883	Simetrina	0,9975	0,9950
Etrimol	0,9996	0,9991	Sulfentrazona	0,9923	0,9847
Etobenzanida	0,9919	0,9838	Tebuconazol	0,9975	0,9950
Etofeproxí	0,9982	0,9964	Tebufenozida	0,9943	0,9886
Etofumesato	0,9974	0,9947	Tebufenpirade	0,9984	0,9969
Etoxazol	0,9983	0,9965	Tebutiurum	0,9984	0,9968
Famoxadona	0,9973	0,9947	Temefós	0,9923	0,9847
Fenamidona	0,9982	0,9963	Tepraloxidim	0,9737	0,9482

Continuação da Tabela 4

Substância	Avaliação da curva analítica		Substância	Avaliação da curva analítica	
	r	R ²		r	R ²
Fenamifós	0,9981	0,9962	Terbufós	0,9934	0,9869
Fenarimol	0,9976	0,9952	Terbumetom	0,9969	0,9938
Fenazaquim	0,9988	0,9975	Terbutrina	0,9981	0,9961
Fenbuconazol	0,9975	0,9950	Tetraconazol	0,9977	0,9954
Fenhexamida	0,9987	0,9975	Tiabendazol	0,9998	0,9997
Fenmedifam	0,9978	0,9957	Tiacloprido	0,9977	0,9955
Fenobucarbe	0,9989	0,9979	Tiametoxam	0,9985	0,9969
Fenoxicarbe	0,9978	0,9956	Tiobencarbe	0,9991	0,9982
Fenpiroximato	0,9980	0,9961	Tiodicarbe	0,9979	0,9958
Fenpropidina	0,9971	0,9942	Tiofanato metílico	0,9987	0,9974
Fenpropimorfe	0,9962	0,9923	Tiofanox	0,9963	0,9926
Fentiona	0,9947	0,9894	Tiofanox sulfona	0,9985	0,9971
Fentiona sulfóxido	0,9980	0,9959	Tiofanox sulfóxido	0,9997	0,9994
Fentoato	0,9985	0,9970	Tolclofós metílico	0,9902	0,9805
Fenurom	0,9978	0,9955	Tolilfluorida	0,9944	0,9888
Quinoxifem	0,9974	0,9947	Triadimefom	0,9993	0,9987
Quizalofope etílico	0,9944	0,9889	Triadimenol	0,9964	0,9928
Rotenona	0,9968	0,9936	Triazofós	0,9993	0,9986
Flonicamida	0,9985	0,9970	Triciclazol	0,9980	0,9960
Fluazifope-P-butílico	0,9873	0,9747	Triclorfom	0,9972	0,9945
Flubendiamida	0,9922	0,9845	Tridemorfe	0,9973	0,9947
Flufenacete	0,9993	0,9986	Trifloxistrobina	0,9984	0,9969
Flufenoxurom	0,9969	0,9938	Triflumizol	0,9991	0,9981
Fluoxastrobina	0,9982	0,9964	Triflumurom	0,9938	0,9876
Fluquinconazol	0,9976	0,9952	Triflusulfuron metílico	0,9860	0,9722
Flusilazol	0,9973	0,9947	Triforina	0,9921	0,9842
Flusulfamida	0,8854	0,7839	Triticonazol	0,9973	0,9945
Flutiacete metílico	0,9895	0,9792	Uniconazol	0,9946	0,9891
Flutolanil	0,9987	0,9974	Vamidotiona	0,9968	0,9937
Flutriafol	0,9976	0,9953	Vamidotiona sulfona	-	-
Fluxapiroxade	0,9992	0,9985	Zoxamida	0,9980	0,9960
Forclorfenurum	0,9960	0,9920			

Fonte: (Do autor, 2017).

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não foram considerados na validação por não terem apresentado resposta ou esta ter sido insatisfatória, sendo considerado valores aceitáveis: $r \geq 0,98$ e $R^2 \geq 0,95$.

Todas as substâncias analisadas demonstraram um comportamento homocedástico, e quanto à significância, somente as substâncias **Azociclotina**, **Bentazona**, **Bifenazate**, **Cianazina**, **Pirimicarbe desmetil** e **Pronamida** mostraram-se não significativas.

Não apresentaram resposta os seguintes agrotóxicos: **Clodimeforme**, **Dazomete** e **Vamidotiona sulfona** (sendo este último não foi avaliado, pois a solução tinha acabado na época do estudo de validação do método).

Para os valores de r e R^2 , os agrotóxicos a seguir não atenderam aos critérios de aceitação e por isso não foram considerados na validação: **Azociclotina**, **Benfuracarbe**, **Bentazona**, **Bifenazate**, **Cianazina**, **Dicrotofós**, **Etiofencarbe sulfóxido**, **Flusulfamida**, **Lufenurom**, **Novalurom**, **Pirimicarbe desmetil**, **Pronamida**, **Propacloro** e **Tepaloxidim**.

Levando em consideração todos os critérios da curva analítica, foram consideradas satisfatórias na avaliação da significância da regressão 289 substâncias.

4.1.3 Limite de detecção (ld) e limite de quantificação (lq)

Para estabelecer o LQ, foi considerado o menor nível de fortificação com precisão e exatidão satisfatórios.

A tabela 5 apresenta os valores de razão sinal/ruído e dos LD e LQ calculados.

Tabela 5 - Razão sinal/ruído e valores de LD e LQ calculados para a matriz arroz.

Substância	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído	Substância	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído
2,6-diclorobenzamida	0,002	0,006	231,61	Fuberidazol	0,002	0,007	1514,53
3-OH-Carbofurano	0,003	0,008	398,95	Furalaxil	0,003	0,008	678,73
Abamectina	0,003	0,009	119,20	Furatiocarbe	0,003	0,008	958,17
Acefato	0,002	0,007	36,35	Halofenozídeo	0,003	0,008	2983,43
Acetamiprido	0,003	0,008	183,16	Heptenofós	0,003	0,008	6755,96
Acibenzolar -s-metilico	0,002	0,007	783,61	Hexaconazol	0,003	0,008	26,46
Alacloro	0,003	0,008	886,99	Hexitiazoxi	0,003	0,008	6023,26
Alanicarbe	0,003	0,010	302,89	Indoxacarbe	0,003	0,008	97,84
Aldicarbe	0,003	0,008	431,75	Imazalil	0,003	0,008	130,92
Aldicarbe sulfona	0,003	0,008	436,75	Imazapique	0,001	0,004	40,91
Aldicarbe sulfóxido	0,002	0,007	34,26	Imazaquim	0,002	0,005	63,25
Ametrina	0,003	0,008	614,52	Imzasulfurom	0,002	0,006	174,99
Amicarbazona	0,003	0,008	287,65	Imzetapir	0,002	0,005	92,78
Aminocarbe	0,003	0,008	681,70	Imibenconazol	0,003	0,008	748,50
Atrazina	0,003	0,009	6047,53	Imidacloprido	0,003	0,008	183,52
Azaconazol	0,003	0,008	180,79	Ioxinil	0,001	0,004	Não Avaliado
Azadiractina	0,003	0,009	5,08	Iprovalicarbe	0,002	0,007	49,74
Azametifós	0,003	0,008	261,05	Isocarbamida	0,003	0,008	139,83
Azinfós etílico	0,002	0,006	403,49	Isocarbofós	0,003	0,010	14,51
Azinfós metílico	0,003	0,008	327,26	Isofenfós	0,003	0,008	169,39
Azoxistrobina	0,002	0,007	16765,52	Isoprocarbe	0,003	0,008	217,02
Benalaxil	0,003	0,008	2121,37	Isoprotiolana	0,002	0,006	46,38
Bendiocarbe	0,003	0,008	582,47	Isoproturom	0,003	0,008	11920,70
Benfuracarbe	0,003	0,008	34,75	Isoxaflutol	0,002	0,007	28,09
Benzoato de emamectina	0,003	0,008	84,65	Isoxationa	0,003	0,008	390,62
Bitertanol	0,003	0,009	15,82	Ivermectina	0,002	0,007	36,70
Boscalida	0,003	0,008	1993,09	Lactofem	0,003	0,008	248,78
Bromuconazol	0,003	0,008	603,62	Linurom	0,003	0,008	3389,81
Bupirimato	0,002	0,007	1886,47	Lufenurom	0,039	0,116	121,07
Buprofenzina	0,002	0,007	941,62	Malationa	0,003	0,008	34,28
Butacloro	0,003	0,008	19,86	Mandipropamida	0,002	0,007	35,21
Butocarboxim	0,003	0,009	39,98	Mefanacete	0,002	0,007	93,00
Butocarboxim sulfóxido	0,002	0,005	31,31	Mefosfolam	0,003	0,008	847,90
Cadusafós	0,002	0,007	68,36	Mepanipirim	0,002	0,007	2787,13
Carbaril	0,003	0,008	627,08	Mepronil	0,002	0,007	797,39

Continuação da Tabela 5

Substância	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído	Substância	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído
Carbendazim	0,003	0,008	84,57	Mesotriona	0,002	0,006	338,29
Carbetamida	0,003	0,008	288,60	Metalaxil	0,003	0,008	37926,41
Carbofurano	0,003	0,008	624,01	Metalaxil-M	0,003	0,008	41332,15
Carbosulfano	0,001	0,002	26,15	Metamidofós	0,002	0,007	25,47
Carboxina	0,003	0,009	613,34	Metconazol	0,003	0,008	122,00
Carbutilato	0,003	0,008	108,27	Metfuroxam	0,003	0,008	13850,07
Carfentrazona etílica	0,002	0,007	490,06	Metiocarbe	0,003	0,008	88,17
Carpropamida	0,003	0,008	843,79	Metiocarbe sulfona	0,003	0,008	122,04
Ciazofamida	0,003	0,009	4870,38	Metiocarbe sulfóxido	0,002	0,007	658,02
Cicloxidina	0,003	0,008	117,64	Metidationa	0,003	0,008	15190,88
Ciflufenamida	0,003	0,008	54,00	Metobromurom	0,003	0,008	209,92
Cihexatina	0,002	0,006	598,16	Metomil	0,004	0,011	91,25
Cimoxanil	0,003	0,008	477,41	Metopreno	0,003	0,009	32,27
Ciproconazol	0,003	0,008	1564,38	Metoxifenosida	0,002	0,007	103,15
Ciprodinil	0,003	0,008	4622,12	Metoxurom	0,003	0,008	1778,92
Ciromazina	0,001	0,003	12,55	Metrafenona	0,003	0,008	236,30
Cletodim	0,003	0,008	34,23	Metribuzim	0,003	0,009	35,92
Clofentezina	0,003	0,010	296,25	Metoprotrina	0,003	0,009	320,30
Clomazona	0,023	0,068	22,92	Metsulfurom metílico	0,003	0,008	623,60
Clorantranilprole	0,002	0,007	1293,80	Mevinfós	0,003	0,009	153,05
Clorbromurom	0,002	0,007	1847,82	Miclobutanil	0,003	0,008	12,17
Clorfenvinfós	0,003	0,008	782,56	Monalida	0,002	0,007	39,50
Clorimuron etílico	0,003	0,010	124,67	Mocrotofós	0,002	0,007	123,23
Cloroxurom	0,003	0,008	888,12	Monolinurom	0,003	0,008	1555,17
Clorpirifós	0,003	0,008	1522,35	Moxidectina	0,003	0,009	895,42
Clorpirifós metílico	0,003	0,009	10,46	Neburom	0,003	0,008	842,56
Clotianidina	0,002	0,007	106,24	Nitenpiram	0,002	0,007	547,37
Coumafós	0,003	0,010	278,74	Norflurazom	0,003	0,008	2969,25
Cresoxim metílico	0,003	0,008	438,44	Novalurom	0,003	0,010	28,36
Cumiluron	0,003	0,008	74,34	Nuarimol	0,002	0,007	590,68
Daimuron	0,003	0,008	2775,45	Ometoato	0,002	0,007	108,09
Demeton-S-metílico	0,003	0,008	145,42	Oxadiargil	0,004	0,013	248,28
Desmedifam	0,003	0,008	748,76	Oxadixil	0,003	0,008	111,30
Diafentiurom	0,003	0,008	175,33	Oxamil	0,003	0,008	3083,23
Diazinona	0,003	0,008	2664,10	Oxamil oxima	0,002	0,007	18,16
Diclofuanida	0,000	0,000	42,56	Oxicarboxina	0,003	0,008	500,55
Diclorvós	0,003	0,008	235,06	Paclobutrazol	0,003	0,008	3263,58
Dicrotofós	0,002	0,006	203,12	Pencicurom	0,002	0,007	347,60
Dietofencarbe	0,002	0,007	7515,66	Penconazol	0,003	0,008	624,70
Difenoconazol	0,003	0,008	177,57	Pendimetalina	0,003	0,008	144,72
Dilfubenzurom	0,003	0,009	1268,56	Picoxistrobina	0,003	0,008	6864,02
Dimetenamida	0,003	0,008	440,13	Pimetrozina	0,002	0,006	28,07
Dimetoato	0,003	0,008	1433,87	Piperonil butóxido	0,003	0,008	788,45
Dimetomorfe	0,002	0,007	801,84	Piraclostrobina	0,002	0,007	476,81
Dimoxistrobina	0,003	0,008	2344,37	Pirazofós	0,003	0,008	94,31
Diniconazol	0,003	0,009	24,82	Piridabem	0,003	0,008	1010,43
Dinotefuram	0,002	0,005	15,54	Piridafentiona	0,002	0,007	412,38
Dioxacarbe	0,003	0,009	1126,71	Pirifenoxi	0,002	0,007	11852,33
Dissulfotom	0,003	0,008	77,67	Pirimetanil	0,003	0,008	241,82
Diurom	0,000	0,001	Não Avaliado	Pirimicarbe	0,003	0,008	310,38
DMSA	0,027	0,081	62,87	Pirimifós etílico	0,003	0,008	759,07
DMST	0,004	0,011	224,82	Pirimifós metílico	0,003	0,008	3283,86
Dodemorfe	0,003	0,008	18022,69	Piriproximem	0,003	0,008	842,31
Doramectina	0,002	0,007	125,38	Procloraz	0,003	0,008	490,54
Epoxiconazol	0,002	0,006	1182,50	Profam	0,003	0,010	15,06
Eprinomectina	0,003	0,008	37,82	Profenofós	0,003	0,008	6005,87
EPTC	0,003	0,009	860,05	Prometom	0,003	0,009	167,40

Continuação da Tabela 5

Substância	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído	Substância	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído
Espinetoram	0,003	0,009	404,83	Prometrina	0,003	0,008	270,69
Espinosade	0,003	0,008	464,75	Propanil	0,002	0,007	582,64
Espirodiclofeno	0,003	0,008	3334,68	Propargito	0,002	0,007	415,85
Espiromesifeno	0,003	0,008	14669,73	Propazina	0,003	0,008	7252,04
Espirotetramato	0,002	0,007	257,78	Propiconazol	0,002	0,006	259,61
Espiroxamina	0,002	0,007	14060,53	Propizamida	0,002	0,007	23,32
Esprocarbe	0,003	0,008	1755,59	Propoxur	0,003	0,008	1129,35
Etiofencarbe	0,003	0,008	190,12	Proquinazida	0,002	0,007	6117,56
Etiofencarbe sulfona	0,003	0,009	4,27	Quinalfós	0,003	0,008	3610,70
Etiofencarbe sulfóxido	0,002	0,006	404,11	Quinoxifem	0,003	0,008	6128,23
Etoprofós	0,003	0,008	3317,04	Quizalofope etílico	0,003	0,008	287,44
Etidimuron	0,003	0,009	112,75	Rotenona	0,003	0,008	1291,28
Etiona	0,002	0,007	801,14	Sebutilazina	0,003	0,008	14701,6
Etiprole	0,002	0,007	681,02	Sidurom	0,002	0,007	2945,13
Etirimol	0,002	0,007	417,87	Simazina	0,003	0,008	1897,43
Etobenzanida	0,002	0,005	78,10	Simetrina	0,003	0,008	659,85
Etofenproxi	0,003	0,008	150,47	Sulfentrazona	0,002	0,005	171,28
Etofumesato	0,003	0,008	2900,00	Tebuconazol	0,002	0,007	519,89
Etoxazol	0,003	0,008	1063,92	Tebufenozida	0,002	0,006	3420,36
Etrinfós	0,003	0,008	1031,49	Tebufenpirade	0,002	0,007	223,89
Famoxadona	0,002	0,007	24,87	Tebutiurum	0,003	0,008	758,55
Fenamidona	0,003	0,008	3081,06	Teflubenzurom	0,002	0,006	12,45
Fenamifós	0,002	0,007	11111,95	Temefós	0,002	0,005	873,41
Fenarimol	0,003	0,008	69,79	Tepraloxidim	0,002	0,007	59,22
Fenazaquim	0,003	0,008	355,63	Terbufós	0,003	0,008	110,42
Fenbuconazol	0,003	0,008	2134,36	Terbumetom	0,003	0,009	387,47
Fenhexamida	0,002	0,007	933,52	Terbutrina	0,003	0,008	25388,99
Fenmedifam	0,003	0,008	2136,47	Tetraconazol	0,003	0,008	1799,41
Fenobucarbe	0,003	0,008	20808,32	Tiabendazol	0,002	0,007	77,37
Fenoxicarbe	0,003	0,008	994,38	Tiacloprido	0,003	0,008	185,11
Fenpiroximato	0,003	0,008	1970,66	Tiametoxam	0,003	0,008	564,88
Fenpropidina	0,003	0,008	12479,79	Tiobencarbe	0,002	0,007	336,99
Fenpropimorfe	0,003	0,008	495,81	Tiodicarbe	0,001	0,002	39,29
Fentiona	0,003	0,008	237,52	Tiofanato metílico	0,002	0,007	197,87
Fentiona sulfóxido	0,003	0,008	4542,83	Tiofanox	0,002	0,007	981,94
Fentoato	0,003	0,008	1134,21	Tiofanox sulfona	0,000	0,001	15,41
Fenurom	0,003	0,008	1330,73	Tiofanox sulfóxido	0,002	0,006	137,74
Fonicamida	0,003	0,008	314,18	Tolclofós metílico	0,002	0,007	23,12
Fluazifope-P-butílico	0,002	0,007	1007,08	Tolilfluanaida	0,001	0,002	24,68
Flubendiamida	0,002	0,007	16,97	Triadimefom	0,002	0,007	2166,12
Flufenacete	0,002	0,007	4969,96	Triadimenol	0,003	0,008	153,26
Flufenoxurom	0,003	0,008	91,46	Triazofós	0,002	0,007	151,29
Fluoxastrobina	0,003	0,008	522,75	Triciclazol	0,003	0,008	76,47
Fluquinconazol	0,003	0,008	851,15	Triclorfom	0,003	0,008	172,87
Flusilazol	0,002	0,007	2804,84	Tridemorfe	0,003	0,008	1311,84
Flusulfamida	0,003	0,008	65,34	Trifloxistrobina	0,003	0,008	1792,08
Flutiacete metílico	0,001	0,004	27,07	Triflumizol	0,003	0,008	949,04
Flutolanil	0,003	0,008	81,23	Triflumurom	0,003	0,009	19,73
Flutriafol	0,003	0,008	2143,79	Triflulsulfuron metílico	0,003	0,009	2822,03
Fluxaproxade	0,002	0,007	13,73	Triforina	0,003	0,008	74,64
Forclorfenuron	0,003	0,008	55,28	Triticonazol	0,003	0,008	2267,32
Fosalona	0,002	0,007	150,55	Uniconazol	0,003	0,008	281,91
Fosfamidona	0,003	0,008	3129,42	Vamidotiona	0,003	0,008	870,68
Fosmete	0,003	0,008	348,16	Zoxamida	0,003	0,008	986,08
Foxim	0,003	0,008	730,53				

Fonte: (Do autor, 2017).

As substâncias **Azadiractina, Diurom, Etofencarbe sulfona e Ioxinil**, não apresentaram uma razão sinal/ruído maior que 10.

Um total de 285 substâncias apresentaram o LQ de acordo com o critério avaliado pelo método validado.

4.1.4 Exatidão (taxa de recuperação) e precisão (repetibilidade)

As amostras foram fortificadas em três níveis, sendo estes diluídos na proporção 1:1 (v/v) com o extrato orgânico, sendo as respectivas concentrações não diluída e diluída as seguintes:

- Nível 1: 0,0060 $\mu\text{g mL}^{-1}$ – 0,00323 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (0,0067 mg kg^{-1});
- Nível 2: 0,0125 $\mu\text{g mL}^{-1}$ – 0,00625 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (0,0133 mg kg^{-1});
- Nível 3: 0,0235 $\mu\text{g mL}^{-1}$ – 0,01176 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (0,0266 mg kg^{-1}).

Cada um dos níveis foi injetado quatro vezes.

Os resultados de exatidão (taxas de recuperação) e precisão (coeficientes de variação), nos três níveis de fortificação estudados, estão apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Resultados da fortificação da matriz arroz – exatidão - recuperação.

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3	
	Conc. (mg kg^{-1})	Rec. (%)	Conc. (mg kg^{-1})	Rec. (%)	Conc. (mg kg^{-1})	Rec. (%)
2,6-diclorobenzamida	0,0059	86	0,0187	141	0,0329	131
3-OH-Carbofurano	0,0079	115	0,0135	101	0,0233	93
Abamectina	0,0086	125	0,0148	112	0,0247	98
Acefato	0,0074	108	0,0134	100	0,0224	89
Acetamiprido	0,0083	120	0,0142	107	0,0243	97
Acibenzolar-s-metílico	0,0073	106	0,0139	104	0,0266	106
Alacloro	0,0078	114	0,0126	95	0,0214	85
Alanicarbe	0,0101	147	0,0135	101	0,0240	96
Aldicarbe	0,0077	111	0,0126	94	0,0234	93
Aldicarbe sulfona	0,0082	119	0,0370	106	0,0228	91
Aldicarbe sulfóxido	0,0073	105	0,0129	98	0,0227	90
Ametrina	0,0081	117	0,0139	104	0,0240	96
Amicarbazona	0,0079	114	0,0141	106	0,0252	100
Aminocarbe	0,0081	117	0,0141	106	0,0230	92
Atrazina	0,0086	125	0,0154	116	0,0250	100
Azaconazol	0,0078	113	0,0136	102	0,0237	95
Azadiractina	0,0092	133	0,0134	100	0,0236	94
Azametifós	0,0080	117	0,0135	102	0,0247	98
Azinfós etílico	0,0063	91	0,0113	85	0,0250	100
Azinfós metílico	0,0077	112	0,0134	101	0,0253	101
Azoxistrobina	0,0073	106	0,0129	97	0,0260	104
Benalaxil	0,0082	119	0,0143	107	0,0298	119
Bendiocarbe	0,0083	120	0,0148	111	0,0255	102
Benfuracarbe	0,0076	110	0,0131	98	0,0183	73

Continuação da Tabela 6

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)
Benzoato de emamectina	0,0080	116	0,0132	99	0,0279	111
Bitertanol	0,0095	138	0,0146	110	0,0265	106
Boscalida	0,0080	117	0,0133	100	0,0239	95
Bromuconazol	0,0083	120	0,0122	92	0,0227	91
Bupirimato	0,0073	107	0,0114	85	0,0221	88
Buprofezina	0,0073	106	0,0133	100	0,0257	103
Butacloro	0,0080	116	0,0141	106	0,0263	105
Butocarboxim	0,0088	127	0,0147	110	0,0228	91
Butocarboxim sulfóxido	0,0054	79	0,0095	71	0,0249	99
Cadusafós	0,0075	108	0,0137	103	0,0192	77
Carbaril	0,0076	111	0,0136	102	0,0257	103
Carbendazim	0,0079	115	0,0139	104	0,0235	83
Carbetamida	0,0079	115	0,0138	104	0,0253	101
Carbofurano	0,0084	122	0,0152	114	0,0271	108
Carbosulfano	0,0022	32	0,0046	35	0,0079	32
Carboxina	0,0086	124	0,0150	113	0,0249	99
Carbutilato	0,0084	122	0,0152	114	0,0248	99
Carfentrazona etílica	0,0074	107	0,0134	100	0,0222	88
Carpropamida	0,0078	113	0,0129	97	0,0238	95
Ciazofamida	0,0086	124	0,0132	99	0,0237	94
Cicloxidine	0,0079	115	0,0135	101	0,0244	97
Ciflufenamida	0,0078	114	0,0134	100	0,0316	126
Cihexatina	0,0058	85	0,0072	54	0,0113	45
Cimoxanil	0,0085	123	0,0145	109	0,0248	99
Ciproconazol	0,0078	113	0,0138	103	0,0231	92
Ciprodinil	0,0079	115	0,0127	95	0,0215	86
Ciromazina	0,0034	50	0,0078	59	0,0160	64
Cletodim	0,0075	109	0,0141	106	0,0237	95
Clomazona	0,0677	786	0,1091	573	0,1109	221
Clorantraniliprole	0,0074	108	0,0135	101	0,0241	96
Clorbromurom	0,0071	103	0,0124	93	0,0250	100
Clorfenvinfós	0,0077	112	0,0140	105	0,0306	100
Clorfluazurom	0,0081	118	0,0135	101	0,0266	106
Clorimuron etílico	0,0100	144	0,0130	98	0,0208	83
Cloroxurom	0,0076	110	0,0120	90	0,0218	87
Clorpirifós metílico	0,0089	130	0,0144	108	0,0234	93
Clotianidina	0,0074	108	0,0134	101	0,0245	98
Coumafós	0,0096	140	0,0151	113	0,0254	101
Cresoxim metílico	0,0076	110	0,0123	92	0,0233	93
Cumiluro	0,0085	123	0,0129	97	0,0223	89
Daimurom	0,0077	111	0,0132	99	0,0225	90
Demeton-S-metílico	0,0076	110	0,0140	105	0,0251	100
Desmedifam	0,0079	114	0,0138	103	0,0262	105
Diafentiurom	0,0080	116	0,0137	103	0,0262	105
Diazinona	0,0078	113	0,0138	104	0,0247	99
Diclofuanida	0,0004	6	0,0005	3	0,0007	3
Diclorvós	0,0081	117	0,0144	108	0,0242	96
Dietofencarbe	0,0074	108	0,0136	102	0,0251	100
Difenoconazol	0,0079	114	0,0133	100	0,0254	101
Diflubenzurom	0,0085	123	0,0138	104	0,0220	88
Dimetenamida	0,0078	113	0,0135	101	0,0251	100
Dimetoato	0,0082	119	0,0142	107	0,0241	96
Dimetomorfe	0,0070	101	0,0120	90	0,0231	92
Dimoxistrobina	0,0076	110	0,0127	95	0,0243	97
Diniconazol	0,0088	127	0,0150	113	0,0251	100
Dinotefuram	0,0053	76	0,0115	87	0,0115	111
Dioxacarbe	0,0087	127	0,0154	116	0,0237	95
Dissulfotom	0,0081	118	0,0143	107	0,0251	100
DMSA	0,0806	1170	0,1448	1086	0,2788	1111
DMST	0,0111	162	0,0190	142	0,0331	132

Continuação da Tabela 6

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)
Dodemorfe	0,0079	115	0,0137	103	0,0247	98
Doramectina	0,0072	104	0,0137	103	0,0240	96
Epoxiconazol	0,0057	82	0,0106	79	0,0219	87
Eprinomectina	0,0085	123	0,0143	107	0,0261	104
EPTC	0,0085	124	0,0141	106	0,0197	79
Espineteram	0,0090	130	0,0152	114	0,0218	87
Espinosade	0,0082	118	0,0136	102	0,0148	102
Espirodiclofeno	0,0077	112	0,0132	99	0,0216	86
Espiromesifeno	0,0076	110	0,0133	100	0,0252	100
Espirotetramato	0,0068	98	0,0106	80	0,0205	82
Espiroxamina	0,0074	107	0,0131	98	0,0248	99
Esprocarbe	0,0078	113	0,0136	102	0,0254	101
Etiofencarbe	0,0081	117	0,0143	107	0,0235	94
Etiofencarbe sulfona	0,0091	132	0,015	112	0,0253	101
Etoprofós	0,0082	118	0,0137	102	0,0185	74
Etidimurum	0,0086	125	0,0149	103	0,0245	98
Etiona	0,0073	106	0,0143	107	0,0285	114
Etiprole	0,0066	96	0,0129	96	0,0288	115
Etirimol	0,0073	107	0,0133	100	0,0232	92
Etobenzanida	0,0052	75	0,0148	111	0,0267	107
Etofenproxi	0,0077	112	0,0139	104	0,0291	116
Etofumesato	0,0082	119	0,0142	107	0,0223	89
Etoxazol	0,0085	123	0,0155	116	0,0258	103
Etrinfós	0,0079	114	0,0138	103	0,0225	90
Famoxadona	0,0074	107	0,0127	95	0,0298	119
Fenamidona	0,0079	115	0,0133	100	0,0234	93
Fenamifós	0,0075	109	0,0120	90	0,0207	82
Fenarimol	0,0076	111	0,0138	104	0,0254	101
Fenzaquim	0,0077	111	0,0147	110	0,0260	104
Fenbuconazol	0,0080	116	0,0130	98	0,0235	94
Fenhexamida	0,0070	101	0,0121	90	0,0230	92
Fenmedifam	0,0078	114	0,0143	107	0,0226	90
Fenobucarbe	0,0078	113	0,0139	104	0,0257	102
Fenoxicarbe	0,0078	113	0,0131	98	0,0217	86
Fenpropidina	0,0080	117	0,0138	103	0,0246	98
Fenpropimorfe	0,0084	122	0,0139	104	0,0250	100
Fentiona	0,0079	114	0,0138	103	0,0261	104
Fentiona sulfóxido	0,0080	116	0,0137	103	0,0254	101
Fentoato	0,0077	112	0,0129	97	0,0231	92
Fenurom	0,0081	117	0,0141	106	0,0238	95
Fonicamida	0,0076	110	0,0137	103	0,0262	104
Fluazifope-p-butílico	0,0072	105	0,0138	103	0,0263	105
Flubendiamida	0,0067	98	0,0119	90	0,0218	87
Flufenacete	0,0069	100	0,0116	87	0,0214	85
Flufenoxurom	0,0085	123	0,0150	113	0,0232	92
Fluoxastrobina	0,0076	110	0,0117	88	0,0215	86
Fluquinconazol	0,0080	116	0,0133	100	0,0246	98
Flusilazol	0,0074	108	0,0128	96	0,0213	85
Flutiacete metílico	0,0043	63	0,0115	86	0,0248	99
Flutolanil	0,0076	110	0,0134	100	0,0239	95
Flutriafol	0,0081	118	0,0148	111	0,0254	101
Fluxaproxade	0,0072	104	0,0128	96	0,0207	82
Forclorfenurum	0,0082	118	0,0147	110	0,0233	93
Fosalona	0,0075	108	0,0139	104	0,0272	108
Fosfamidona	0,0080	116	0,0141	106	0,0242	97
Fosmete	0,0080	116	0,0137	103	0,0248	99
Foxim	0,0083	120	0,0152	114	0,0236	94
Fuberidazol	0,0075	109	0,0143	107	0,0227	90
Furalaxil	0,0080	117	0,0142	107	0,0241	96
Furatiocarbe	0,0077	111	0,0131	98	0,0245	98

Continuação da Tabela 6

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)
Halofenosídeo	0,0080	116	0,0138	103	0,0265	106
Heptenofós	0,0078	113	0,0139	105	0,0250	100
Hexaconazol	0,0082	119	0,0147	110	0,0263	105
Hexitiazox	0,0085	123	0,0145	109	0,0237	95
Indoxacarbe	0,0076	110	0,0132	99	0,0241	96
Imazalil	0,0076	111	0,0134	100	0,0235	94
Imazapique	0,0044	64	0,0075	56	0,0140	56
Imazaquim	0,0053	77	0,0100	75	0,0177	70
Imzasulfurom	0,0056	81	0,0112	84	0,0250	100
Imzetapir	0,0051	75	0,0091	68	0,0169	67
Imibenconazol	0,0082	119	0,0147	110	0,0262	104
Imidacloprido	0,0078	114	0,0144	108	0,0262	105
loxinil	0,0043	61	0,0026	19	0,0032	13
lprovalicarbe	0,0070	101	0,0120	90	0,0238	95
Isocarbamida	0,0085	123	0,0146	110	0,0243	97
Isocarbofós	0,0102	147	0,0164	123	0,0224	89
Isofenofós	0,0081	118	0,0143	107	0,0287	114
Isoprocarbe	0,0079	114	0,0140	105	0,0252	101
Isoprotiolona	0,0055	80	0,0144	108	0,0306	122
Isoproturom	0,0079	115	0,0138	104	0,0247	98
Isoxaflutol	0,0071	103	0,0131	99	0,0252	101
Isoxationa	0,0077	112	0,0129	97	0,0254	101
Ivermectina	0,0071	103	0,0124	93	0,0215	86
Lactofem	0,0085	123	0,0154	116	0,0240	96
Linurom	0,0076	110	0,0135	101	0,0248	99
Malationa	0,0080	116	0,0136	102	0,0244	97
Mandipropamida	0,0073	106	0,0126	94	0,0256	102
Mefenacete	0,0065	95	0,0117	88	0,0228	91
Mefosfolam	0,0077	111	0,0138	104	0,0263	105
Mepanipirim	0,0074	107	0,0122	92	0,0226	90
Mepronil	0,0073	106	0,0125	94	0,0243	97
Mesotriona	0,0060	87	0,0108	81	0,0176	70
Metalaxil	0,0081	117	0,0143	107	0,0256	102
Metalaxil-M	0,0080	116	0,0139	104	0,0251	100
Metconazol	0,0075	109	0,0148	111	0,0222	88
Metfuroxam	0,0075	109	0,0135	101	0,0230	92
Metiocarbe	0,0078	113	0,0140	105	0,0252	101
Metiocarbe sulfona	0,0079	115	0,0139	104	0,0250	100
Metiocarbe sulfóxido	0,0068	99	0,0138	103	0,0257	102
Metidationa	0,0078	113	0,0137	103	0,0251	100
Metobromurom	0,0080	115	0,0136	102	0,0265	106
Metomil	0,0115	167	0,0192	144	0,0313	125
Metoprene	0,0088	128	0,0161	120	0,0255	102
Metoxifenosida	0,0070	101	0,0121	91	0,0240	96
Metoxurom	0,0079	115	0,0140	105	0,0243	97
Metrafenona	0,0080	116	0,0140	105	0,0250	100
Metribuzim	0,0094	137	0,0150	112	0,0229	91
Metroprotrina	0,0088	128	0,0158	119	0,0222	89
Metsulfurom metílico	0,0080	116	0,0136	102	0,0227	91
Mevinfós	0,0087	126	0,0154	116	0,0229	91
Miclobutanil	0,0077	112	0,0132	99	0,0218	87
Molinato	0,0075	109	0,0125	94	0,0243	97
Monalida	0,0071	104	0,0117	88	0,0207	83
Monocrotofós	0,0065	95	0,0140	105	0,0250	100
Monolinurom	0,0080	116	0,0139	105	0,0254	101
Moxidectina	0,0086	125	0,0146	109	0,0260	104
Neburom	0,0076	111	0,0126	95	0,0202	88
Nitenpiram	0,0071	103	0,0122	92	0,0241	96
Norflurazom	0,0078	113	0,0143	108	0,0245	98
Nuarimol	0,0073	106	0,0133	100	0,0273	109

Continuação da Tabela 6

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)
Ometoato	0,0074	107	0,0134	100	0,0223	89
Oxadiargil	0,0127	184	0,0182	137	0,0220	88
Oxadixil	0,0079	114	0,0138	103	0,0250	100
Oxamil	0,0083	120	0,0141	105	0,0249	99
Oxamil oxima	0,0075	109	0,0136	102	0,0228	91
Oxicarboxina	0,0082	119	0,0140	105	0,0241	96
Paclobutrazol	0,0081	118	0,0131	98	0,0258	103
Pencicuum	0,0075	109	0,0154	116	0,0293	117
Penconazol	0,0079	115	0,0165	123	0,0259	103
Pendimetalina	0,0085	123	0,0156	117	0,0219	87
Picoxistrobina	0,0083	120	0,0147	110	0,0246	98
Pimetrozina	0,0065	94	0,0130	97	0,0253	101
Piperonil butóxido	0,0078	112	0,0134	101	0,0259	103
Piraclostrobina	0,0074	108	0,0130	97	0,0260	104
Pirazofós	0,0078	114	0,0139	104	0,0270	108
Piridabem	0,0077	112	0,0132	99	0,0263	105
Piridafentiona	0,0070	101	0,0125	94	0,0244	97
Pirifenox	0,0072	105	0,0125	94	0,0241	96
Pirimetanil	0,0080	116	0,0137	102	0,0259	103
Pirimicarbe	0,0079	115	0,0140	105	0,0245	98
Pirimifós etílico	0,0078	114	0,0138	103	0,0257	103
Pirimifós metílico	0,0075	109	0,0131	98	0,0249	99
Piriproxifem	0,0081	118	0,0138	103	0,0264	105
Procloraz	0,0080	116	0,0142	107	0,0246	98
Profam	0,0099	144	0,0167	126	0,0258	103
Profenofós	0,0081	117	0,0134	101	0,0246	98
Prometom	0,0090	131	0,0161	120	0,0217	87
Prometrina	0,0084	122	0,0145	109	0,0231	92
Propacloro	0,0080	116	0,0142	107	0,0246	98
Propanil	0,0072	104	0,0134	101	0,0228	91
Propargito	0,0075	109	0,0132	99	0,0255	102
Propazina	0,0080	116	0,0143	107	0,0226	90
Propiconazol	0,0055	80	0,0133	100	0,0231	92
Propizamida	0,0066	96	0,0132	99	0,0242	96
Proquinazida	0,0075	109	0,0131	98	0,0256	102
Quinalfós	0,0080	115	0,0130	98	0,0202	81
Quinoxifem	0,0084	122	0,0156	117	0,0259	103
Quizalofope etílico	0,0084	122	0,0145	108	0,0267	106
Rotenona	0,0084	123	0,0128	96	0,0207	83
Sebutilazina	0,0076	111	0,0137	103	0,0238	95
Sidurom	0,0075	109	0,0134	101	0,0251	100
Simazina	0,0081	117	0,0139	104	0,0251	100
Simetrina	0,0082	119	0,0142	106	0,0233	93
Sulfentrazona	0,0054	78	0,0116	87	0,0263	105
Tebuconazol	0,0074	108	0,0133	100	0,0255	102
Tebufenozida	0,0062	90	0,0114	86	0,0245	98
Tebufenpirade	0,0072	105	0,0129	97	0,0253	101
Tebutirom	0,0079	114	0,0138	104	0,0247	98
Teflubenzurom	0,0063	55	0,0069	46	0,0260	104
Temefós	0,0054	78	0,0140	105	0,0276	110
Terbufós	0,0078	113	0,0147	111	0,0248	99
Terbumetom	0,0086	125	0,0148	111	0,0235	94
Terbutrina	0,0085	123	0,0148	111	0,0238	95
Tetraconazol	0,0078	112	0,0121	91	0,0218	87
Tiabendazol	0,0071	103	0,0137	103	0,0245	98
Tiacloprido	0,0081	117	0,0140	105	0,0238	95
Tiametoxam	0,0076	110	0,0135	101	0,0242	97
Tiobencarbe	0,0068	99	0,0114	86	0,0261	104
Tiodicarbe	0,0020	30	0,0063	47	0,0133	53
Tiofanato metílico	0,0072	104	0,0116	87	0,0228	91

Continuação da Tabela 6

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Rec. (%)
Tiofanox	0,0074	107	0,0134	101	0,0259	103
Tiofanox sulfona	0,0007	11	0,0007	5	0,0007	3
Tiofanox sulfóxido	0,0063	91	0,0123	92	0,0270	108
Tolclofós metílico	0,0069	99	0,0142	107	0,0257	102
Tolifluanida	0,0022	32	0,0026	20	0,0034	14
Triadimefom	0,0071	103	0,0128	96	0,0221	88
Triadimenol	0,0085	123	0,0140	105	0,0274	109
Triazofós	0,0070	101	0,0121	91	0,0232	92
Triciclazol	0,0076	110	0,0131	98	0,0231	92
Triclorfom	0,0084	122	0,0139	104	0,0235	94
Tridemorfe	0,0082	119	0,0137	103	0,0249	99
Trifloxistrobina	0,0076	111	0,0135	101	0,0254	101
Triflumizol	0,0077	111	0,0135	102	0,0259	103
Triflumurom	0,0090	131	0,0154	115	0,0216	86
Triflusulfurom metílico	0,0094	136	0,0144	108	0,0245	98
Triforina	0,0079	115	0,0147	110	0,0263	105
Triticonazol	0,0075	109	0,0127	96	0,0230	92
Uniconazol	0,0080	116	0,0138	103	0,0229	91
Vamidotiona	0,0081	118	0,0140	105	0,0244	97
Zoxamida	0,0081	118	0,0135	102	0,0251	100

Fonte: (Do autor, 2017).

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não estão dentro da faixa de recuperação aceitável (70% a 120%) nos três níveis ou em algum dos níveis analisados.

Tabela 7 - Resultados da fortificação da matriz arroz – precisão – repetibilidade.

Substância	Precisão – Repetibilidade		
	Critério ≤ 20 %		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3
3-OH-Carbofurano	4	5	4
Acefato	4	1	4
Acetamiprido	1	2	2
Acibenzolar-s-metílico	12	14	14
Alacloro	5	3	2
Aldicarbe	14	6	8
Aldicarbe sulfona	4	3	4
Aldicarbe sulfóxido	3	2	4
Ametrina	2	2	3
Amicarbazona	3	1	4
Aminocarbe	3	3	5
Azaconazol	3	3	5
Azametifós	3	2	2
Azinfós etílico	22	14	10
Azinfós metílico	6	3	3
Azoxistrobina	4	3	4
Benalaxil	3	4	13
Bendiocarbe	4	1	3
Benfuracarbe	44	25	22
Benzoato de emamectina	8	7	4
Boscalida	10	15	11
Bromuconazol	11	12	10
Bupirimato	8	10	9
Buprofezina	3	2	4
Butacloro	5	3	6
Butocarboxim sulfóxido	9	6	9
Cadusafós	10	5	24
Carbaril	4	2	3
Carbendazim	11	2	4
Carbetamida	4	2	2
Carfentrazona etílica	6	7	6

Continuação da Tabela 7

Substância	Precisão – Repetibilidade		
	Critério $\leq 20\%$		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Carpropamida	4	4	3
Cicloxidine	8	6	4
Ciproconazol	8	4	4
Ciprodinil	7	3	3
Cletodim	20	12	14
Clorantraniliprole	6	5	2
Clorbromurom	8	7	6
Clorfenvinfós	17	12	8
Clorfluazurom	6	6	7
Cloroxurom	8	4	2
Clorpirifós	7	4	5
Clotianidina	5	7	5
Cresoxim metílico	10	8	3
Daimurom	3	4	4
Demeton-S-metílico	3	3	3
Desmedifam	2	3	3
Diafentiurom	9	5	3
Diazinona	4	2	1
Diclorvós	5	3	6
Dietofencarbe	5	3	4
Difenoconazol	8	6	4
Dimetenamida	3	1	2
Dimetoato	3	2	3
Dimetomorfe	5	3	5
Dimoxistrobina	4	3	2
Dinotefuram	29	23	8
Dissulfotom	10	7	8
Dodemorfe	3	3	2
Doramectina	11	6	8
Etofumesato	7	2	11
Etrinfós	3	5	5
Famoxadona	23	25	23
Fenamidona	3	5	9
Fenamifós	5	3	2
Fenarimol	5	7	6
Fenazaquim	4	4	7
Fenbuconazol	8	5	3
Fenhexamida	6	9	5
Fenmedifam	9	8	7
Fenobucarbe	3	2	2
Fenoxicarbe	3	4	6
Fenpiroximato	4	2	3
Fenpropidina	4	4	2
Fentiona	15	14	11
Fentiona sulfóxido	5	2	3
Fentoato	7	4	2
Fenurom	2	1	3
Flonicamida	14	8	4
Fluazifope-p-butílico	9	7	13
Flubendiamida	22	24	40
Flufenacete	6	3	3
Fluoxastrabina	6	3	4
Fluquinconazol	21	18	24
Flusilazol	20	10	11
Flusulfamida	28	59	28
Flutolanil	4	3	2
Flutriafol	8	3	4
Fluxaproxade	11	6	9
Forclorfeniurom	8	5	4
Fosalona	13	14	12

Continuação da Tabela 7

Substância	Precisão – Repetibilidade		
	Critério $\leq 20\%$		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Fosfamidona	4	3	4
Fosmete	4	3	4
Foxim	12	13	17
Fuberidazol	3	2	7
Furalaxil	3	2	4
Furatiocarbe	6	3	5
Halofenosídeo	12	8	11
Heptenofós	3	2	1
Hexaconazol	16	9	4
Indoxacarbe	4	6	5
Imazalil	4	4	5
Imazaquim	8	3	4
Imazosulfurom	24	19	10
Imibenconazol	15	9	10
Iprovalicarbe	5	4	5
Isofenofós	10	4	13
Isoprocabe	2	5	4
Isoproturom	2	1	2
Isoxaflutol	10	12	11
Isoxationa	15	19	2
Ivermectina	16	12	6
Linurom	6	4	4
Malationa	3	2	3
Mandipropamida	10	10	14
Mefenacete	11	7	5
Mefosfolam	3	2	2
Mepanipirim	7	3	3
Mepronil	5	2	5
Mesotriona	12	10	14
Metalaxil	2	2	2
Metalaxil M	3	2	2
Metamidofós	4	3	4
Metconazol	17	8	15
Metfuroxam	3	3	5
Metiocarbe	3	2	4
Metiocarbe sulfona	3	3	2
Metiocarbe sulfóxido	4	3	1
Metidationa	3	2	2
Metobromurom	4	3	5
Metoxifenosida	4	3	5
Metoxurom	2	2	4
Metrafenona	6	3	2
Metsulfurom metílico	3	3	6
Miclobutanil	9	4	3
Molinato	8	6	4
Monalida	7	3	3
Monocrotofós	7	4	7
Monolinurom	2	3	3
Neburom	6	3	4
Nitenpiram	5	6	4
Norflurazom	5	5	6
Nuarimol	16	10	13
Ometoato	3	2	4
Oxadixil	2	2	3
Oxamil	3	6	3
Oxamil oxima	5	3	8
Oxicarboxina	3	2	3
Paclobutrazol	5	11	5
Pencicurom	14	7	12
Picoxistrobina	7	10	4

Continuação da Tabela 7

Substância	Precisão – Repetibilidade		
	Critério $\leq 20\%$		
	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Pimetrozina	5	5	2
Piperonil butóxido	3	2	4
Piraclostrobina	2	11	4
Pirazofós	9	13	12
Piridabem	5	3	3
Piridafentiona	12	8	5
Pirifenox	5	2	4
Pirimetanil	5	2	7
Pirimicarbe	4	2	3
Pirimifós etílico	3	2	3
Pirimifós metílico	3	1	6
Piriproxifem	3	2	3
Procloraz	11	5	7
Profenofós	8	8	4
Propanil	11	8	6
Propargito	4	3	2
Propazina	3	3	12
Propiconazol	17	14	18
Propizamida	6	5	5
Propoxur	3	2	1
Proquinazida	6	4	3
Quinalfós	6	8	12
Sebutilazina	4	4	4
Sidurom	6	4	4
Simazina	4	2	2
Simetrina	4	1	5
Sulfentrazona	55	19	22
Tebuconazol	11	9	5
Tebufenosida	21	17	14
Tebufenpirade	5	3	4
Tebutiurum	2	2	1
Temefós	38	0	15
Tepraloxidim	13	16	12
Terbufós	6	12	8
Tetraconazol	9	9	3
Tiabendazol	5	2	4
Tiacloprido	2	1	2
Tiametoxam	3	3	3
Tiobencarbe	6	7	8
Tiofanato metílico	12	11	4
Tiofanox	8	5	5
Tiofanox sulfóxido	6	5	3
Tolclofós metílico	25	26	21
Triadimefom	4	4	5
Triazofós	7	2	3
Triciclazol	3	2	1
Tridemorfe	4	3	3
Trifloxistrobina	2	1	3
Triflumizol	4	1	2
Triforina	40	33	38
Triticonazol	8	7	5
Uniconazol	7	4	4
Vamidotiona	3	2	2
Zoxamida	10	7	4

Fonte: (Do autor, 2017).

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não foram validados por apresentarem CV > 20 % nos três níveis ou em algum dos níveis analisados.

Para os critérios estabelecidos de exatidão (70% a 120%), os resultados foram satisfatórios dentro dos limites permitidos e estabelecidos para 218 substâncias na matriz arroz. Levando em consideração os critérios estabelecidos para a precisão (CV \leq 20 %), os resultados foram satisfatórios para 204 substâncias.

Não atenderam aos critérios de aceitação para a recuperação, não sendo validados os seguintes agrotóxicos: **2,6-diclorobenzamida, Abamectina, Alanicarbe, Atrazina, Azadiractina, Bitertanol, Butocarboxim, Carbofurano, Carbosulfano, Carboxina, Carbutilato, Ciazofamida, Ciflufenamida, Cihexatina, Cimoxanil, Ciromazina, Clofentezina, Clomazona, Clorimuron etílico, Clorpirifós metílico, Coumafós, Cumiluro, Diclofuanida, Diflubenzurom, Diniconazol, Dioxacarbe, DMSA, DMST, Eprinomectina, EPTC, Espinetoram, Etiofencarbe sulfona, Etidimuro, Etoxazol, Fenpropimorfe, Flufenoxurom, Flutiacete metílico, Hexitiazox, Imazapique, Imazetapir, Ioxinil, Isocarbamida, Isocarbofós, Isoprotiolona, Lactofem, Metomil, Metoprene, Metribuzim, Metroprotrina, Mevinfós, Moxidectina, Oxadiargil, Penconazol, Pendimetalina, Profam, Prometom, Prometrina, Quinoxifem, Quizalofope etílico, Rotenona, Teflubenzurom, Terbumetom, Terbutrina, Tiodicarbe, Tiofanox sulfona, Tolifluanida, Triadimenol, Triclorfom, Triflumuro, Triflusulfuro metílico.**

As substâncias a seguir não obtiveram resultados satisfatórios, dentro dos limites permitidos e estabelecidos nos três ou em um dos níveis avaliados: **Azinfós etílico, Benfuracarbe, Cadusafós, Dinotefuram, Etiofencarbe sulfóxido, Etiprole, Etobenzanida, Famoxadona, Flubendiamida, Fluquinconazol, Flusulfamida, Imazosulfuro, Propacloro, Sulfentrazona, Tebufenosida, Teflubenzurom, Temefós, Tolclofós metílico e Triforina.**

Com os resultados obtidos, a metodologia foi considerada validada para **204 agrotóxicos na matriz arroz**, como listado no Quadro 1.

Quadro 1 – Substâncias validadas na matriz Arroz (204 agrotóxicos).

3-OH-Carbofurano	Cresoxim metílico	Fentiona	Mesotriona	Pirimicarbe
Abamectina	Daimuron	Fentiona sulfóxido	Metalaxil	Pirimifós etílico
Acefato	Demeton-S-metílico	Fentoato	Metalaxil-M	Pirimifós metílico
Acetamiprido	Desmedifam	Fenurom	Metamidofós	Piriproxifem
Acibenzolar -s-metílico	Diafentiurom	Flonicamida	Metconazol	Procloraz
Alacloro	Diazinona	Fluazifope-p-butílico	Metfuroxam	Profam
Alanicarbe	Diclorvós	Flufenacete	Metiocarbe	Profenofós
Aldicarbe	Dietofencarbe	Fluoxastrobina	Metiocarbe sulfona	Propanil
Aldicarbe sulfona	Difenoconazol	Flusilazol	Metiocarbe sulfóxido	Propargito
Aldicarbe sulfóxido	Dilfubenzurom	Flutolanil	Metidationa	Propazina
Ametrina	Dimetenamida	Flutriafol	Metobromurom	Propizamida
Amicarbazona	Dimetoato	Fluxapiroxade	Metoxifenosida	Propoxur
Aminocarbe	Dimetomorfe	Forclorfenurom	Metoxurom	Proquinazida
Azaconazol	Dimoxistrobina	Fosalona	Metrafenona	Quinalfós
Azametifós	Dissulfotom	Fosfamidona	Metsulfuron metílico	Sebutilazina
Azoxistrobina	Dodemorfe	Fosmete	Microbutanil	Sidurom
Benalaxil	Doramectina	Foxim	Molinato	Simazina
Bendiocarbe	Epoconazol	Fuberidazol	Monalida	Simetrina
Benzoato de emamectina	Espinosade	Furalaxil	Mocrotofós	Tebuconazol
Boscalida	Espirodiclofeno	Furatiocarbe	Monolinurom	Tebufenpirade
Bromuconazol	Espiromesifeno	Halofenozídeo	Neburom	Tebutiuro
Bupirimato	Espirotetramato	Heptenofós	Nitenpiram	Terbufós
Buprofezina	Espiroxamina	Hexaconazol	Norflurazom	Tetraconazol
Butacloro	Esprocarbe	Indoxacarbe	Nuarimol	Tiabendazol
Butocarboxim sulfóxido	Etiofencarbe	Imazalil	Ometoato	Tiacloprido
Carbaril	Etoprofós	Imazaquim	Oxadiargil	Tiametoxam
Carbendazim	Etiona	Imibenconazol	Oxadixil	Tiobencarbe
Carbetamida	Etirimol	Imidacloprido	Oxamil	Tiofanato metílico
Carfentrazona etílica	Etofenproxi	Isofenfós	Oxamil oxima	Tiofanox
Carpropamida	Etofumesato	Isoprocarbe	Oxicarboxina	Tiofanox sulfóxido
Cicloxidine	Etrinfós	Isoproturom	Paclobutrazol	Triadimefom
Ciproconazol	Fenamidona	Isoxaflutol	Pencicurom	Triazofós
Ciprodinil	Fenarimol	Isoxationa	Picoxistrobina	Triciclazol
Cletodim	Fenazaquim	Ivermectina	Pimetrozina	Tridemorfe
Clorantranilprole	Fenbuconazol	Linurom	Piperonil butóxido	Trifloxistrobina
Clorbromurom	Fenhexamida	Malationa	Piraclostrobina	Triflumizol
Clorfenvinfós	Fenmedifam	Mandipropamida	Pirazofós	Triticonazol
Clorfluazuron	Fenobucarbe	Mefanacete	Piridabem	Uniconazol
Cloroxuron	Fenoxicarbe	Mefosfolam	Piridafentiona	Vamidotiona
Clorpirifós	Fenpiroximato	Mepanipirim	Pirifenoxi	Zoxamida
Clotianidina	Fenpropidina	Mepronil	Pirimetanil	

Fonte: (Do autor, 2017).

4.2 Avaliação das amostras de arroz

Foram analisadas no ano de 2017 um total de 13 amostras de arroz, sendo estes de diferentes marcas, obtidos em diferentes regiões do Brasil, tanto de produção orgânica como da convencional, conforme a tabela 8.

De modo a fortalecer a eficiência e a qualidade do método validado foi possível a participação em um Ensaio de Proficiência (EP), na matriz arroz. Um EP é estudo interlaboratorial utilizado como avaliação externa a fim de demonstrar a confiabilidade dos resultados analíticos laboratoriais, além de servir para identificar falhas e possibilitar a tomada de ações corretivas ou preventivas, sendo um dos itens necessários para a acreditação de ensaios pela Norma NBR ISO/IEC 17025:2005 (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE E QUALIDADE EM SAÚDE, 2018). Foram recebidos três itens de EP, sendo dois fortificados com agrotóxicos e um contendo o branco da matriz.

Tabela 8 - Amostras de arroz analisadas após a validação do método.

Amostras e itens de EP	Subgrupo	Classe	Tipo
*EP-1	-	-	-
*EP-2	-	-	-
*EP-branco	-	-	-
Orgânico 1	Integral Orgânico	Longo Fino	1
Orgânico 2	Polido	Curto	1
A1	Polido	Longo Fino	2
A2	Parboilizado Integral	Longo Fino	1
A3	Polido	Agulhinha	1
A4	Parboilizado Integral	Longo Fino	1
A5	Polido	Longo Fino	1
A6	Parboilizado Integral	Longo Fino	1
A7	Integral	Longo Fino	1
A8	Integral	Longo Fino	1

Fonte: (Do autor, 2017).

*EP 1 e 2 são os itens do EP de arroz e EP-branco é a matriz isenta dos agrotóxicos pesquisados.

Essas amostras e itens de EP foram analisadas por UPLC-MS/MS, a fim de se avaliar a existência de resíduos de agrotóxicos. Os critérios de tolerância estabelecidos pelo SANTE são: intensidade relativa da transição de íons até 30 %, tempo de retenção obtido nas amostras em relação ao tempo de retenção do MR. O critério de aceitação entre o tempo de retenção (t_R) do MR e da amostra foi de $\pm 0,1$ % (SANTE, 2018).

A tabela 9 apresenta os resultados das amostras analisadas.

Tabela 9 – Resultados encontrados na matriz arroz.

Amostras e itens de EP	Agrotóxicos encontrados	Resultado
*EP-1	Carbendazim, Metamidofós ² , Tebuconazol, Tiabendazol	-
*EP-2	Carbendazim, Metamidofós ² , Tebuconazol, Tiabendazol	-
*EP-branco	-	-
Orgânico 1	-	SATISFATÓRIO
Orgânico 2	-	SATISFATÓRIO
A1	Ciproconazol, Piperonil butóxido ³ , Pirimifos metílico, Tebuconazol, Triciclazol, Uniconazol ³	INSATISFATÓRIO
A2	Azoxistrobina, Clotianidina ¹ , Epixiconazol, Pirimifós metílico, Tebuconazol, Triciclazol	INSATISFATÓRIO
A3	Ciproconazol, Etiona ¹ , Etoprofós ¹ , Imidacloprido, Pirimifós metílico, Triazofos ¹ , Triciclazol, Uniconazol ³	INSATISFATÓRIO
A4	Azoxistrobina, Ciproconazol, Epixiconazol, Espinosade ¹ , Etrimol ¹ , Imidacloprido, Monalida ³ , Picoxistrobina, Piperonil butóxido ³ , Piraclostrobina, Pirimifos metílico, Tebuconazol, Tiametoxam, Triazofos ¹ , Triciclazol, Uniconazol ³	INSATISFATÓRIO
A5	Pirimifos metílico, Tebuconazol, Triciclazol	SATISFATÓRIO
A6	Azoxistrobina, Epixiconazol, Pirimifos metílico, Tebuconazol, Triciclazol	SATISFATÓRIO
A7	Azoxistrobina, Ciproconazol, Pirimifos metílico, Uniconazol ³	INSATISFATÓRIO
A8	Carbendazim, Imidacloprido, Pirimifos metílico, Tebuconazol, Triciclazol	SATISFATÓRIO

Fonte: (Do autor, 2017).

*EP 1 e 2 são os itens do EP - matriz arroz. ** Consulta realizada no site da ANVISA em: 14/12/2017;

¹ Agrotóxico não autorizado para a cultura; ² Monografia excluída; ³ Produto não registrado no Brasil.

Das amostras de arroz analisadas, 77 % apresentaram pelo menos um resíduo de agrotóxico.

Foram encontradas nos itens de EP, resíduos de quatro agrotóxicos: Carbendazim, Metamidofós, Tebuconazol e Tiabendazol em diferentes concentrações, conforme a tabela 10. Por se tratar de EP, não é feita a avaliação com o LMR a fim de considerar a amostra satisfatória ou insatisfatória.

Tabela 10 – Resultados encontrado nos itens de EP – matriz arroz.

Item de EP	LQ (mg kg ⁻¹)	Agrotóxicos encontrados	Conc. encontrada (mg kg ⁻¹)
EP-1	0,003	Carbendazim	0,087
	0,002	Metamidofós	0,025
	0,002	Tebuconazol	0,088
	0,002	Tiabendazol	0,053
EP-2	0,003	Carbendazim	0,083
	0,002	Metamidofós	0,022
	0,002	Tebuconazol	0,084
	0,002	Tiabendazol	0,049
EP-branco	-	-	-

Fonte: (Do autor, 2017).

* Consulta realizada no site da ANVISA em: 26/10/2017 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017).

Nos itens de EP, foram encontrados os resíduos de agrotóxicos de acordo com o estabelecido pelo provedor do ensaio, demonstrando a capacidade do método validado para a análise de amostras de arroz.

As amostras de arroz orgânico que foram avaliadas não apresentaram resíduos de agrotóxicos. As amostras convencionais: A5 (Polido), A6 (Parboilizado integral) e A8 (Integral) apresentaram até cinco resíduos de agrotóxicos dentro do LMR estabelecido pela ANVISA ou abaixo do LQ, podendo assim ser consideradas satisfatórias, conforme a tabela 11.

Tabela 11 – Resultados satisfatório das amostras.

Amostras	LQ	LMR * (mg kg ⁻¹)	Agrotóxicos encontrados	Conc. encontrada (mg kg ⁻¹)
Orgânico 1	-	-	-	-
Orgânico 2	-	-	-	-
A5	0,008	5,00	Pirimifos metílico	< LQ
	0,004	0,10	Tebuconazol	0,006
	0,005	0,03	Triciclazol	< LQ
A6	0,007	0,10	Azoxistrobina	< LQ
	0,006	0,30	Epixiconazol	< LQ
	0,008	5,00	Pirimifos metílico	< LQ
	0,007	0,10	Tebuconazol	0,025
	0,008	0,03	Triciclazol	0,013
A8	0,008	0,05	Carbendazim	< LQ
	0,008	0,05	Imidacloprido	< LQ
	0,008	5,00	Pirimifos metílico	< LQ
	0,007	0,10	Tebuconazol	0,009
	0,008	0,03	Triciclazol	< LQ

Fonte: (Do autor, 2017).

* Consulta realizada no site da ANVISA em: 26/10/2017 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017).

A tabela 12 mostra que as amostras insatisfatórias correspondem a 50 % do total, e esse resultado se deve principalmente à presença de resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura de arroz segundo consta na monografia da ANVISA, sendo elas: Clotianidina, Espinosade, Etona, Etirimol, Etoprofós e Triazofós e também a presença de agrotóxicos não registrados no Brasil, tais como: Monalida, Piperonil butóxido, e Uniconazol.

Tabela 12 – Resultados insatisfatório das amostras.

Amostras	LQ	LMR (mg kg ⁻¹)	Agrotóxicos encontrados	Conc. encontrada (mg kg ⁻¹)
A1	0,008	0,40	Ciproconazol	< LQ
	0,008	NA	Piperonil butóxido ²	< LQ
	0,008	5,00	Pirimifos metílico	0,013
	0,007	0,10	Tebuconazol	< LQ
	0,008	0,03	Triciclazol	< LQ
	0,008	NA	Uniconazol ²	< LQ
A2	0,007	0,10	Azoxistrobina	< LQ
	0,007	NA	Clotianidina ¹	< LQ
	0,006	0,30	Epixiconazol	< LQ
	0,008	5,00	Pirimifós metílico	< LQ
	0,100	0,10	Tebuconazol	< LQ
	0,030	0,03	Triciclazol	0,061
A3	0,008	0,40	Ciproconazol	< LQ
	0,007	NA	Etiona ¹	< LQ
	0,008	NA	Etoprofós ¹	< LQ
	0,008	0,05	Imidacloprido	< LQ
	0,008	5,00	Pirimifós metílico	< LQ
	0,007	NA	Triazofos ¹	0,036
	0,008	0,03	Triciclazol	< LQ
	0,008	NA	Uniconazol ²	< LQ
A4	0,007	0,10	Azoxistrobina	< LQ
	0,008	0,40	Ciproconazol	< LQ
	0,006	0,30	Epixiconazol	< LQ
	0,008	NA	Espinosade ¹	< LQ
	0,007	NA	Étirimol ¹	< LQ
	0,008	0,05	Imidacloprido	< LQ
	0,007	NA	Monalida ²	0,103
	0,008	0,07	Picoxistrobina	< LQ
	0,005	NA	Piperonil butóxido ²	< LQ
	0,008	0,02	Piraclostrobina	< LQ
	0,008	5,00	Pirimifos metílico	< LQ
	0,008	0,10	Tebuconazol	0,015
	0,008	0,02	Tiametoxam	< LQ
	0,008	NA	Triazofos ¹	< LQ
	0,008	0,03	Triciclazol	0,022
	0,008	NA	Uniconazol ²	< LQ
A7	0,007	0,1	Azoxistrobina	< LQ
	0,008	0,4	Ciproconazol	< LQ
	0,008	5,0	Pirimifos metílico	< LQ
	0,008	NA	Uniconazol ²	< LQ

Fonte: (Do autor, 2017).

* Consulta realizada no site da ANVISA em: 30/01/2018 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

¹Agrotóxico não autorizado para a cultura; ² Produto não registrado no Brasil.

A grande quantidade de resíduos de agrotóxicos encontrados se deve ao fato de terem sido validadas e avaliadas 204 substâncias para a matriz em questão, diferente do relatório do PARA (2013 a 2015) onde foram pesquisados 167 agrotóxicos.

Foram encontradas amostras com múltiplos resíduos de agrotóxicos, de quatro a 16, sendo o Pirimifós metílico, um organofosforado da classe dos inseticidas, amplamente utilizado na cultura de arroz, um resíduo presente em todas as amostras (A1 a A7, satisfatórios e insatisfatórios), porém em concentrações abaixo do LMR

estabelecido para o arroz, sendo esse achado condizente com os resultados do último relatório do PARA (2013 a 2015) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017).

As amostras insatisfatórias apresentaram pelo menos um resíduo não autorizado para a cultura, sendo que no caso da amostra A4, um agravante é a presença de uma quantidade significativamente alta da substância Monalida, um herbicida que não tem uso autorizado no Brasil.

Um perigo para estas amostras com múltiplos resíduos está relacionado com o risco agudo e crônico acumulativo (CALDAS, SOUZA, 2000; CALDAS et al., 2006) e os danos que essa mistura de substâncias químicas poderão desencadear no futuro.

Resultados insatisfatórios podem ser explicados pelo comércio ilegal de substâncias não permitidas no Brasil, não garantindo a qualidade do produto, colocando em risco desde o agricultor até o consumidor final, também uma aplicação inadequada de agrotóxicos devido a falta de informação e orientação técnica aos agricultores e das consequências do uso desses produtos à saúde humana, ou também pelo descumprimento do período de carência, desde a aplicação até a colheita, requerido para a substância (presente na monografia – site da ANVISA).

Alguns casos também podem ser explicados por contaminação ambiental, afetando conseqüentemente o solo, a água e o ar, sendo encontrados resíduos em baixas concentrações nos alimentos.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que o método de extração QuEChERS e a análise por UPLC-MS/MS foram eficientes, permitindo a validação do método proposto para 204 substâncias na matriz arroz e também a análise de amostras.

A partir desses resultados, pode-se observar que dentre as amostras analisadas, 50 % delas tiveram resultados insatisfatórios, devido principalmente à presença de substâncias não autorizadas para a cultura, além de terem sido encontradas substâncias não registradas no Brasil.

Diante dessa situação e tendo em vista o alto consumo de arroz nas diferentes faixas etárias é visível a necessidade da elaboração de políticas públicas mais eficientes para o controle e monitoramento do uso de agrotóxicos, além de medidas relacionadas aos produtores (orientação para adoção das boas práticas agrícolas) a fim de serem fornecidos alimentos seguro ao consumidor.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Codex Alimentarius**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388701/Codex+Alimentarius/10d276cf-99d0-47c1-80a5-14de564aa6d3>>. Acesso em: 27 dez. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Brasília, 2017. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>> Acesso em: 21 dez. 2017.

AGROFIT. **Sistemas de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 31 jan. 2018.

ALMANAQUE do arroz: mundo do arroz. 2011. Disponível em: <<https://issuu.com/arroz/docs/www.almanaqueदारroz.com.br>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, p. 412-431, 2003.

BARBOSA, S. C. B. **Determinação de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal por GC-ECD**. Dissertação (Mestrado em Biologia Humana e Ambiental) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

BARRIGOSI, J. A. F.; LANNA, A. C.; FERREIRA, E. Agrotóxicos no cultivo do arroz no Brasil: análise do consumo e medidas para reduzir o impacto ambiental negativo. **EMBRAPA Circular técnica 67**, 2004.

BARRIGOSI, J. A. F.; MARTINS, J. F. S. **Manejo de insetos-praga**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fuye4xq602wyiv80166sqf4qsy51i.html>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 jul. 1989.

Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm>. Acesso em: 20 dez. 2017.

_____. Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 jan. 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 20 dez. 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA nº 42 de 31 de dezembro de 2008. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 05 jan. 2009. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pncrc-vegetal/arquivos/00-in-sda-42-2008.pdf>>. Acesso em: 21 dez. 2017.

_____. **Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal –PNCRC/VEGETAL**. 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/copy_of_pncrc-vegetal>. Acesso em: 21 dez. 2017.

CARDOSO, M.H.W.M.; et al. Validação de método para determinação de resíduos de agrotóxicos em tomate: uma experiência laboratorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 63-72, maio 2010.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis - CAC/GL 40-1993**. Rev.01. Rome: FAO/WHO Joint Publications, 2003. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/download/standards/378/cxg_040e.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2017.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 529-537, Out. 2000.

CALDAS, E. D.; BOON, P. E.; TRESSOU, J. Probabilistic assessment of the cumulative acute exposure to organophosphorus and carbamate insecticides in the Brazilian diet. **Toxicology**, v. 222, p. 132-142, 2006.

FAEMG. Pragas causam perdas de R\$ 55 bilhões à agricultura no Brasil. In: DIÁRIO do Comércio. 2015. Disponível em: <<http://www.faemg.org.br/Noticia.aspx?Code=8762&Portal=1&PortalNews=1&ParentCode=139&ParentPath=None&ContentVersion=R&show=all>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS. **Relatório de comercialização de agrotóxicos**. 2016. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>>. Acesso em: 20 dez. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE E QUALIDADE EM SAÚDE. **Ensaio de Proficiência (EP/INCQS)**. Disponível em: <https://www.incqs.fiocruz.br/index.php?option=com_content&view=article&id=94&Itemid=72>. Acesso em 21 jan. 2018.

_____. **POP 65.3120.096**: especificação, manuseio, armazenamento, preparo e registro de material de referência de agrotóxicos. Rev. 07. Rio de Janeiro, 2014. 09 f. (Manual da Qualidade. Seção 4.3).

_____. **POP 65.3120.082**: Parâmetros estatísticos para validação de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Ver. 07. Rio de Janeiro, 2015. 26 f.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos - DOQ-CGCRE-008**. Rev. 05, ago. 2016. 19 f.

LEHOTAY, S.J. et al. Analysis of pesticide residues in eggs by direct sample introduction/gas chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4589, 2001.

MEIRA, A. P. G. Técnicas de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 22, p. 766-777. 2015

NETO, A. A. O. (Org.). **A cultura do arroz no Brasil**. Brasília: CONAB, 2015.

ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO; ORGANIZAÇÃO PARA A AGRICULTURA E A ALIMENTAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. "Panorama general de OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2015-2024". In: OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2015. Paris, OECD, 2015.

OLIVEIRA, F. A. S. **Validação de um método multirresíduos e multiclases para determinação e quantificação de 140 resíduos de agrotóxicos em leite através**

da técnica LC-MS/MS. 2011. 141f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PAREJA, L. et al. Analytical methods for pesticide residues in rice. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 270-291, 2011.

PEREIRA, V. G. M. et al. A relação entre o uso de agrotóxicos e o aumento do índice de câncer no Brasil. **Revista Gestão em Foco**, Minas Gerais, v. 9, 2017.

PIMENTEL, M. T.; BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para química analítica. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.

PRESTES, O. D.; et al. 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**, Santa Maria, v. 32, n. 4, p. 1620-1634, 28 jul. 2009.

REGO, T. C. E. D. **Otimização e validação de metodologia para determinação multirresíduos de agrotóxicos em alface e solo empregando QuEChERS e LC-MS/MS.** 2015. 103f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

ROSSETTO, R.; SANTIAGO, A. D. **Pragas.** Agência Embrapa de Informação Tecnológica [agitec], 2008. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_53_711200516718.html>. Acesso em: 20 dez. 2017.

RODRIGUES, L. **Estudo de Agrotóxicos Usados em Agricultura Através da Técnica de Difração de Raio X.** 2012. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Nuclear) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SANTE EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed:** document nº SANTE/11813/2017. Europa, 01 jan. 2018. 42 f.

TERRA de arroz. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus1/terradearroz/index.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

WALTER, M. et al. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WEBER, J. M. **Arroz**: características químicas, culinárias e nutricionais das diferentes variedades consumidas no Brasil. 2012. 71 f. Trabalho de Conclusão (Curso de Nutrição). Universidade de Brasília. Brasília.

YAMASHITA, M. G. N.; SANTOS, J. E. G. Rótulos e bulas de agrotóxicos: parâmetros de legibilidade tipográfica. In: PASCHOARELLI, L. C.; MENEZES, M. S. (Orgs.). **Design e ergonomia**: aspectos tecnológicos. São Paulo: Ed. UNESP. 2009. p. 197-222.