

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

Rafaela Amaral Furtado de Mendonça

**VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO MULTIRRESÍDUO
PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM BANANA POR CLUE-EM/EM**

Rio de Janeiro

2019

Rafaela Amaral Furtado de Mendonça

VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUO PARA
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM BANANA POR CLUE-EM/EM

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

Tutora: Lucia Helena Pinto Bastos

Preceptoras: Maria Helena W. Cardoso

Angélica Castanheira de Oliveira

Rio de Janeiro

2019

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

Mendonça, Rafaela Amaral Furtado de

Validação e implementação de método analítico multirresíduo para determinação de agrotóxicos em banana por CLUE-EM/EM. / Rafaela Amaral Furtado de Mendonça. - Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2019. 72 f. : il. ; tab.

Monografia (Programa de Residência Multiprofissional em Saúde, 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, 2019.

Tutora: Lucia Helena Pinto Bastos.
Preceptora: Angélica Castanheira de Oliveira .
Preceptora: Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso.

Bibliografia: Inclui Bibliografias.

1. Banana. 2. Agrotóxicos. 3. Validação. 4. QuEChERS. 5. CLUE-EM/EM. I. Título.

Validation and implementation of multiresidue method for pesticides determination in banana by UPLC-MS/MS.

Rafaela Amaral Furtado de Mendonça

**VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUO PARA
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM BANANA POR CLUE-EM/EM**

Monografia apresentada ao Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços, do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito para a 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:

BANCA EXAMINADORA

Armi Wanderley da Nóbrega (Doutor)

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

André Victor Sartori (Doutor)

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Lucia Helena Pinto Bastos (Doutora) - Tutora

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Angélica Castanheira de Oliveira (Mestre) - Preceptora

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (Doutora) - Preceptora

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Dedico esse trabalho à sociedade, que merece ser conscientizada sobre os alimentos que está consumindo.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, devo primeiro agradecer a Deus por tantas bênçãos e oportunidades que sempre estou recebendo. Cada situação é uma chance de aprendizado, mas nem sempre aproveitamos. Felizmente pude aproveitar algumas chances nesses últimos anos, em que estive no INCQS.

Tenho muitos agradecimentos ao INCQS, pois é uma instituição pública que sempre manteve e sempre manterá a qualidade, apesar dos problemas inerentes ao serviço público. Agradeço ao Setor de Resíduos de Agrotóxicos por terem me escolhido, me passado tantos ensinamentos (de ordem técnica e de conduta profissional), puxado minha orelha quando foi necessário, corrigido meus trabalhos acadêmicos e me ajudado nos momentos que precisei. Minha tutora Lucia Bastos e minhas preceptoras Helena Wohlers e Angélica Oliveira são exemplos profissionais a serem seguidos. Também sou grata às minhas colegas de trabalho Thaiz e Nathália, que eram R2 quando entrei, logo foram essenciais para que eu “pegasse o ritmo” do trabalho laboratorial. Também devo gratidão às bolsistas de graduação Winnie e Larissa, que me desafiaram nas tarefas de ensinar e delegar atividades. Por último, não posso esquecer-me da Jhessica, minha grande parceira no segundo ano da residência.

Os agradecimentos para o INCQS não acabaram! Devo agradecimentos à turma de Residência Multiprofissional de 2017/ 2018, que pude compartilhar os dramas das disciplinas, cursos, carreira, concursos, mas também gordices e bons momentos. Em especial, às meninas Ingrid, Juliana, Layz, Natália e Inah.

Também sou grata à Coordenação de Vigilância em Serviços e Produtos de Interesse à Saúde, da Vigilância Municipal do Rio de Janeiro, onde fiz um estágio durante 3 meses e pude vivenciar os diversos desafios da fiscalização sanitária em uma grande cidade. Foi uma experiência essencial para a definição dos meus próximos passos profissionais.

Agradeço também o super apoio da minha família querida. Devo começar com minha mãe, Lúcia, que é o maior exemplo de amor, responsabilidade e sucesso que conheço. Agradeço também ao meu pai, Sebastião, por ser o melhor possível conosco. Agradeço o apoio da minha irmã companheira Thaisa e dos meus irmãos caçulas Antônio e Aninha, que, devido à distância, não pude visitá-los na frequência ideal. Agradeço a minha avó Velly, minhas tias maravilhosas e meus primos especiais.

É muito difícil viver sem as amizadas, e graças a Deus 2017 e 2018 foram anos maravilhosos nesse sentido. Agradeço às pessoas que aceitaram meu jeito introvertido e diferente de ser, minha distância por conta dos trabalhos e estudos para concurso, minhas inúmeras fotos de corridas e muito mais. São eles: Mariana, Mayara, Anderson Oliveira, Anderson Silva, Ramon, Débora, Cassiana, Anna, Flavinha, Schirley, Paul, Leandro Torres, Leandro Assis, Andrea, Marcia Sá, Álvaro, Esther, Guilherme, Daltro, Thais, Paulinha, Danilo, Naldinho e muitos outros.

Os últimos anos foram marcados pela descoberta do propósito, fortalecimento dos relacionamentos com os outros e autoconhecimento. Meu período no INCQS me permitiu tempo para observar sobre essas questões maiores, que eu ia postergando devido à falta de tempo e maturidade dos anos anteriores. Além disso, decidi que quero ingressar na carreira pública nos próximos anos, no campo da Vigilância Sanitária, e espero poder fazer a diferença em algum setor, de alguma forma.

RESUMO

A banana (*Musa spp.*) é uma fruta tropical produzida durante todo o ano, sendo o Brasil considerado o quarto maior produtor. A fruta é uma importante fonte energética, devido à presença de carboidratos, vitaminas e minerais. Atualmente, são permitidos 38 ingredientes ativos (IA) para os cultivares de banana. Portanto, o monitoramento de agrotóxicos na matriz banana é de relevante importância para a saúde da população brasileira. O presente trabalho teve como objetivo validar e implementar um método analítico para a determinação de resíduos de agrotóxicos na matriz banana. No tratamento da amostra, foi utilizada a extração multirresíduos QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) e análise dos resíduos de agrotóxicos por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial (CLUE-EM/EM). Foram avaliados 292 IAs, sendo 28 permitidos na bananicultura. O método analítico foi utilizado na análise de 10 amostras de banana disponíveis no varejo da cidade do Rio de Janeiro e região metropolitana. Na etapa de validação, efetuaram-se quatro níveis de fortificações ($0,007 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,013 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,020 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,027 \text{ mg kg}^{-1}$) sendo cinco replicatas por nível. A verificação dos parâmetros da validação seletividade, linearidade, limite de quantificação do método (LQM), recuperação e repetibilidade seguiram as normas do INMETRO (2016) e SANTE/11813/2017 (2018), portanto considerou-se a significância da regressão, razão sinal/ruído dos picos acima de 10, recuperação dos IAs entre 70% a 120% e coeficiente de variação dos resultados de até 20%, respectivamente. Foram validados 254 IA, porém uma substância permitida para bananicultura, o bromuconazol, não apresentou resultados satisfatórios. Para as amostras comerciais analisadas, cinco delas apresentaram pelo menos dois resíduos, todos com concentrações abaixo do Limite Máximo de Resíduos (LMR) permitido pela legislação vigente. Portanto, todas as amostras comerciais analisadas estavam conforme às legislações nacionais vigentes.

Palavras-chave: Banana. Agrotóxicos. Validação. QuEChERS. CLUE-EM/EM.

ABSTRACT

Banana (*Musa* spp.) is a tropical fruit produced throughout the year and Brazil is considered the fourth largest producer. Banana is an important source of energy, due to the presence of carbohydrates, vitamins and minerals. Currently, 38 active ingredients (AI) are allowed for banana cultivars. Therefore, banana matrix pesticides monitoring is of great importance for the Brazilian population health. The present work aimed to validate and implement a quantitative analytical method for the determination of pesticide residues in the banana matrix. It was applied QuEChERS method (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) and analysis of pesticide residues by ultra-high performance liquid chromatography coupled to the sequential mass spectrometer (UPLC-MS/MS) were performed. An overall of 292 AIs were evaluated, which 28 were allowed in banana crops. The analytical method was applied on analysis of 10 banana samples available on markets of Rio de Janeiro city and metropolitan region. In the validation step, four fortification were performed (0.007 mg kg^{-1} , 0.013 mg kg^{-1} , 0.020 mg kg^{-1} and 0.027 mg kg^{-1}), each one with five replicates. Verification of validation parameters of selectivity, linearity, limit of quantification (LOQ), recovery and repeatability followed the INMETRO (2016) and SANTE/11813/2017 (2018) guidelines. Therefore, regression significance, signal-to-noise ratio of peaks above 10, recovery of AIs between 70% and 120%, and coefficient of variation of results of up to 20%, respectively, were considered. A total of 254 analytes were validated, but bromuconazole, which was allowed for banana crops, did not present satisfactory results. For the commercial samples analyzed, five of them had at least two residues, with concentrations under the Maximum Residue Level (MRL). Therefore, all commercial samples analyzed were in compliance with the national legislations.

Key words: Banana. Pesticides. Validation. QuEChERS. UPLC-MS/MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do método QuEChERS.....	28
Figura 2 – Validação de metodologia analítica – 1ª etapa.....	30
Figura 3 – Validação de metodologia analítica – 2ª etapa.....	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ingredientes ativos permitidos para a bananicultura.....	18
Quadro 2 – Equipamentos utilizados.....	25
Quadro 3 – Solventes e reagentes utilizados.....	25
Quadro 4 – IAs estudados na matriz banana (292 IAs).....	26
Quadro 5 – Panorama dos resíduos avaliados na validação da matriz banana.....	34
Quadro 6 – IAs validados na matriz banana (254 IAs).....	59
Quadro 7 – Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I).....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de validação e critérios de aceitação.....	29
Tabela 2 – Fortificações das amostras de banana.....	32
Tabela 3 – Descrição das amostras de banana obtidas no comércio varejista.....	32
Tabela 4 – Resultados da avaliação de r e R ² na matriz banana.....	39
Tabela 5 – Substâncias validadas na matriz banana, com os respectivos LDM, LQM e razão sinal/ruído.....	45
Tabela 6 – Resultados da fortificação da matriz banana – exatidão – taxa de recuperação (%).....	48
Tabela 7 – Resultados da fortificação da matriz banana – precisão – repetibilidade (%).....	54
Tabela 8 – Substâncias encontradas nas amostras de banana obtidas do comércio varejista.....	61

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância da Regressão
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CG	Cromatografia gasosa
CL	Cromatografia líquida
CLUE-EM/EM	Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial
CV	Coeficiente de variação
EM	Espectrômetro de massas
EM/EM	Espectrômetro de massas sequencial
ES	Espírito Santo
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
FIPA	Fotoionização à pressão atmosférica
HAc	Ácido acético
IA	Ingrediente ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDA	Ingestão diária aceitável
IDMT	Ingestão diária máxima teórica
IEN/ ESI	Ionização por eletronebulização
INC	Instrução normativa conjunta
INCQS	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IQPA	Ionização química à pressão atmosférica
LDM	Limite de detecção do método
LMR	Limite máximo de resíduos
LQM	Limite de quantificação do método
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MeCN	Acetonitrila
MG	Minas Gerais
MRC	Material de referência certificado
NA	Não aplicável

PA	Para análise
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos
PNCRC/ Vegetal	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes de Origem Vegetal
PSA	Amina primária e secundária
Q-ATV	Quadrupolo-analisador de tempo de voo
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe</i>
r	Coeficiente de correlação
R²	Coeficiente de determinação
RJ	Rio de Janeiro (estado)
SANTE	<i>European Comission Directorate-General For Health and Food Safety</i>
SR	Sem resposta
SP	São Paulo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Situação dos agrotóxicos no Brasil.....	15
1.2 Produção de banana no Brasil.....	17
1.3 Panorama da contaminação da banana.....	18
1.4 Justificativa.....	19
1.5 Metodologias de análise: extração multirresíduos pelo método QuEChERS.....	20
1.6 Metodologias de análise: CLUE-EM/EM.....	20
1.7 Fundamentos da validação.....	22
2 OBJETIVO.....	24
2.1 Objetivo geral.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
3 METODOLOGIA.....	25
3.1 Equipamentos e solventes.....	25
3.2 Materiais.....	26
3.3 Seleção dos IAs para a validação.....	26
3.4 Extração multirresíduos pelo método QuEChERS	27
3.5 Análise por CLUE-EM/EM.....	28
3.6 Validação.....	29
3.6.1 Seletividade.....	30
3.6.1.1 Efeito matriz.....	31
3.6.2 Linearidade e faixa de trabalho.....	31
3.6.3 Determinação do LDM e LQM.....	31
3.6.4 Recuperação e repetibilidade.....	32
3.7 Avaliação das amostras obtidas do comércio varejista.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Seletividade.....	38
4.1.1 Efeito matriz.....	39
4.2 Linearidade e faixa de trabalho.....	39
4.3 Determinação do LDM e LQM.....	44
4.4 Recuperação.....	48
4.5 Repetibilidade.....	53

4.6 Resumo da validação.....	59
4.4 Avaliação das amostras obtidas do comércio varejista.....	61
5 CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICE – COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO UTILIZADAS PARA FORTIFICAÇÃO E PREPARO DA CURVA PADRÃO.....	67

1 INTRODUÇÃO

1.1 Situação dos agrotóxicos no Brasil

Segundo a Lei 7.802, de 11 de julho de 1989, o termo agrotóxico é definido como produto destinado ao uso na produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, aplicados em pastagens, florestas e outros ecossistemas rurais e urbanos, com a finalidade de alterar a composição de flora ou fauna, para combater agentes vivos nocivos.

A produção, exportação, importação, comercialização e utilização devem ser registradas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), seguindo suas diretrizes e exigências, bem como as do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) (BRASIL, 1989).

A ANVISA é a responsável pela classificação toxicológica e avaliação dos ingredientes ativos (IAs) e componentes da formulação; estabelecimento de intervalos de segurança dos agrotóxicos em ambientes urbanos, industriais, domiciliares, públicos e coletivos; e concessão de registros (BRASIL, 2002). Os estudos toxicológicos são aplicados para a definição da classificação toxicológica e para o cálculo dos parâmetros de segurança, como a Ingestão Diária Aceitável (IDA), Ingestão Diária Máxima Teórica (IDMT) e os Limites Máximos de Resíduos (LMR). Além disso, a autarquia reavalia os agrotóxicos e componentes, quando surgirem novas informações que comprometam o uso seguro (ANVISA, 2016).

Com o objetivo de promover a segurança dos alimentos e monitorar os resíduos de agrotóxicos, foi criado o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxico em Alimentos (PARA), coordenado pela ANVISA, com a participação dos estados e municípios para a amostragem e tomada de ações. São verificados e quantificados os resíduos de agrotóxicos de alimentos comercializados no varejo, para verificar se os agrotóxicos utilizados são registrados no país, se os LMR estão sendo respeitados e se será necessária adoção de medidas mais restritivas e de reavaliação de substâncias (ANVISA, 2016). Também foi publicada a Instrução Normativa Conjunta (INC) 2, de 7 de fevereiro de 2018, que define os procedimentos para a rastreabilidade da cadeia produtiva de alimentos vegetais, para monitoramento e controle de resíduos

de agrotóxicos, sendo o MAPA e a ANVISA os responsáveis pela fiscalização (BRASIL, 2018).

Existem cerca de 530 ingredientes ativos registrados na ANVISA, sendo classificados nas seguintes categorias:

- a) Grupo químico (cerca de 230): organofosforados, organoclorados, piretróides, carbamatos, ditiocarbamatos, inorgânicos e outros;
- b) Classe agrônômica (cerca de 20): herbicidas, inseticidas, formicidas, fungicidas, acaricidas, cupinícidas, nematocidas e outros;
- c) Toxicidade: extremamente tóxicos (Classe I), altamente tóxicos (Classe II), medianamente tóxicos (Classe III) e pouco tóxicos (Classe IV) (MAPA, 2018; ANVISA, 2019).

O uso crescente dessas substâncias representa um grave problema de saúde pública para o consumidor, agricultores e famílias rurais, por meio da alimentação, ambiente de trabalho e contaminação do meio ambiente (CARNEIRO *et al.*, 2015; FRIEDRICH *et al.*, 2018; DUTRA; SOUZA, 2017).

A agricultura brasileira está se desenvolvendo pela transformação de cultivos, como a soja, cana-de-açúcar e milho, em *commodities*, demandando intensa utilização de agrotóxicos. Durante os anos de 2000 a 2014, o consumo total de agrotóxicos no Brasil subiu de 170.000 toneladas a 500.000 toneladas, sendo destinados principalmente às três culturas citadas (BOMBARDI, 2017).

Entretanto, o que mais chama a atenção é o elenco de agrotóxicos registrados, visto que muitas substâncias aprovadas no Brasil são proibidas na Comunidade Europeia, como acefato, lactofem, paraquate e tiram; ou foram proibidas em momento posterior, como aldicarbe, carbofurano, cihexatina, endossulfam, forato, metamidofós, parationa metílica e triclorfom, dentre outros (ANVISA, 2019; COMUNIDADE EUROPEIA, 2019; DUTRA; SOUZA, 2017). Apesar de os maiores produtores de agrotóxicos estarem sediados na União Europeia ou nos Estados Unidos, os maiores mercados consumidores não são os países de origem, e sim países como Brasil, México, Argentina, Índia e outros (BOMBARDI, 2017).

1.2 Produção de banana no Brasil

A banana (*Musa spp.*) é uma planta monocotiledônea e herbácea. No Brasil, há diversas regiões com condições climáticas e ambientais favoráveis para o seu cultivo. As principais regiões produtoras são o Vale do Ribeira (SP), norte de Minas Gerais e Santa Catarina e a região de Juazeiro e Petrolina, no nordeste. (LIMA; SILVA; FERREIRA, 2012).

No contexto mundial, a banana é a segunda fruta fresca mais produzida, atrás somente dos frutos cítricos (FAOSTAT, 2007 apud MOHAPATRA; MISHRA; SUTAR, 2010). Dentre cerca de 130 países produtores, o Brasil é classificado como o quarto maior produtor, atrás de Índia, China e Indonésia (FAOSTAT, 2016).

O produto se constitui uma importante fonte energética, rico em carboidratos, minerais (como o potássio) e vitaminas. Além disso, apresenta conveniência no consumo, disponibilidade durante todo o ano, ausência de suco na polpa e de sementes duras. Portanto, é uma fruta considerada de boa aceitação para a população, inclusive o público infantil (LICHTEMBERG, 1999 apud MATSUURA; COSTA; FOLEGATTI, 2004).

A bananicultura nacional apresenta muitas limitações na produção e pós-colheita, devido ao manejo inadequado e à suscetibilidade a diversas pragas (broca-do-rizoma), doenças fúngicas (sigatoka-amarela, sigatoka-negra e mal-do-Panamá), doenças bacterianas (moko da bananeira), viroses (topo-em-leque, mosaico-do-pepino, mosaico-das-estrias e outros) e nematoses (nematóide carvenícola, nematoides-das-galhas e outros). O controle das doenças é realizado utilizando diversas práticas agrônomas tais como: drenagem do solo e nutrição adequada, melhoramento genético e aplicação de agrotóxicos, como fungicidas e nematicidas (LIMA; SILVA; FERREIRA, 2012; SILVA *et al.*, 2013).

Atualmente, são permitidos 38 IAs para a cultura da banana (Quadro 1) (ANVISA, 2019). Entretanto, o monitoramento de resíduos de agrotóxicos deve ser contínuo e o escopo de análise deve incluir outros IA, além dos legalmente permitidos, pois se tem observado uso irracional de produtos nas lavouras, tanto os não registrados quanto os não permitidos para determinada cultura (ANVISA, 2016).

Quadro 1 – Ingredientes ativos permitidos para a bananicultura*

Agrotóxico	Classe agrônômica	Agrotóxico	Classe agrônômica
Ametrina	Herbicida	Imazalil	Fungicida
Azoxistrobina	Fungicida	Imidacloprido	Inseticida
Bifentrina	Inseticida, formicida e acaricida	Indaziflam	Herbicida
Boscalida	Fungicida	Mancozebe	Fungicida e acaricida
Bromuconazol	Fungicida	Piraclostrobina	Fungicida
Carbaril	Inseticida	Pirimetanil	Fungicida
Clorotalonil	Fungicida	Propiconazol	Fungicida
Clorpirifós	Inseticida, formicida e acaricida	Saflufenacil	Herbicida
Cresoxim metílico	Fungicida	Simazina	Herbicida
Dicloreto de paraquate	Herbicida	Sulfosato	Herbicida
Difeconazol	Fungicida	Tebuconazol	Fungicida
Diurum	Herbicida	Terbufós	Inseticida e nematicida
Epoxiconazol	Fungicida	Tetraconazol	Fungicida
Fenamifós	Nematicida	Tiabendazol	Fungicida
Fenpropimorfe	Fungicida	Tiacloprido	Inseticida
Flutriafol	Fungicida	Tiofanato-metílico	Fungicida
Fostiazato	Inseticida e nematicida	Triadimenol	Fungicida
Glifosato	Herbicida	Tridemorfe	Fungicida
Glufosinato	Herbicida e regulador de crescimento	Trifloxistrobina	Fungicida

* Fonte: (ANVISA, 2019) – consulta em 28/01/2019.

1.3 Panorama da contaminação da banana

No Brasil e no exterior, diversos estudos têm demonstrado a presença de agrotóxicos na bananicultura. Estão citados nos próximos parágrafos alguns exemplos de trabalhos realizados tanto pelos órgãos reguladores nacionais quanto por grupos de pesquisa independentes.

Durante o período de 2013 a 2015, o PARA realizou a análise de 501 amostras de banana. Foram consideradas satisfatórias 487 amostras, dentre essas cerca de 401 não apresentaram os IAs pesquisados e as outras 86 continham resíduos em concentrações inferiores ou iguais ao LMR. Sobre as 14 amostras consideradas insatisfatórias, oito apresentaram IAs acima do LMR e seis IAs não autorizados para a cultura (ANVISA, 2016).

Ainda dentro do contexto do PARA, dentre os 157 IAs pesquisados para a matriz banana, foram detectados 23 resíduos diferentes, sendo os mais comuns imidacloprido (32 amostras), carbendazim (28 amostras) e tiabendazol (12 amostras).

O MAPA também possui um programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos, denominado Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes

em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/ Vegetal). No entanto, a banana não foi analisada durante o período de 2006 a junho/2009, tampouco na safra de 2012/2013. Durante o período de 2013 e 2014, o PNCRC/ Vegetal analisou 13 amostras de banana e foram pesquisados 153 IAs, sendo todas as amostras satisfatórias. No programa de 2014 e 2015, foram avaliadas 24 amostras de banana, porém não foi informado o número de IAs pesquisados e quais foram. Assim como no período anterior, todas as amostras de banana apresentaram resultado satisfatório (MAPA, 2016).

Lemos e colaboradores (2015), durante os meses de setembro a novembro de 2013, pesquisaram 11 resíduos de organofosforados em 50 amostras de banana Cavendish, comercializadas na região metropolitana de Vitória – ES. O resultado foi negativo para todas as amostras.

No contexto internacional, durante o período de 2002 a 2003, foi realizada uma pesquisa para detecção de carbendazim, tiabendazol e tiofanato-metílico em 50 amostras de banana provenientes do Equador, Panamá e Costa Rica, exportadas para a Itália. Cinco amostras foram positivas para carbendazim, 11 foram positivas para tiabendazol e não houve confirmação de tiofanato-metílico (VENEZIANO *et al.*, 2003).

Durante o período de 2010 a 2012, na Turquia, 28 amostras de banana foram investigadas, para a detecção de 186 substâncias. Observou-se presença de resíduos de bifentrina (uma amostra), carbendazim/ benomil (uma amostra), clorpirifós (quatro amostras), imazalil (oito amostras) e tiabendazol (10 amostras) (BAKIRCI *et al.*, 2014).

Na Índia, em 2015, foi publicado um estudo sobre uma análise de 16 amostras de banana, em que foram investigadas 60 substâncias e foi observado que duas amostras apresentavam acefato (SIVAPERUMAL; ANAND; RIDDHI, 2015).

1.4 Justificativa

Os resultados do PARA, PNCRC/ Vegetal e dos grupos de pesquisa independentes demonstram que nem sempre a aplicação de agrotóxicos seguiu o protocolo permitido pelas autoridades regulatórias, durante a produção, visto que houve amostras reprovadas, seja pela presença de IA permitidos para a cultura acima do LMR ou pela presença de resíduos não autorizados para a banana (ANVISA, 2016).

Devido à importância da banana na alimentação brasileira e a necessidade de monitoramento de resíduos de agrotóxicos, o presente trabalho visou validar um método analítico para determinação de agrotóxicos em banana pela cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial (CLUE-EM/EM).

1.5 Metodologias de análise: extração multirresíduos pelo método QuEChERS

O método QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe*) foi reportado por Anastassiades e colaboradores, em 2003, e tem sido aperfeiçoado desde então. O método é baseado em uma extração inicial com solvente orgânico ou mistura de solventes, e uma extração/partição a partir de sais.

A extração inicial com solvente apresenta a função de recuperar todos os resíduos de agrotóxicos presentes na amostra, enquanto a extração/partição é aplicada para a separação das fases e retirada de água da fase orgânica, que é coletada para posterior análise. O extrato também pode passar por uma etapa de purificação, através de uma mistura de sulfato de magnésio e amina primária e secundária (PSA), mas essa etapa é opcional e varia de acordo com o tipo de alimento (ANASTASSIADES *et al.*, 2003).

A partir desse método, obtém-se um extrato contendo uma grande variedade de resíduos de agrotóxicos, de diferentes polaridades e acidez/basicidade, que é posteriormente analisado por cromatografia líquida (CL) ou gasosa (CG).

1.6 Metodologias de análise: CLUE-EM/EM

A técnica cromatográfica pode ser acoplada a diferentes métodos de detecção, sendo o espectrômetro de massas (EM) e o espectrômetro de massas sequencial (EM/EM) os mais aplicados na análise de resíduos de agrotóxicos. No entanto, o CLUE-EM/EM apresenta mais vantagens por permitir a detecção, confirmação e quantificação simultânea de compostos presentes em matrizes complexas, como os alimentos. O EM-EM permite dois estágios de análise, em que o primeiro é utilizado para a seleção dos íons de interesse, enquanto o segundo é aplicado para a detecção de íons fragmentos, gerados a partir dos íons precursores. Com isso, a interferência

espectral de componentes da matriz é reduzida, e a sensibilidade é aumentada (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008).

A fonte de ionização é responsável por transformar os analitos em espécies iônicas na fase gasosa. Ela pode ocorrer no modo positivo ou modo negativo, dependendo das características das substâncias a serem analisadas. As fontes de ionização mais comuns são ionização por eletronebulização (IEN ou ESI), ionização química à pressão atmosférica (IQPA ou APCI) e fotoionização à pressão atmosférica (FIPA ou APPI). No IEN, os analitos, dissolvidos na fase móvel líquida composta por ácidos voláteis e são transportados para um capilar, onde são formadas gotículas altamente carregadas. Deve ser aplicado um gás de dessolvatação, de alto fluxo e temperatura, para remover as moléculas do solvente e diminuir as gotículas, levando a formação dos íons de interesse (IGLESIAS, 2012).

Os analisadores de massas efetuam a separação dos íons gerados de acordo com a razão massa/carga. Existem diversos tipos de analisadores de massas, como o triplo quadrupolo, quadrupolo-analisador de tempo de voo (Q-ATV) e *ion-trap*. Para o triplo quadrupolo, são utilizados três quadrupolos em série, sendo que o segundo não é um isolador de íons e sim uma cela de colisão, onde ocorre a decomposição dos íons selecionados no primeiro quadrupolo, denominados íons precursores. A colisão ocorre na presença de um gás inerte de alta energia, como o nitrogênio. No terceiro quadrupolo, observa-se a seleção dos íons fragmentos, originados após a decomposição gerada no segundo quadrupolo (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008; IGLESIAS, 2012).

Para a maximização das condições de análise para cada substância, deve-se realizar infusão direta do mesmo no EM/EM, individualmente. Faz-se a pesquisa do íon precursor, que deve ser o de maior intensidade e especificidade. Em seguida, são analisadas as transições derivadas no íon precursor selecionado. Devem ser selecionadas pelo menos duas transições, denominadas transição de quantificação e confirmação (IGLESIAS, 2012).

1.7 Fundamentos da validação

A validação é uma avaliação que estima a eficiência de um método na rotina do laboratório. Uma metodologia validada deve ter características adequadas aos pré-requisitos estabelecidos e deve atingir o propósito definido. O laboratório deve validar métodos não normalizados, métodos normalizados aplicados fora do escopo original, métodos desenvolvidos no próprio local e modificações em método previamente validado (revalidação) (INMETRO, 2016).

Antes de começar uma validação, essa deve ser planejada e ter os critérios de cada parâmetro bem definidos. De acordo com o guia do INMETRO (2016), os parâmetros de validação usualmente estudados são:

- Seletividade: grau em que o método distingue separadamente o analito de interesse na presença de outros interferentes;
- Efeito matriz: estudo da interferências dos componentes da matriz no desempenho da medição de cada analito;
- Linearidade/ faixa de trabalho: é a característica de obter resultados diretamente proporcionais à concentração de analitos, dentro de uma faixa de trabalho pré-estabelecida. É verificada também a presença de valores aberrantes, a significância da regressão e a homocedasticidade, que é a igualdade das variâncias dos dados;
- Limite de detecção do método (LDM) e limite de quantificação do método (LQM): o LDM é a menor concentração do analito detectável, mas não quantificável, enquanto o LQM é a menor concentração do analito que pode ser quantificado com precisão e exatidão. Essas relações podem ser observadas através da mensuração da razão sinal/ruído;
- Recuperação/ exatidão: Relação entre o valor real do analito e o valor determinado pelo método analítico (BRITO et al, 2003). São realizadas fortificações nas amostras, onde são calculados os valores de recuperação;
- Precisão: pode ser expressa através da determinação da repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. A repetibilidade é estimada através do desvio padrão e do coeficiente de variação de medições, realizadas sobre as mesmas condições;

- Robustez: capacidade do método em manter resultados constantes, mesmo com pequenas variações das condições. É um parâmetro opcional na validação (INMETRO, 2016).

Para a análise de resíduos de agrotóxicos, apesar de não ser mandatório, é seguido o guia da União Europeia SANTE/11813/2017 (*European Commission Directorate-General For Health and Food Safety*). Esse descreve os requerimentos de controle de qualidade e validação de metodologia.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho foi validar e implementar método analítico quantitativo para a determinação de resíduos de agrotóxicos em banana.

2.2 Objetivos específicos

- Validar método analítico quantitativo para determinação de até 292 resíduos de agrotóxicos na matriz banana, a partir da extração pelo método QuEChERS e da análise por CLUE-EM/EM;

- Avaliar a presença de agrotóxicos no método validado em amostras de banana comercializadas na cidade do Rio de Janeiro e região metropolitana.

3 METODOLOGIA

3.1 Equipamentos e solventes

Os equipamentos utilizados para o preparo de soluções e os experimentos envolvidos estão descritos no Quadro 2. Os solventes e reagentes estão listados no Quadro 3. Para o preparo das soluções padrões de agrotóxicos, foram utilizados materiais de referência certificados (MRC). A solução padrão de agrotóxicos utilizada para fortificação apresentou concentrações de agrotóxicos na faixa de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, enquanto as soluções padrão aplicadas para o preparo da curva apresentaram concentrações de $0,006 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,020 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,040 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,064 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,100 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo, portanto, cinco concentrações diferentes, denominadas pontos da curva. As composições das soluções padrões estão descritas no Apêndice, no final deste trabalho.

Quadro 2 – Equipamentos utilizados

Equipamento	Balança analítica	Balança analítica	Balança analítica	CLUE-EM/EM	Centrífuga	Deionizador	Vortex
Modelo	Hank 210a	AG245	XP205	Quattro Premier XE	5810R	Milli-Q	MS3 Digital
Fabricante	Bel Engineering	Metler Toledo	Metler Toledo	Waters	Eppendorf	MilliPore	IKA

Fonte: (Do autor, 2018).

Quadro 3 – Solventes e reagentes utilizados

Solvente/ Reagente	Fabricante	Lote	Indicação de uso
Ácido fórmico	MERCK	T470170	CLUE-EM/EM
Metanol	SIGMA-ALDRICH	SHBG9607V	CLUE
Formato de amônio	SIGMA-ALDRICH	41209248	EM
Ácido acético glacial	MERCK	K39438566 850	SUPRAPUR
Sulfato de magnésio anidro	MERCK	K48448067	PA
Acetato de sódio	MERCK	AM1027868	PA
Acetonitrila	MERCK	I747430	CLUE-EM/EM

PA = para análise

SUPRAPUR = Ultra puro

Fonte: (Do autor, 2018).

3.2 Materiais

As análises foram realizadas no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS), localizado na Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

A amostra de banana, da espécie *Musa acuminata* (banana d'água), de cultivo orgânico foi adquirida em Nova Friburgo, no estado do RJ.

Após o recebimento, as amostras foram identificadas e processadas, tanto a polpa quanto a casca, com auxílio de liquidificador industrial, como preconizado pelo Codex Alimentarius (2003). Pesaram-se alíquotas de $\pm 15,0$ g, em tubos de polipropileno do tipo "falcon", que foram armazenadas no freezer, com temperatura entre -25 °C e -10 °C.

3.3 Seleção dos IAs para a validação

Foram selecionados 292 IAs, dentre substâncias registradas no Brasil e proibidas, apresentadas no Quadro 4, sendo 28 permitidos para a matriz banana. Realizou-se consulta da monografia de cada IA, na base de dados da ANVISA, para avaliar os resíduos não registrados no Brasil e os registrados, podendo ser permitidos ou não para aplicação na bananicultura.

Quadro 4 – IAs estudados na matriz banana (292 IAs) (continua)

2,6-diclorobenzamida	Clorimurom etílico	Fenbuconazol	Mefenacete	Profam
3-OH-Carbofurano	Cloroxurom	Fenehexamida	Mefosfolam	Profenofós
Abamectina	Clorpirifós	Fenmedifam	Mepanipirim	Prometom
Acefato	Clorpirifós metílico	Fenobucarbe	Mepronil	Prometrina
Acetamiprido	Clotianidina	Fenoxicarbe	Mesotriona	Propanil
Acetocloro	Coumafós	Fenpiroximato	Metalaxil	Propargito
Acibenzolar-s-metílico	Cresoxim metílico	Fenpropidina	Metamidofós	Propazina
Alacloro	Cumilurom	Fenpropimorfe	Metconazol	Propiconazol
Alanicarbe	Daimurom	Fentiona	Metfuroxam	Propizamida
Aldicarbe	Demetom-S-metílico	Fentiona sulfóxido	Metidationa	Propoxur
Aldicarbe sulfona	Desmedifam	Fentoato	Metiocarbe	Proquinazida
Aldicarbe sulfóxido	Diafentiurum	Fenurom	Metiocarbe sulfona	Protioconazol
Ametrina	Diazinona	Flonicamida	Metiocarbe sulfóxido	Quinalfós
Amicarbazona	Diclofluanida	Fluasifope-p-butílico	Metobromurom	Quinoxifem
Aminocarbe	Diclorvós	Flubendiamida	Metomil	Quizalofope etílico
Atrazina	Dicrotofós	Flufenacete	Metopreno	Rotenona

Quadro 4 – IAs estudados na matriz banana (292 IAs) (conclusão)

Azaconazol	Dietofencarbe	Flufenoxurom	Metoprotrina	Sebutilazina
Azametifós	Difenoconazol	Fluoxastrobina	Metoxifenoazida	Siduum
Azinfós etílico	Diflubenzurom	Fluquinconazol	Metoxurom	Simazina
Azinfós metílico	Dimetenamida	Flusilazol	Metrafenona	Simetrina
Azoxistrobina	Dimetoato	Flusulfamida	Metribuzim	Sulfentrazona
Benalaxil	Dimetomorfe	Flutiaceto metílico	Metsulfurom metílico	Tebuconazol
Bendiocarbe	Dimoxistrobina	Flutolanil	Mevinfós	Tebufenozida
Benfuracarbe	Diniconazol	Flutriafol	Miclobutanil	Tebufenpirade
Bentazona	Dioxacarbe	Fluxaproxade	Molinato	Tebutiuro
Benzoato de emamectina	Dissulfotom	Forclorfenuro	Monalida	Temefós
Bifenazate	Diuro	Fosalona	Monocrotofós	Tepaloxidim
Bitertanol	DMSA	Fosfamidona	Monolinuro	Terbufós
Boscalida	DMST	Fosmete	Moxidectina	Terbutetom
Bromuconazol	Dodemorfe	Foxim	Neburom	Terbutrina
Bupirimato	Doramectina	Fuberidazol	Nitenpiram	Tetraconazol
Buprofezina	Epoconazol	Furalaxil	Norflurazona	Tiabendazol
Butacloro	Eprinomectina	Furatiocarbe	Novalurom	Tiacloprido
Butocarboxim	EPTC	Halofenozida	Nuarimol	Tiametoxam
Butocarboxim sulfóxido	Espinetoram	Heptenofós	Ometoato	Tiobencarbe
Cadusafós	Espinosade	Hexaconazol	Oxadargil	Tiodicarbe
Carbaril	Espirodiclofeno	Hexitiazoxi	Oxadixil	Tiofanato metílico
Carbendazim	Espiromesifeno	Imazalil	Oxamil	Tiofanox
Carbetamida	Espirotetramato	Imazapique	Oxamil oxima	Tiofanox sulfona
Carbofurano	Espiroxamina	Imazaquim	Oxicarboxina	Tiofanox sulfóxido
Carbossulfano	Esprocarbe	Imazasulfurom	Paclobutrazol	Tolclofós metílico
Carboxina	Etidimuro	Imazetapir	Pencicuro	Tolifluanida
Carbutilato	Etiocarbe	Imibenconazol	Penconazol	Triadimefom
Carfentrazona etilica	Etiocarbe sulfona	Imidacloprido	Pendimetalina	Triadimenol
Carpropamida	Etiocarbe sulfóxido	Indoxacarbe	Picoxistrobina	Triazofós
Ciazofamida	Etiona	Ioxinil	Pimetrozina	Triciclazol
Cicloxidima	Etiprole	Iprovalicarbe	Piperonil butóxido	Triclorfom
Ciflufenamida	Etirimol	Isocarbamida	Piraclostrobina	Tridemorfe
Cihexatina	Etobenzanida	Isocarbofós	Pirazofós	Trifloxistrobina
Cimoxanil	Etofenproxi	Isofenofós	Piridabem	Triflumizol
Ciproconazol	Etofumesato	Isoprocarbe	Piridafentona	Triflumurom
Ciprodinil	Etoprofós	Isoprotiolona	Pirifenoxi	Triflusuflurom metílico
Ciromazina	Etoazol	Isoproturom	Pirimetanil	Triforina
Cletodim	Etrinofós	Isoxaflutol	Pirimicarbe	Triticonazol
Clofentezina	Famoxadona	Isoxationa	Pirimicarbe desmetil	Vamidotiona
Clorantraniliprole	Fenamidona	Lactofem	Pirimifós etílico	Zoxamida
Clorbromurom	Fenamifós	Linurom	Pirimifós metílico	-
Clorfenvinfós	Fenarimol	Malationa	Piriproxim	-
Clorfluazurom	Fenazaquina	Mandipropamida	Procloraz	-

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito são permitidos para a bananicultura (Consulta em 29/01/2019).
Fonte: (Do autor, 2018).

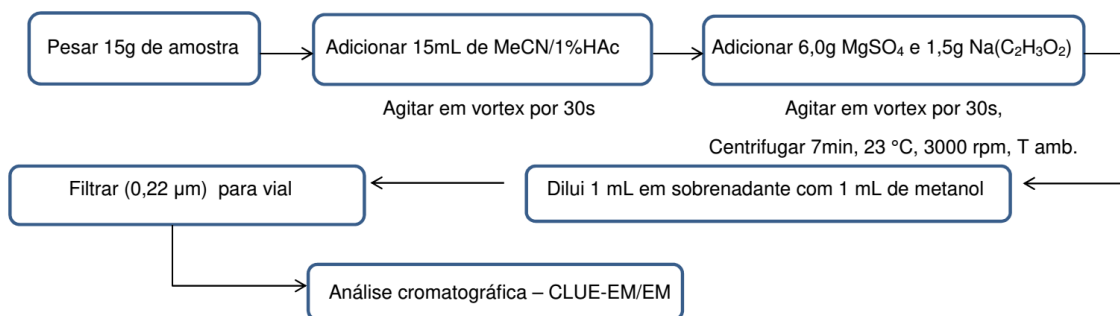
3.4 Extração multirresíduos pelo método QuEChERS

A Figura 1 apresenta o fluxograma do método QuEChERS empregado nesse trabalho. A partir das amostras de banana previamente pesadas, foram feitas

fortificações que serão descritas posteriormente. Após 15 minutos, adicionou-se 15,0 mL de solução de acetonitrila (MeCN)/ 1% de ácido acético (HAc). Em seguida, adicionou-se uma fase contendo 6,0 g de sulfato de magnésio (MgSO_4) e 1,5 g de acetato de sódio ($\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$). As amostras foram centrifugadas por 7 minutos em temperatura de $\pm 20,0$ °C e o extrato resultante foi coletado e armazenado em frasco de vidro.

Para a análise por CLUE-EM/EM, foi pipetado 1,0 mL do extrato, que foi diluído 1:1 com metanol grau cromatográfico e a solução final foi filtrada para um frasco do tipo *vial*, através de um filtro de membrana de 0,22 μm . Para o preparo da curva padrão, as soluções correspondentes aos pontos da curva são diluídas 1:1 com um extrato de banana não fortificado (branco), proveniente da mesma amostra de banana utilizada em toda a validação.

Figura 1 – Fluxograma do método QuEChERS



Fonte: (Adaptado de ANASTASSIADES *et al.*, 2003).

3.5 Análise por CLUE-EM/EM

No presente trabalho, a técnica utilizada foi a CLUE-EM/EM, com fonte de íons do tipo ionização por eletronebulização e analisador do tipo triplo quadrupolo.

O equipamento utilizado (CLUE-EM/EM) (Waters, EUA) modelo ACQUITY UPLC™ é equipado com um sistema binário de bombas, injetor automático, degaseificador, forno, coluna de fase reversa ACQUITY UPLC™ BEH C_{18} (Waters, EUA) e pré-coluna VanGuard™ BEH C_{18} (Waters, EUA). Já o EM/EM (Waters, EUA) é modelo Quattro Premier XE™, contendo fonte de ionização do tipo IEN (Z-Spray™) e analisador do tipo triplo quadrupolo. O equipamento foi operado em modo de ionização positivo. O gás de colisão aplicado foi o nitrogênio.

A fase móvel de corrida contém 87,5 % de fase A1 e 12,5 % de fase B1, sendo a fase A1 composta por 0,315 g L⁻¹ de formato de amônio, 1 % de ácido fórmico, 10 % de metanol em água deionizada, e a fase B1 é constituída por metanol grau cromatográfico. Também são utilizadas duas fases móveis de limpeza do sistema, A2 e B2, constituídas por 5 % e 25 % de metanol, respectivamente, em solvente aquoso. Todas as fases móveis foram filtradas e degaseificadas antes de serem inseridas no sistema de CLUE.

Para o sistema de detecção utilizado, as transições foram separadas por 23 janelas, contendo no máximo 30 transições, selecionadas de acordo com o tempo de retenção.

3.6 Validação

Os parâmetros de validação e seus critérios de aceitação estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de validação e critérios de aceitação

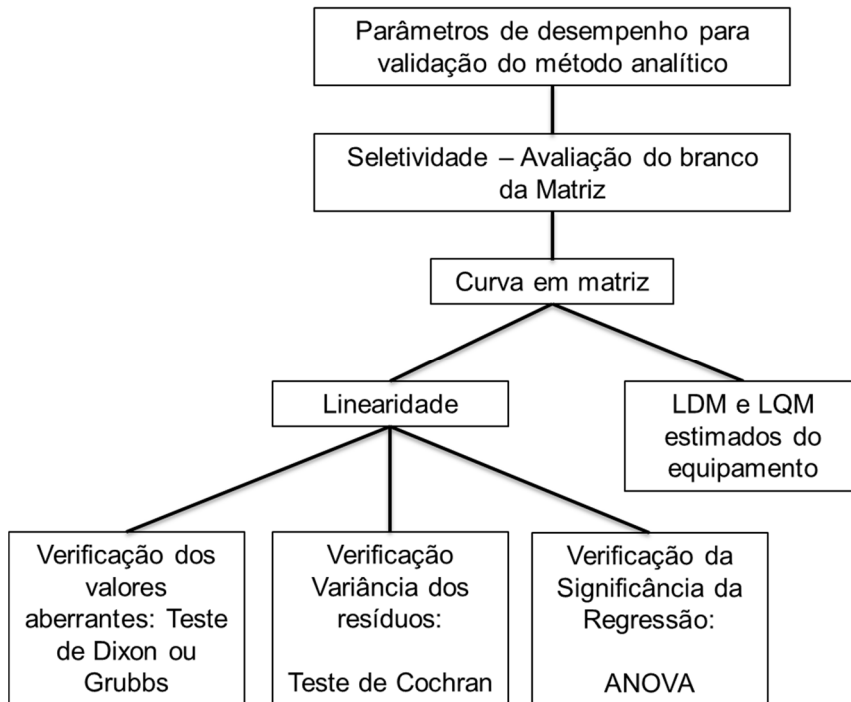
Parâmetro	Critério
Seletividade	Ausência de interferentes de interesse na matriz
Linearidade/ Faixa de trabalho	Significância da regressão
LQM	Razão sinal/ruído $\geq 10^1$
Exatidão/ Recuperação	70 - 120 % (no LQM e dois níveis superiores) ²
Precisão/ Repetibilidade	Coefficiente de variação ≤ 20 % (no LQM e dois níveis superiores) ²

¹ Fonte: (INMETRO, 2016).

² Fonte: (SANTE, 2018).

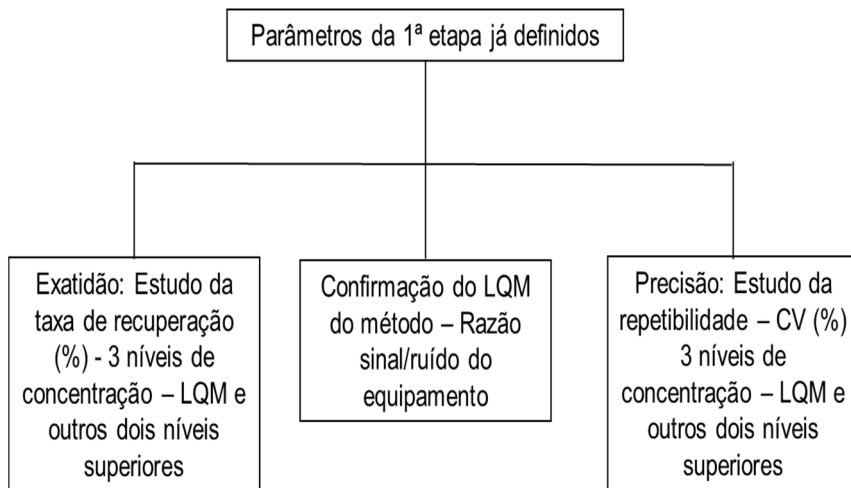
Todos os dados da validação foram também descritos em um relatório de validação, mantido no próprio setor. As Figuras 2 e 3 esquematizam as etapas da validação.

Figura 2 – Validação de metodologia analítica - 1ª etapa



LDM – limite de detecção do método/ LQM – limite de quantificação do método
 Fonte: (INMETRO, 2016).

Figura 3 – Validação de metodologia analítica - 2ª etapa



CV – coeficiente de variação/ LQM – limite de quantificação do método
 Fonte: (INMETRO, 2016; SANTE, 2018).

3.6.1 Seletividade

Foi avaliada a presença de interferentes na amostra selecionada, em uma análise laboratorial rotineira, anteriormente à validação.

3.6.1.1 Efeito matriz

O efeito matriz foi considerado desde o início da validação, a partir da curva padrão preparada com o extrato da matriz de banana orgânica e soluções padrões de agrotóxicos.

3.6.2 Linearidade e faixa de trabalho

A faixa de trabalho aplicada representa a metade das concentrações presentes nos pontos da curva, sendo as seguintes:

0,003 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 1) – solução 2136-I;

0,010 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 2) – solução 2137-I;

0,020 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 3) – solução 2138-I;

0,032 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 4) – solução 2139-I e

0,050 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 5) – solução 2140-I.

Para o parâmetro linearidade, os testes estatísticos avaliaram a presença de valores aberrantes, homogeneidade da variância (homocedasticidade) e significância da regressão. A presença de valores aberrantes foi observada pelo teste de Grubbs. Já a homocedasticidade foi avaliada pelo teste de Cochran. A significância da regressão foi avaliada pela Análise de Variância da Regressão (ANOVA), através do teste F-Snedecor (INMETRO, 2016). Todos os testes citados foram efetuados automaticamente em uma planilha Excel, delineada exclusivamente para fins de validação de metodologias de análise.

3.6.3 Determinação do LDM e LQM

O LDM e o LQM foram obtidos no software do CLUE-EM/EM. Visto que a presente validação objetiva a quantificação dos agrotóxicos, o LDM não foi aferido, somente estimado, através da equação:

$$\text{LDM} = \text{LQM} / 3$$

O LQM foi avaliado através da razão sinal/ruído, verificando, entre os níveis estudados, aquele que satisfizes os critérios de aceitação definidos.

3.6.4 Recuperação e repetibilidade

Para verificação da recuperação e repetibilidade foram realizadas fortificações em quatro níveis diferentes, N1, N2, N3 e N4. A Tabela 2 lista as concentrações aplicadas para cada nível. Fizeram-se cinco replicatas para cada nível de fortificação, de acordo com o documento SANTE (2018). A solução padrão aplicada para as fortificações foi a 2133-I.

Tabela 2 – Fortificações das amostras de banana

Nível	Concentração resultante na amostra ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Concentração resultante na amostra (mg kg^{-1})
N1	0,0065	0,0067
N2	0,0125	0,0133
N3	0,0181	0,0200
N4	0,0235	0,0267

Fonte: (Do autor, 2018).

3.7 Avaliação das amostras obtidas do comércio varejista

Após a finalização da validação, foram analisadas 10 amostras obtidas em supermercados, feiras e quitandas, de cultivo tradicional ou orgânico, descritas na Tabela 3. Os resultados para os IAs encontrados foram comparados com as monografias oficiais, para avaliar a satisfatoriedade do produto, pois os produtos de cultivo tradicional podem conter resíduos de IAs permitidos, abaixo do LMR estipulado para a cultura de banana.

Tabela 3 – Descrição das amostras de banana obtidas no comércio varejista

Código da amostra	Tipo de cultivo	Local da compra	Origem
T1	Tradicional	Jacarepaguá, Rio de Janeiro	Janaúba - MG
T2	Tradicional	Largo do Barradas, Niterói	CEASA de São Gonçalo - RJ
T3	Tradicional	Maracanã, Rio de Janeiro	Janaúba - MG
T4	Tradicional	Centro, Niterói	Janaúba - MG
T5	Tradicional	Tijuca, Rio de Janeiro	MG
T6	Tradicional	Bangu, Rio de Janeiro	Itaguaí - RJ
T7	Tradicional	Barra da Tijuca, Rio de Janeiro	Janaúba - MG
T8	Tradicional	Maria da Graça, Rio de Janeiro	Janaúba - MG
T9	Tradicional	Campo Grande, Rio de Janeiro	CEASA de Irajá - RJ
O1	Orgânico	Botafogo, Rio de Janeiro	Cariacica - ES

Fonte: (Do autor, 2019).

Foram adquiridas amostras de banana na cidade do Rio de Janeiro e Niterói, na quantidade de cerca de 1 kg, como preconizado pelo Codex Alimentarius (2003), ou seja, com polpa e casca. Essas foram processadas e submetidas à extração QuEChERS e à análise por CLUE-EM/EM nas mesmas condições utilizadas para a validação. Foi adicionado um *surrogate*, sendo 1,0 mL de uma solução de propoxur de concentração $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Além do *surrogate*, fez-se extração de duas amostras-controle, que foram fortificadas nos níveis N1 ($0,007 \text{ mg kg}^{-1}$) e N2 ($0,013 \text{ mg kg}^{-1}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Quadro 5 apresenta o panorama dos 292 IAs avaliados no estudo (Consulta na página da ANVISA em 29/01/2019).

Quadro 5 – Panorama dos resíduos avaliados na validação da matriz banana (continua)

Substância	LMR (mg kg ⁻¹)	Substância	LMR (mg kg ⁻¹)
	Banana		Banana
2,6-diclorobenzamida	Excluído ou não registrado no Brasil	Fosmete	NA
3-OH-Carbofurano	Excluído ou não registrado no Brasil	Foxim	NA
Abamectina	NA	Fuberidazol	Excluído ou não registrado no Brasil
Acefato	NA	Furalaxil	Excluído ou não registrado no Brasil
Acetamiprido	NA	Furatiocarbe	Excluído ou não registrado no Brasil
Acetocloro	NA	Halofenozida	Excluído ou não registrado no Brasil
Acibenzolar-s-metílico	NA	Heptenofós	Excluído ou não registrado no Brasil
Alacloro	NA	Hexaconazol	NA
Alanicarbe	NA	Hexitiazoxi	NA
Aldicarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Imazalil	1,00
Aldicarbe sulfona	Excluído ou não registrado no Brasil	Imazapique	NA
Aldicarbe sulfóxido	Excluído ou não registrado no Brasil	Imazaquim	NA
Ametrina	0,07	Imzetapir	NA
Amicarbazona	NA	Imazosulfurom	Excluído ou não registrado no Brasil
Aminocarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Imibenconazol	NA
Atrazina	NA	Imidacloprido	0,10
Azaconazol	Excluído ou não registrado no Brasil	Indoxacarbe	NA
Azametifós	NA	Ioxinil	Excluído ou não registrado no Brasil
Azinfós etílico	Excluído ou não registrado no Brasil	Iprovalicarbe	NA
Azinfós metílico	Excluído ou não registrado no Brasil	Isocarbamida	Excluído ou não registrado no Brasil
Azoxistrobina	2,00	Isocarbofós	Excluído ou não registrado no Brasil
Benalaxil	NA	Isofenofós	Excluído ou não registrado no Brasil
Bendiocarbe	NA	Isoprocarbe	Excluído ou não registrado no Brasil
Benfuracarbe	NA	Isoprotiolona	Excluído ou não registrado no Brasil
Bentazona	NA	Isoproturom	Excluído ou não registrado no Brasil
Benzoato de emamectina	NA	Isoxaflutol	NA
Bifenazate	Excluído ou não registrado no Brasil	Isoxationa	Excluído ou não registrado no Brasil
Bitertanol	NA	Lactofem	NA

Quadro 5 – Panorama dos resíduos avaliados na validação da matriz banana (continuação)

Substância	LMR (mg kg ⁻¹)	Substância	LMR (mg kg ⁻¹)
	Banana		Banana
Boscalida	0,10	Linurom	NA
Bromuconazol	0,50	Malationa	NA
Bupirimato	Excluído ou não registrado no Brasil	Mandipropamida	NA
Buprofezina	NA	Mefenacete	Excluído ou não registrado no Brasil
Butacloro	Excluído ou não registrado no Brasil	Mefosfolam	Excluído ou não registrado no Brasil
Butocarboxim	Excluído ou não registrado no Brasil	Mepanipirim	Excluído ou não registrado no Brasil
Butocarboxim sulfóxido	Excluído ou não registrado no Brasil	Mepronil	Excluído ou não registrado no Brasil
Cadusafós	NA	Mesotriona	NA
Carbaril	0,20	Metalaxil	Excluído ou não registrado no Brasil
Carbendazim	NA	Metamidofós	Excluído ou não registrado no Brasil
Carbetamida	Excluído ou não registrado no Brasil	Metconazol	NA
Carbofurano	Excluído ou não registrado no Brasil	Metfuroxam	Excluído ou não registrado no Brasil
Carbossulfano	NA	Metidationa	NA
Carboxina	NA	Metiocarbe	NA
Carbutilato	Excluído ou não registrado no Brasil	Metiocarbe sulfona	Excluído ou não registrado no Brasil
Carfentrazona etílica	NA	Metiocarbe sulfóxido	Excluído ou não registrado no Brasil
Carpropamida	NA	Metobromurom	Excluído ou não registrado no Brasil
Ciazofamida	NA	Metomil	NA
Cicloxidima	Excluído ou não registrado no Brasil	Metopreno	NA
Ciflufenamida	Excluído ou não registrado no Brasil	Metoxifenzida	NA
Cihexatina	Excluído ou não registrado no Brasil	Metoxurom	Excluído ou não registrado no Brasil
Cimoxanil	NA	Metrafenona	Excluído ou não registrado no Brasil
Ciproconazol	NA	Metribuzim	NA
Ciprodinil	NA	Metoprotrina	Excluído ou não registrado no Brasil
Ciromazina	NA	Metsulfurom metílico	NA
Cletodim	NA	Mevinfós	NA
Clofentezina	NA	Miclobutanil	NA
Clorantraniliprole	NA	Molinato	NA
Clorbromurom	Excluído ou não registrado no Brasil	Monalida	Excluído ou não registrado no Brasil
Clorfenvinfós	Excluído ou não registrado no Brasil	Monocrotofós	Excluído ou não registrado no Brasil
Clorfluazurom	NA	Monolinurom	Excluído ou não registrado no Brasil
Clorimurom etílico	NA	Moxidectina	NA – uso veterinário
Cloroxurom	Excluído ou não registrado no Brasil	Neburom	Excluído ou não registrado no Brasil
Clorpirifós	0,01	Nitenpiram	NA – uso veterinário
Clorpirifós metílico	Excluído ou não registrado no Brasil	Norflurazona	Excluído ou não registrado no Brasil
Clotianidina	NA	Novalurom	NA
Coumafós	NA – uso veterinário	Nuarimol	Excluído ou não registrado no Brasil

Quadro 5 – Panorama dos resíduos avaliados na validação da matriz banana (continuação)

Substância	LMR (mg kg ⁻¹)	Substância	LMR (mg kg ⁻¹)
	Banana		Banana
Cresoxim metílico	0,01	Ometoato	Excluído ou não registrado no Brasil
Cumiluroom	Excluído ou não registrado no Brasil	Oxadiargil	NA
Daimurom	Excluído ou não registrado no Brasil	Oxadixil	Excluído ou não registrado no Brasil
Demetom-S-metílico	Excluído ou não registrado no Brasil	Oxamil	Excluído ou não registrado no Brasil
Desmedifam	Excluído ou não registrado no Brasil	Oxamil oxima	Excluído ou não registrado no Brasil
Diafentiurom	NA	Oxicarboxina	NA
Diazinona	NA	Paclobutrazol	NA
Diclofluanida	Excluído ou não registrado no Brasil	Pencicurom	NA
Diclorvós	NA	Penconazol	Excluído ou não registrado no Brasil
Dicrotofós	Excluído ou não registrado no Brasil	Pendimetalina	NA
Dietofencarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Picoxistrobina	NA
Difenoconazol	0,50	Pimetrozina	NA
Diflubenzurom	NA	Piperonil butóxido	Excluído ou não registrado no Brasil
Dimetenamida	NA	Piraclostrobina	0,50
Dimetoato	NA	Pirazofós	NA
Dimetomorfe	NA	Piridabem	NA
Dimoxistrobina	NA	Piridafentiona	NA
Diniconazol	Excluído ou não registrado no Brasil	Pirifenoxi	Excluído ou não registrado no Brasil
Dioxacarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Pirimetanil	0,10
Dissulfotom	NA	Pirimicarbe	NA
Diurom	0,10	Pirimicarbe desmetil	Excluído ou não registrado no Brasil
DMSA	Excluído ou não registrado no Brasil	Pirimifós etílico	Excluído ou não registrado no Brasil
DMST	Excluído ou não registrado no Brasil	Pirimifós metílico	NA
Dodemorfe	Excluído ou não registrado no Brasil	Piriproxifem	NA
Doramectina	NA – uso veterinário	Procloraz	Excluído ou não registrado no Brasil
Epoxiconazol	0,10	Profam	Excluído ou não registrado no Brasil
Eprinomectina	Excluído ou não registrado no Brasil	Profenofós	NA
EPTC	Excluído ou não registrado no Brasil	Prometom	Excluído ou não registrado no Brasil
Espinetoram	NA	Prometrina	NA
Espinosade	NA	Propanil	NA
Espiroidiclofeno	NA	Propargito	NA
Espiromesifeno	NA	Propazina	Excluído ou não registrado no Brasil
Espirotetramato	Excluído ou não registrado no Brasil	Propiconazol	0,10
Espiroxamina	Excluído ou não registrado no Brasil	Propizamida	Excluído ou não registrado no Brasil
Esprocarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Propoxur	NA
Etidimurom	Excluído ou não registrado no Brasil	Proquinazida	Excluído ou não registrado no Brasil

Quadro 5 – Panorama dos resíduos avaliados na validação da matriz banana (continuação)

Substância	LMR (mg kg ⁻¹)	Substância	LMR (mg kg ⁻¹)
	Banana		Banana
Etiofencarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Protioconazol	NA
Etiofencarbe sulfona	Excluído ou não registrado no Brasil	Quinalfós	Excluído ou não registrado no Brasil
Etiofencarbe sulfóxido	Excluído ou não registrado no Brasil	Quinoxifem	Excluído ou não registrado no Brasil
Etiona	NA	Quizalofope etílico	NA
Etiprole	NA	Rotenona	Excluído ou não registrado no Brasil
Etirimol	Excluído ou não registrado no Brasil	Sebutilazina	Excluído ou não registrado no Brasil
Etobenzanida	Excluído ou não registrado no Brasil	Sidurom	Excluído ou não registrado no Brasil
Etofenproxi	NA	Simazina	0,02
Etofumesato	Excluído ou não registrado no Brasil	Simetrina	Excluído ou não registrado no Brasil
Etoprofós	NA	Sulfentrazona	NA
Etoxazol	NA	Tebuconazol	0,30
Etrinfós	Excluído ou não registrado no Brasil	Tebufenozida	NA
Famoxadona	NA	Tebufenpirade	Excluído ou não registrado no Brasil
Fenamidona	NA	Tebutiurrom	NA
Fenamifós	0,10	Temefós	NA
Fenarimol	NA	Tepraloxidim	NA
Fenazaquina	Excluído ou não registrado no Brasil	Terbufós	0,05
Fenbuconazol	Excluído ou não registrado no Brasil	Terbumetom	Excluído ou não registrado no Brasil
Fenehexamida	Excluído ou não registrado no Brasil	Terbutrina	Excluído ou não registrado no Brasil
Fenmedifam	Excluído ou não registrado no Brasil	Tetraconazol	0,20
Fenobucarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Tiabendazol	6,00
Fenoxicarbe	Excluído ou não registrado no Brasil	Tiacloprido	0,05
Fenpiroximato	NA	Tiametoxam	NA
Fenpropidina	Excluído ou não registrado no Brasil	Tiobencarbe	NA
Fenpropimorfe	1,00	Tiodicarbe	NA
Fentiona	NA	Tiofanato metílico	0,50
Fentiona sulfóxido	Excluído ou não registrado no Brasil	Tiofanox	Excluído ou não registrado no Brasil
Fentoato	NA	Tiofanox sulfona	Excluído ou não registrado no Brasil
Fenurom	Excluído ou não registrado no Brasil	Tiofanox sulfóxido	Excluído ou não registrado no Brasil
Flonicamida	NA	Tolclofós metílico	Excluído ou não registrado no Brasil
Fluasifope-p-butílico	NA	Tolifluanida	NA
Flubendiamida	NA	Triadimefom	NA
Flufenacete	Excluído ou não registrado no Brasil	Triadimenol	0,20
Flufenoxurom	NA	Triazofós	NA
Fluoxastrobina	Excluído ou não registrado no Brasil	Triciclazol	NA
Fluquinconazol	NA	Triclorfom	Excluído ou não registrado no Brasil

Quadro 5 – Panorama dos resíduos avaliados na validação da matriz banana (conclusão)

Substância	LMR (mg kg ⁻¹)	Substância	LMR (mg kg ⁻¹)
	Banana		Banana
Flusilazol	Excluído ou não registrado no Brasil	Tridemorfe	0,10
Flusulfamida	Excluído ou não registrado no Brasil	Trifloxistrobina	0,05
Flutiaceto metílico	Excluído ou não registrado no Brasil	Triflumizol	NA
Flutolanil	NA	Triflumurom	NA
Flutriafol	0,10	Triflusuflurom metílico	Excluído ou não registrado no Brasil
Fluxapiroxade	NA	Triforina	NA
Forclorfenurum	Excluído ou não registrado no Brasil	Triticonazol	NA
Fosalona	NA	Vamidotiona	Excluído ou não registrado no Brasil
Fosfamidona	Excluído ou não registrado no Brasil	Zoxamida	NA

NA: não autorizado para cultura.

Fonte: (ANVISA, 2019).

No sistema de detecção EM/EM do tipo triplo quadrupolo, é possível selecionar transições específicas, a partir de um íon precursor. Para cada substância, deve haver pelo menos duas transições/íons, denominadas transição de quantificação e de confirmação. O critério de escolha das transições foi a maior área do pico, sendo a transição de quantificação a de maior área. Além disso, a razão entre as transições deve estar dentro do intervalo de 30 % da média da curva padrão (SANTE, 2018). Portanto, para a confirmação da presença de determinado agrotóxico, deve-se verificar a razão entre as transições, tempo de retenção e a forma dos picos.

4.1 Seletividade

Não foram observados picos interferentes no tempo de retenção dos agrotóxicos de interesse.

Além disso, a amostra de banana proveniente de Nova Friburgo não apresentou os IAs investigados. Portanto, foi adequada para a validação.

4.1.1 Efeito matriz

O efeito matriz geralmente é avaliado utilizando uma comparação estatística entre uma curva padrão em solvente e uma curva efetuada na matriz estudada, nesse caso banana (INMETRO, 2016). Porém, visto que há uma grande gama de analitos a serem investigados e as matrizes de alimentos geram extratos complexos, considerou-se que há efeito matriz para a análise. Logo, ele foi considerado desde o início da validação, com a inclusão de extrato matriz de banana na curva padrão em matriz, não sendo avaliado.

4.2 Linearidade e faixa de trabalho

A Tabela 4 apresenta os valores dos coeficientes de correlação (r) e determinação (R^2) obtidos na validação, provenientes dos níveis N1 (0,007 mg kg⁻¹), N2 (0,013 mg kg⁻¹), N3 (0,020 mg kg⁻¹) e N4 (0,027 mg kg⁻¹).

Tabela 4 – Resultados da avaliação de r e R^2 na matriz banana (continua)

Substância	Avaliação da curva analítica (N1)		Avaliação da curva analítica (N2, N3 e N4)	
	r	R^2	r	R^2
2,6-diclorobenzamida	0,9621	0,9257	0,9928	0,9857
3-OH-Carbofurano	0,9974	0,9947	0,9964	0,9928
Abamectina	0,9843	0,9688	0,9730	0,9468
Acefato	0,9986	0,9973	0,9974	0,9947
Acetamiprido	0,9953	0,9906	0,9960	0,9921
Acetocloro	0,9907	0,9816	0,9871	0,9743
Acibenzolar-s-metílico	0,9746	0,9498	0,9842	0,9687
Alacloro	0,9972	0,9943	0,9978	0,9957
Alanicarbe	0,9949	0,9897	0,9849	0,9700
Aldicarbe	0,9955	0,9910	0,9964	0,9927
Aldicarbe sulfona	0,9923	0,9846	0,9926	0,9852
Aldicarbe sulfóxido	0,9988	0,9977	0,9972	0,9945
Ametrina	0,9986	0,9972	0,9953	0,9906
Amicarbazona	0,9971	0,9943	0,9948	0,9896
Aminocarbe	0,9981	0,9961	0,9957	0,9915
Atrazina	0,9922	0,9845	0,9980	0,9959
Azaconazol	0,9941	0,9883	0,9963	0,9926
Azametifós	0,9969	0,9937	0,9960	0,9920
Azinfós etílico	0,9987	0,9974	0,9996	0,9992
Azinfós metílico	0,9975	0,9949	0,9965	0,9931
Azoxistrobina	0,9986	0,9972	0,9980	0,9960
Benalaxil	0,9950	0,9900	0,9982	0,9964
Bendiocarbe	0,9936	0,9873	0,9958	0,9916
Benfuracarbe	0,9633	0,9280	0,9877	0,9756
Bentazona	0,9885	0,9771	0,9862	0,9725
Benzoato de emamectina	0,9937	0,9873	0,9933	0,9866
Bifenazate	0,9975	0,9950	0,9954	0,9908
Bitertanol	0,9958	0,9916	0,9968	0,9937
Boscalida	0,9989	0,9977	0,9979	0,9958

Tabela 5 – Resultados da avaliação de r e R² na matriz banana (continuação)

Substância	Avaliação da curva analítica (N1)		Avaliação da curva analítica (N2, N3 e N4)	
	r	R ²	r	R ²
Bromuconazol	0,9164	0,8398	0,9921	0,9842
Bupirinato	0,9980	0,9960	0,9979	0,9959
Buprofezina	0,9977	0,9955	0,9971	0,9943
Butacloro	0,9923	0,9847	0,9955	0,9911
Butocarboxim	0,9883	0,9767	0,9882	0,9765
Butocarboxim sulfóxido	0,9989	0,9979	0,9970	0,9940
Cadusafós	0,9872	0,9745	0,9923	0,9847
Carbaril	0,9969	0,9938	0,9977	0,9954
Carbendazim	0,9990	0,9980	0,9973	0,9945
Carbetamida	0,9940	0,9881	0,9947	0,9894
Carbofurano	0,9969	0,9939	0,9968	0,9936
Carbossulfano	0,9752	0,9509	0,4735	0,2242
Carboxina	0,9967	0,9935	0,9983	0,9965
Carbutilato	0,9956	0,9913	0,9971	0,9942
Carfentrazona etílica	0,9964	0,9927	0,9980	0,9961
Carpropamida	0,9984	0,9968	0,9947	0,9895
Ciazofamida	0,9975	0,9950	0,9966	0,9932
Cicloxidima	0,9960	0,9920	0,9947	0,9895
Ciflufenamida	0,9965	0,9930	0,9961	0,9921
Cihexatina	0,9925	0,9851	0,9982	0,9964
Cimoxanil	0,9953	0,9906	0,9955	0,9911
Ciproconazol	0,9964	0,9929	0,9953	0,9905
Ciprodinil	0,9976	0,9953	0,9965	0,9930
Ciromazina	0,9970	0,9940	0,9763	0,9531
Cletodim	0,9970	0,9941	0,9813	0,9630
Clofentezina	0,9811	0,9626	0,9685	0,9381
Clorantraniliprole	0,9975	0,9950	0,9953	0,9907
Clorbromurom	0,9968	0,9936	0,9974	0,9948
Clorfenvinfós	0,9969	0,9938	0,9979	0,9958
Clorfluazurom	0,9935	0,9871	0,9908	0,9818
Clorimurom etílico	0,9852	0,9707	0,9737	0,9481
Cloroxurom	0,9969	0,9938	0,9984	0,9968
Clorpirifós	0,9940	0,9881	0,9935	0,9871
Clorpirifós metílico	0,9917	0,9835	0,9899	0,9799
Clotianidina	0,9924	0,9848	0,9962	0,9925
Coumafós	0,9957	0,9913	0,9979	0,9958
Cresoxim metílico	0,9962	0,9923	0,9971	0,9941
Cumilurom	0,9774	0,9553	0,9724	0,9456
Daimurom	0,9982	0,9965	0,9963	0,9926
Demetom-S-metílico	0,9873	0,9747	0,9986	0,9972
Desmedifam	0,9938	0,9877	0,9984	0,9968
Diafentiurom	0,9979	0,9958	0,9978	0,9956
Diazinona	0,9971	0,9942	0,9969	0,9939
Diclofluanida	0,9979	0,9959	0,9989	0,9979
Diclorvós	0,9962	0,9924	0,9967	0,9934
Dicrotofós	0,9873	0,9748	0,9924	0,9848
Dietofencarbe	0,9966	0,9933	0,9984	0,9968
Difenoconazol	0,9958	0,9917	0,9969	0,9937
Diflubenzurom	0,9978	0,9956	0,9961	0,9923
Dimetenamida	0,9981	0,9962	0,9981	0,9961
Dimetoato	0,9955	0,9910	0,9977	0,9954
Dimetomorfe	0,9967	0,9934	0,9966	0,9932
Dimoxistrobina	0,9967	0,9935	0,9949	0,9898
Diniconazol	0,9954	0,9908	0,9974	0,9948
Dioxacarbe	0,9933	0,9866	0,9959	0,9918
Dissulfotom	0,9926	0,9853	0,9905	0,9812
Diurom	0,9988	0,9975	0,9975	0,9949
DMSA	0,9831	0,9666	0,9844	0,9690
DMST	0,9977	0,9954	0,9968	0,9936
Dodemorfe	0,9971	0,9941	0,9945	0,9890
Doramectina	0,9895	0,9792	0,9954	0,9908

Tabela 6 – Resultados da avaliação de r e R² na matriz banana (continuação)

Substância	Avaliação da curva analítica (N1)		Avaliação da curva analítica (N2, N3 e N4)	
	r	R ²	r	r
Epoxiconazol	0,9982	0,9964	0,9985	0,9970
Eprinomectina	0,9899	0,9799	0,9866	0,9734
EPTC	0,9901	0,9804	0,9917	0,9835
Espinetoram	0,9964	0,9927	0,9939	0,9879
Espinosade	0,9967	0,9935	0,9962	0,9925
Espirodiclofeno	0,9887	0,9776	0,9968	0,9937
Espiromesifeno	0,9933	0,9866	0,9959	0,9919
Espirotriamato	0,9978	0,9957	0,9960	0,9921
Espiroxamina	0,9973	0,9947	0,9970	0,9940
Esprocarbe	0,9971	0,9942	0,9978	0,9956
Etidimurom	0,9985	0,9970	0,9984	0,9968
Etiofencarbe	0,9951	0,9901	0,9961	0,9922
Etiofencarbe sulfona	0,9923	0,9848	0,9972	0,9945
Etiofencarbe sulfóxido	0,9931	0,9863	0,9934	0,9869
Etiona	0,9962	0,9924	0,9988	0,9975
Etiprole	0,9952	0,9903	0,9960	0,9920
Etimol	0,9983	0,9966	0,9968	0,9936
Etobenzanida	0,9944	0,9889	0,9937	0,9874
Etofenproxi	0,9915	0,9831	0,9953	0,9907
Etofumesato	0,9983	0,9967	0,9982	0,9964
Etoprofós	0,9953	0,9905	0,9982	0,9964
Etoxazol	0,9979	0,9959	0,9972	0,9944
Etrinfós	0,9979	0,9958	0,9942	0,9884
Famoxadona	0,9964	0,9929	0,9888	0,9778
Fenamidona	0,9957	0,9914	0,9958	0,9916
Fenamifós	0,9969	0,9938	0,9974	0,9949
Fenarimol	0,9964	0,9928	0,9914	0,9830
Fenazaquina	0,9962	0,9924	0,9937	0,9875
Fenbuconazol	0,9955	0,9909	0,9959	0,9918
Fenehexamida	0,9948	0,9896	0,9963	0,9926
Fenmedifam	0,9973	0,9946	0,9958	0,9916
Fenobucarbe	0,9961	0,9922	0,9971	0,9942
Fenoxicarbe	0,9981	0,9963	0,9984	0,9968
Fenpiroximato	0,9859	0,9720	0,9953	0,9906
Fenpropidina	0,9953	0,9907	0,9958	0,9915
Fenpropimorfe	0,9949	0,9899	0,9953	0,9906
Fentiona	0,9887	0,9776	0,9867	0,9735
Fentiona sulfóxido	0,9964	0,9928	0,9969	0,9939
Fentoato	0,9975	0,9950	0,9984	0,9969
Fenurom	0,9967	0,9933	0,9972	0,9944
Flonicamida	0,9926	0,9853	0,9919	0,9839
Fluasifope-p-butílico	0,9979	0,9958	0,9988	0,9976
Flubendiamida	0,8291	0,6874	0,9584	0,9185
Flufenacete	0,9982	0,9963	0,9989	0,9978
Flufenoxurom	0,9993	0,9985	0,9982	0,9963
Fluoxastrobina	0,9974	0,9949	0,9978	0,9956
Fluquinconazol	0,9074	0,8233	0,9822	0,9648
Flusilazol	0,9963	0,9926	0,9977	0,9953
Flusulfamida	0,7828	0,6127	0,9445	0,8921
Flutiaceto metílico	0,9899	0,9798	0,9803	0,9610
Flutolanil	0,9983	0,9966	0,9977	0,9954
Flutriafol	0,9966	0,9932	0,9983	0,9967
Fluxaproxade	0,9928	0,9857	0,9984	0,9967
Forclorfenurum	0,9941	0,9883	0,9953	0,9907
Fosalona	0,9951	0,9903	0,9974	0,9947
Fosfamidona	0,9960	0,9921	0,9918	0,9836
Fosmete	0,9959	0,9919	0,9974	0,9949
Foxim	0,9960	0,9920	0,9977	0,9954
Fuberidazol	0,9988	0,9975	0,9940	0,9881
Furalaxil	0,9979	0,9959	0,9969	0,9939
Furatiocarbe	0,9959	0,9919	0,9980	0,9959

Tabela 7 – Resultados da avaliação de r e R² na matriz banana (continuação)

Substância	Avaliação da curva analítica (N1)		Avaliação da curva analítica (N2, N3 e N4)	
	r	R ²	r	r
Halofenozida	0,9979	0,9958	0,9980	0,9960
Heptenofós	0,9954	0,9909	0,9986	0,9972
Hexaconazol	0,9979	0,9957	0,9968	0,9936
Hexitiazoxi	0,9965	0,9930	0,9858	0,9718
Imazalil	0,9960	0,9920	0,9965	0,9929
Imazapique	0,9969	0,9938	0,9942	0,9885
Imazaquim	0,9983	0,9965	0,9988	0,9976
Imazetapir	0,9945	0,9890	0,9960	0,9920
Imazosulfurom	0,9944	0,9888	0,9890	0,9781
Imibenconazol	0,9934	0,9869	0,9984	0,9968
Imidacloprido	0,9976	0,9951	0,9969	0,9939
Indoxacarbe	0,9943	0,9886	0,9953	0,9905
Ioxinil	0,9346	0,8735	0,9870	0,9742
Iprovalicarbe	0,9968	0,9937	0,9963	0,9925
Isocarbamida	0,9953	0,9907	0,9966	0,9933
Isocarbofós	0,9731	0,9470	0,9453	0,8935
Isofenofós	0,9957	0,9915	0,9938	0,9876
Isoprocarbe	0,9964	0,9927	0,9937	0,9875
Isoprotiolona	0,9946	0,9892	0,9954	0,9908
Isoproturom	0,9968	0,9935	0,9974	0,9947
Isoxaflutol	0,9832	0,9667	0,9965	0,9929
Isoxationa	0,9960	0,9921	0,9976	0,9953
Lactofem	0,9932	0,9864	0,9969	0,9939
Linurom	0,9960	0,9920	0,9996	0,9992
Malationa	0,9977	0,9954	0,9958	0,9916
Mandipropamida	0,9985	0,9970	0,9985	0,9970
Mefenacete	0,9975	0,9951	0,9968	0,9937
Mefosfolam	0,9974	0,9948	0,9977	0,9954
Mepanipirim	0,9973	0,9946	0,9972	0,9944
Mepronil	0,9975	0,9950	0,9980	0,9959
Mesotriona	0,9904	0,9809	0,9972	0,9945
Metalaxil	0,9957	0,9915	0,9972	0,9943
Metamidofós	0,9990	0,9980	0,9953	0,9907
Metconazol	0,9971	0,9942	0,9978	0,9956
Metfuroxam	0,9982	0,9963	0,9976	0,9952
Metidationa	0,9959	0,9919	0,9977	0,9955
Metiocarbe	0,9927	0,9854	0,9988	0,9975
Metiocarbe sulfona	0,9972	0,9944	0,9970	0,9939
Metiocarbe sulfóxido	0,9944	0,9889	0,9976	0,9952
Metobromurom	0,9930	0,9861	0,9973	0,9947
Metomil	0,9933	0,9866	0,9954	0,9908
Metopreno	0,9751	0,9508	0,9723	0,9454
Metoxifenozida	0,9976	0,9952	0,9974	0,9949
Metoxurom	0,9970	0,9940	0,9963	0,9927
Metrafenona	0,9950	0,9900	0,9964	0,9929
Metribuzim	0,9925	0,9851	0,9895	0,9791
Metoprotrina	0,9933	0,9866	0,9973	0,9946
Metsulfurom metílico	0,9966	0,9931	0,9964	0,9929
Mevinfós	0,9978	0,9956	0,9939	0,9878
Miclobutanil	0,9984	0,9967	0,9969	0,9938
Molinato	0,9920	0,9840	0,9972	0,9944
Monalida	0,9978	0,9956	0,9987	0,9974
Monocrotofós	0,9974	0,9948	0,9985	0,9970
Monolinurom	0,9979	0,9959	0,9979	0,9957
Moxidectina	0,9867	0,9736	0,9972	0,9944
Neburom	0,9959	0,9919	0,9979	0,9958
Nitenpiram	0,9964	0,9928	0,9963	0,9927
Norflurazona	0,9935	0,9870	0,9964	0,9928
Novalurom	0,9649	0,9310	0,9852	0,9707
Nuarimol	0,9881	0,9763	0,9950	0,9900

Tabela 8 – Resultados da avaliação de r e R^2 na matriz banana (continuação)

Substância	Avaliação da curva analítica (N1)		Avaliação da curva analítica (N2, N3 e N4)	
	r	R^2	r	r
Ometoato	0,9976	0,9952	0,9977	0,9954
Oxadiargil	0,9310	0,8667	0,9777	0,9559
Oxadixil	0,9961	0,9921	0,9961	0,9921
Oxamil	0,9967	0,9934	0,9965	0,9931
Oxamil oxima	0,9973	0,9946	0,9968	0,9936
Oxicarboxina	0,9948	0,9896	0,9965	0,9930
Paclobutrazol	0,9963	0,9926	0,9969	0,9938
Pencicuirom	0,9952	0,9905	0,9978	0,9956
Penconazol	0,9968	0,9937	0,9965	0,9931
Pendimetalina	0,9888	0,9778	0,9952	0,9904
Picoxistrobina	0,9963	0,9926	0,9968	0,9936
Pimetrozina	0,9974	0,9948	0,9971	0,9942
Piperonil butóxido	0,9960	0,9920	0,9958	0,9916
Piraclostrobina	0,9974	0,9949	0,9977	0,9954
Pirazofós	0,9916	0,9832	0,9959	0,9918
Piridabem	0,9897	0,9796	0,9965	0,9930
Piridafentiona	0,9968	0,9937	0,9978	0,9956
Pirifenoxi	0,9937	0,9874	0,9971	0,9942
Pirimetanil	0,9950	0,9901	0,9956	0,9912
Pirimicarbe	0,9978	0,9956	0,9954	0,9909
Pirimicarbe desmetil	0,9980	0,9959	0,9972	0,9943
Pirimifós etílico	0,9982	0,9964	0,9971	0,9942
Pirimifós metílico	0,9981	0,9962	0,9985	0,9970
Piriproximem	0,9964	0,9928	0,9983	0,9965
Procloraz	0,9984	0,9968	0,9988	0,9975
Profam	0,9874	0,9749	0,9941	0,9883
Profenofós	0,9951	0,9903	0,9982	0,9965
Prometom	0,9946	0,9891	0,9962	0,9924
Prometrina	0,9969	0,9937	0,9955	0,9910
Propanil	0,9635	0,9284	0,9724	0,9456
Propargito	0,9939	0,9878	0,9980	0,9960
Propazina	0,9911	0,9824	0,9958	0,9916
Propiconazol	0,9988	0,9976	0,9954	0,9909
Propizamida	0,9952	0,9904	0,9895	0,9790
Propoxur	0,9897	0,9795	0,9970	0,9940
Proquinazida	0,9897	0,9825	0,9970	0,9928
Protioconazol	0,9468	0,8965	0,9433	0,8897
Quinalfós	0,9972	0,9945	0,9978	0,9957
Quinoxifem	0,9971	0,9941	0,9962	0,9924
Quizalofope etílico	0,9938	0,9876	0,9968	0,9937
Rotenona	0,9959	0,9917	0,9954	0,9909
Sebutilazina	0,9976	0,9952	0,9974	0,9949
Sidurom	0,9988	0,9975	0,9973	0,9947
Simazina	0,9970	0,9939	0,9972	0,9945
Simetrina	0,9949	0,9898	0,9976	0,9951
Sulfentrazona	0,9864	0,9729	0,9849	0,9701
Tebuconazol	0,9964	0,9928	0,9938	0,9876
Tebufenozida	0,9974	0,9948	0,9974	0,9947
Tebufenpirade	0,9961	0,9922	0,9964	0,9928
Tebutiuirom	0,9972	0,9944	0,9968	0,9937
Temefós	0,9975	0,9951	0,9963	0,9926
Tepraloxidim	0,9930	0,9860	0,9947	0,9895
Terbufós	0,9990	0,9981	0,9947	0,9894
Terbumetom	0,9975	0,9950	0,9973	0,9945
Terbutrina	0,9971	0,9942	0,9968	0,9936
Tetraconazol	0,9955	0,9911	0,9973	0,9947
Tiabendazol	0,9979	0,9959	0,9958	0,9917
Tiacloprido	0,9962	0,9924	0,9967	0,9934
Tiametoxam	0,9955	0,9909	0,9981	0,9961
Tiobencarbe	0,9928	0,9856	0,9905	0,9810
Tiodicarbe	0,9963	0,9926	0,9960	0,9919

Tabela 9 – Resultados da avaliação de r e R² na matriz banana (conclusão)

Substância	Avaliação da curva analítica (N1)		Avaliação da curva analítica (N2, N3 e N4)	
	r	R ²	r	r
Tiofanato metílico	0,9983	0,9966	0,9922	0,9845
Tiofanox	0,9978	0,9957	0,9926	0,9852
Tiofanox sulfona	0,9973	0,9946	0,9973	0,9947
Tiofanox sulfóxido	0,9982	0,9963	0,9950	0,9900
Tolclofós metílico	0,9727	0,9462	0,8939	0,7991
Tolifluanida	0,9946	0,9893	0,9963	0,9927
Triadimefom	0,9974	0,9949	0,9967	0,9934
Triadimenol	0,9946	0,9892	0,9959	0,9919
Triazofós	0,9983	0,9967	0,9976	0,9952
Triciclazol	0,9965	0,9930	0,9950	0,9900
Triclorfom	0,9983	0,9967	0,9966	0,9932
Tridemorfe	0,9961	0,9923	0,9950	0,9900
Trifloxistrobina	0,9966	0,9932	0,9977	0,9954
Triflumizol	0,9960	0,9920	0,9958	0,9916
Triflumurom	0,9863	0,9728	0,9569	0,9157
Triflusuflurom metílico	0,9976	0,9952	0,9977	0,9954
Triforina	0,9912	0,9824	0,9798	0,9600
Triticonazol	0,9935	0,9870	0,9967	0,9933
Vamidotiona	0,9973	0,9946	0,9955	0,9910
Zoxamida	0,9954	0,9908	0,9988	0,9975

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não foram considerados na validação por não terem apresentado resposta ou esta ter sido insatisfatória.

SR: Sem resposta.

Fonte: (Do autor, 2018).

Todas as substâncias analisadas mostraram um comportamento homocedástico. Entretanto, o agrotóxico **carbossulfano** apresentou não significância da regressão. Todos os agrotóxicos apresentaram resposta.

Portanto, o IA carbossulfano não seguiu os critérios de aceitação para a significância da regressão e não foi avaliado na validação.

4.3 Determinação do LDM e LQM

A Tabela 5 apresenta os valores do LDM, LQM e razão sinal/ruído mensurada para o LQM. Como descrito anteriormente, para os IAs que obtiveram todos os critérios satisfatórios no nível de fortificação N1, fez-se mensuração da razão sinal/ruído a partir deste nível, enquanto, para as outras substâncias, a partir do nível N2.

Tabela 10 – Substâncias validadas na matriz banana, com os respectivos LDM, LQM e razão sinal/ruído (continua)

Substância	LDM (mg kg ⁻¹)	LQM (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído	Substância	LDM (mg kg ⁻¹)	LQM (mg kg ⁻¹)	Razão Sinal/Ruído
2,6-diclorobenzamida	0,0054	0,0163	325,73	Fosmete	0,0046	0,0137	133,33
3-OH-Carbofurano	0,0047	0,0141	343,91	Foxim	0,0041	0,0122	508,37
Abamectina	0,0013	0,0040	33,41	Fuberidazol	0,0012	0,0035	156,05
Acefato	0,0011	0,0033	70,84	Furalaxil	0,0014	0,0041	3435,58
Acetamiprido	0,0041	0,0123	405,47	Furatiocarbe	0,0047	0,0141	4291,42
Acetocloro	0,0053	0,0160	54,16	Halofenozida	0,0013	0,0040	659,56
Acibenzolar-s-metilico	0,0029	0,0088	177,90	Heptenofós	0,0048	0,0143	73,13
Alacloro	0,0013	0,0040	11,34	Hexaconazol	0,0012	0,0036	111,04
Alanicarbe	0,0043	0,0130	116,74	Hexitiazoxi	0,0049	0,0147	2967,66
Aldicarbe	0,0053	0,0160	154,5	Imazalil	0,0043	0,0128	74,81
Aldicarbe sulfona	0,0041	0,0122	158,12	Imazapique	0,0010	0,0029	10,92
Aldicarbe sulfóxido	0,0010	0,0031	29,26	Imazaquim	0,0011	0,0034	482,85
Ametrina	0,0013	0,0040	42,83	Imazetapir	0,0014	0,0041	16,37
Amicarbazona	0,0013	0,0040	19,24	Imzasulfurom	0,0048	0,0144	41,96
Aminocarbe	0,0044	0,0131	308,54	Imibenconazol	0,0048	0,0144	65,44
Atrazina	0,0046	0,0139	346,98	Imidacloprido	0,0041	0,0122	73,72
Azaconazol	0,0044	0,0133	1101,39	Indoxacarbe	0,0047	0,0140	1657,66
Azametifós	0,0047	0,0140	654,38	Ioxinil	0,0027	0,0080	15,83
Azinfós etílico	0,0013	0,0038	528,37	Iprovalicarbe	0,0013	0,0040	367,7
Azinfós metílico	0,0013	0,0039	47,03	Isocarbamida	0,0014	0,0041	10,62
Azoxistrobina	0,0013	0,0039	42,64	Isocarbofós	0,0023	0,0069	61,30
Benalaxil	0,0048	0,0145	1868,36	Isofenofós	0,0050	0,0150	581,28
Bendiocarbe	0,0046	0,0138	751,43	Isoprocicarbe	0,0013	0,0040	90,35
Benfuracarbe	0,0041	0,0122	33,67	Isoprotiolona	0,0046	0,0137	975,44
Bentazona	0,0054	0,0162	10,15	Isoproturom	0,0048	0,0144	532,98
Benzoato de emamectina	0,0054	0,0162	944,93	Isoxaflutol	0,0038	0,0114	309,63
Bifenazate	0,0029	0,0087	93,02	Isoxationa	0,0047	0,0140	1359,04
Bitertanol	0,0014	0,0041	13,99	Lactofem	0,0043	0,0129	296,92
Boscalida	0,0013	0,0039	64,46	Linurom	0,0010	0,0030	32,21
Bromuconazol	SR	SR	SR	Malationa	0,0013	0,0038	578,31
Bupirimato	0,0013	0,0040	54,78	Mandipropamida	0,0013	0,0039	408,71
Buprofezina	0,0048	0,0143	147,04	Mefenacete	0,0047	0,0141	1825,92
Butacloro	0,0033	0,0100	19,99	Mefosfolam	0,0013	0,0040	341,11
Butocarboxim	0,0050	0,0149	562,02	Mepanipirim	0,0013	0,0038	15,84
Butocarboxim sulfóxido	0,0049	0,0148	11,27	Mepronil	0,0046	0,0139	925,36
Cadusafós	0,0046	0,0137	82,85	Mesotriona	0,0032	0,0096	61,99
Carbaril	0,0047	0,0142	477,15	Metalaxil	0,0048	0,0143	3881,31
Carbendazim	0,0013	0,0038	272,39	Metamidofós	0,0011	0,0033	478,84
Carbetamida	0,0049	0,0146	315,35	Metconazol	0,0014	0,0041	5614,72
Carbofurano	0,0049	0,0147	2082,65	Metfuroxam	0,0012	0,0037	150,36
Carbossulfano	SR	SR	SR	Metidationa	0,0044	0,0133	20177,57
Carboxina	0,0014	0,0041	37,63	Metiocarbe	0,0041	0,0123	208,79
Carbutilato	0,0050	0,0150	39,81	Metiocarbe sulfona	0,0048	0,0145	1156,33
Carfentrazona etílica	0,0043	0,0126	476,70	Metiocarbe sulfóxido	0,0042	0,0127	1422,48
Carpropamida	0,0014	0,0041	1625,17	Metobromurom	0,0048	0,0143	10450,79
Ciazofamida	0,0049	0,0148	430,22	Metomil	0,0042	0,0125	252,17
Cicloxdima	0,0045	0,0135	331,47	Metopreno	0,0061	0,0183	19,46
Ciflufenamida	0,0045	0,0135	248,93	Metoxifenoazida	0,0012	0,0037	1557,99
Cihexatina	0,0049	0,0078	11,75	Metoxurom	0,0049	0,0147	287,32
Cimoxanil	0,0050	0,0149	58,81	Metrafenona	0,0051	0,0153	400,74
Ciproconazol	0,0048	0,0145	37,18	Metribuzim	0,0051	0,0152	140,49
Ciprodinil	0,0012	0,0037	14,15	Metoprotirina	0,0043	0,0128	2000,01

Tabela 11 – Substâncias validadas na matriz banana, com os respectivos LDM, LQM e razão sinal/ruído (continuação)

Ciromazina	0,0011	0,0033	15,79	Metsulfurom metílico	0,0047	0,0141	1629,90
Cletodim	0,0068	0,0203	10,84	Mevinfós	0,0011	0,0034	103,78
Clofentezina	0,0020	0,0060	51,87	Miclobutanil	0,0012	0,0037	925,29
Clorantraniliprole	0,0045	0,0134	2650,01	Molinato	0,0042	0,0125	2278,48
Clorbromurom	0,0013	0,0038	1448,25	Monalida	0,0014	0,0041	14,09
Clorfenvinfós	0,0046	0,0139	443,20	Monocrotofós	0,0013	0,0039	278,6
Clorfluazurom	0,0011	0,0034	18,16	Monolinurom	0,0012	0,0035	15,13
Clorimurom etílico	0,0047	0,0140	142,87	Moxidectina	0,0046	0,0139	152,83
Cloroxurom	0,0046	0,0139	1313,42	Neburom	0,0045	0,0136	380,26
Clorpirifós	0,0045	0,0135	219,12	Nitenpiram	0,0011	0,0033	10,19
Clorpirifós metílico	0,0046	0,0139	39,45	Norflurazona	0,0041	0,0123	2232,99
Clotianidina	0,0012	0,0035	36,81	Novalurom	0,0033	0,0098	10,43
Coumafós	0,0013	0,0040	176,60	Nuarimol	0,0044	0,0131	1361,38
Cresoxim metílico	0,0050	0,0150	145,19	Ometoato	0,0012	0,0036	15,50
Cumilurom	0,0059	0,0178	66,03	Oxadiargil	0,0115	0,0344	24,44
Daimurom	0,0013	0,0038	275,85	Oxadixil	0,0049	0,0146	135,28
Demetom-S-metílico	0,0041	0,0123	825,18	Oxamil	0,0046	0,0138	442,21
Desmedifam	0,0043	0,0128	83,36	Oxamil oxima	0,0041	0,0123	14,91
Diafentiurom	0,0011	0,0034	77,57	Oxicarboxina	0,0042	0,0125	24,97
Diazinona	0,0048	0,0144	1309,25	Paclobutrazol	0,0048	0,0145	1110,83
Diclofluanida	0,0010	0,0030	48,97	Pencicurom	0,0048	0,0145	487,79
Diclorvós	0,0014	0,0041	32,56	Penconazol	0,0014	0,0041	418,29
Dicrotofós	0,0045	0,0135	538,94	Pendimetalina	0,0097	0,0292	45,86
Dietofencarbe	0,0012	0,0036	1856,36	Picoxistrobina	0,0048	0,0144	1739,37
Difenoconazol	0,0048	0,0145	23,45	Pimetrozina	0,0012	0,0035	36,45
Diflubenzurom	0,0014	0,0041	11,66	Piperonil butóxido	0,0045	0,0135	372,77
Dimetenamida	0,0014	0,0041	221,45	Piraclostrobina	0,0048	0,0143	1279,02
Dimetoato	0,0047	0,0140	214,27	Pirazofós	0,0048	0,0143	518,79
Dimetomorfe	0,0048	0,0145	163,05	Piridabem	0,0042	0,0125	386,77
Dimoxistrobina	0,0048	0,0145	224,65	Piridafentiona	0,0014	0,0041	272,64
Diniconazol	0,0014	0,0041	36,92	Pirifenoxi	0,0043	0,0129	32,71
Dioxacarbe	0,0043	0,0129	435,68	Pirimetanil	0,0044	0,0133	8477,67
Dissulfotom	0,0051	0,0154	64,46	Pirimicarbe	0,0049	0,0147	451,20
Diurom	0,0014	0,0041	45,02	Pirimicarbe desmetil	0,0013	0,0038	201,38
DMSA	0,0122	0,0366	19,06	Pirimifós etílico	0,0014	0,0041	679,41
DMST	0,0053	0,0159	250,83	Pirimifós metílico	0,0013	0,0039	297,54
Dodemorfe	0,0049	0,0147	113,07	Piriproximem	0,0044	0,0133	445,12
Doramectina	0,0014	0,0041	40,63	Procloraz	0,0014	0,0041	309,03
Epoxiconazol	0,0013	0,0039	10,63	Profam	0,0086	0,0258	11,63
Eprinomectina	0,0053	0,0158	119,18	Profenofós	0,0046	0,0138	1854,87
EPTC	0,0048	0,0143	2289,67	Prometom	0,0045	0,0136	288,45
Espinetoram	0,0045	0,0135	210,82	Prometrina	0,0013	0,0039	3778,01
Espinosade	0,0014	0,0041	356,62	Propanil	0,0030	0,0089	10,56
Espirodiclofeno	0,0044	0,0133	165,40	Propargito	0,0050	0,0150	87,34
Espiromesifeno	0,0049	0,0148	1645,64	Propazina	0,0038	0,0115	78,90
Espirotetramato	0,0014	0,0041	291,14	Propiconazol	0,0047	0,0140	200,31
Espiroxamina	0,0048	0,0143	286,12	Propizamida	0,0012	0,0037	202,29
Esprocarbe	0,0049	0,0146	1365,77	Propoxur	0,0047	0,0141	200,31
Etidimurom	0,0012	0,0037	32,83	Proquinazida	0,0047	0,0140	264,66
Etiofencarbe	0,0043	0,0130	164,88	Protioconazol	0,0035	0,0106	36,44
Etiofencarbe sulfona	0,0047	0,0140	149,00	Quinalfós	0,0047	0,0140	143,11
Etiofencarbe sulfóxido	0,0043	0,0129	305,27	Quinoxifem	0,0013	0,0040	145,19
Etiona	0,0046	0,0139	162,71	Quizalofope etílico	0,0047	0,0140	87,89

Tabela 12 – Substâncias validadas na matriz banana, com os respectivos LDM, LQM e razão sinal/ruído (continuação)

Etiprole	0,0012	0,0035	157,88	Rotenona	0,0047	0,0140	85,76
Etirimol	0,0012	0,0035	890,67	Sebutilazina	0,0013	0,0040	302,22
Etobenzanida	0,0051	0,0152	35,77	Siduirom	0,0013	0,0040	79,48
Etofenproxi	0,0049	0,0146	10,45	Simazina	0,0014	0,0041	12,01
Etofumesato	0,0012	0,0036	26,30	Simetrina	0,0044	0,0132	168,30
Etoprofós	0,0048	0,0143	636,00	Sulfentrazona	0,0058	0,0175	257,07
Etoxazol	0,0014	0,0041	507,42	Tebuconazol	0,0012	0,0036	26,17
Etrinós	0,0013	0,0039	44,59	Tebufenozida	0,0050	0,0149	921,65
Famoxadona	0,0045	0,0136	59,08	Tebufenpirade	0,0049	0,0146	2601,81
Fenamidona	0,0050	0,0149	7464,97	Tebutirom	0,0014	0,0041	127,84
Fenamifós	0,0046	0,0137	240,57	Temefós	0,0013	0,0040	177,87
Fenarimol	0,0044	0,0133	897,65	Tepraloxidim	0,0051	0,0154	31,03
Fenazaquina	0,0049	0,0147	11,04	Terbufós	0,0039	0,0118	181,46
Fenbuconazol	0,0049	0,0146	77,33	Terbumetom	0,0049	0,0146	314,57
Fenehexamida	0,0013	0,0040	31,93	Terbutrina	0,0013	0,0040	3950,06
Fenmedifam	0,0049	0,0146	3405,93	Tetraconazol	0,0049	0,0148	258,35
Fenobucarbe	0,0047	0,0140	39,14	Tiabendazol	0,0013	0,0038	1034,37
Fenoxicarbe	0,0046	0,0137	285,45	Tiacloprido	0,0050	0,0149	523,54
Fenpiroximato	0,0046	0,0139	222,94	Tiametoxam	0,0041	0,0124	153,50
Fenpropidina	0,0044	0,0132	675,34	Tiobencarbe	0,0011	0,0032	45,1
Fenpropimorfe	0,0048	0,0145	225,69	Tiodicarbe	0,0047	0,0140	237,47
Fentiona	0,0049	0,0146	30,74	Tiofanato metílico	0,0011	0,0034	343,13
Fentiona sulfóxido	0,0048	0,0143	259,04	Tiofanox	0,0013	0,0038	419,27
Fentoato	0,0014	0,0041	55,87	Tiofanox sulfona	0,0013	0,0040	529,25
Fenurom	0,0051	0,0152	481,04	Tiofanox sulfóxido	0,0013	0,0038	15,63
Flonicamida	0,0064	0,0193	26,35	Tolclofós metílico	SR	SR	SR
Fluasifope-p-butílico	0,0014	0,0041	4806,92	Tolifluanida	0,0013	0,0038	1112,97
Flubendiamida	0,0080	0,0241	29,25	Triadimefom	0,0048	0,0143	198,64
Flufenacete	0,0012	0,0037	363,95	Triadimenol	0,0011	0,0033	12,85
Flufenoxurom	0,0011	0,0032	129,44	Triazofós	0,0014	0,0041	9276,94
Fluoxastrobina	0,0046	0,0138	86,90	Triciclazol	0,0049	0,0147	99,36
Fluquinconazol	0,0040	0,0120	757,31	Triclorfom	0,0012	0,0037	41,56
Flusilazol	0,0048	0,0144	582,15	Tridemorfe	0,0052	0,0156	276,40
Flusulfamida	0,0067	0,0200	49,60	Trifloxistrobina	0,0047	0,0141	706,47
Flutiaceto metílico	0,0041	0,0124	316,98	Triflumizol	0,0049	0,0147	79,67
Flutolanil	0,0013	0,0038	749,71	Triflumurom	0,0013	0,0039	394,15
Flutriafol	0,0047	0,0141	835,07	Triflusulfurom metílico	0,0050	0,0149	457,86
Fluxaproxade	0,0044	0,0132	1327,49	Triforina	0,0050	0,0151	85,20
Forclorfeniurom	0,0045	0,0136	1585,14	Triticonazol	0,0044	0,0131	1232,06
Fosalona	0,0047	0,0142	865,87	Vamidotiona	0,0014	0,0041	172,85
Fosfamidona	0,0047	0,0140	134,19	Zoxamida	0,0047	0,0140	809,37

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não foram considerados na validação por não terem apresentado resposta ou esta ter sido insatisfatória.

SR: Sem resposta.

Fonte: (Do autor, 2018).

Portanto, foi possível estabelecer o LQM para os IAs a partir do 1º nível de fortificação, pois elas apresentaram uma razão sinal/ruído maior que 10, exceto para as substâncias: **bromuconazol, carbossulfano e tolclofós metílico.**

Tabela 6 – Resultados da fortificação da matriz banana – exatidão – taxa de recuperação (%) (continuação)

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3		Nível 4	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)
Carboxina	0,0041*	118,0	0,0140	104,7	0,0194	100,4	0,0240	95,7
Carbutilato	0,0044	128,5	0,0150*	112,6	0,0202	104,2	0,0244	97,2
Carfentrazona etílica	0,0043	126,0	0,0126*	94,8	0,0183	94,4	0,0231	91,9
Carpropamida	0,0041*	119,5	0,0144	107,7	0,0207	106,7	0,0235	93,7
Ciazofamida	0,0044	128,9	0,0148*	110,9	0,0205	105,9	0,0234	93,1
Cicloxdima	0,0042	122,7	0,0135*	101,0	0,0193	99,3	0,0213	84,7
Ciflufenamida	0,0046	133,2	0,0135*	101,2	0,0183	94,6	0,0248	99,0
Cihexatina	0,0052	151,3	0,0047	35,5	0,0078*	40,4	0,0147	58,4
Cimoxanil	0,0037	108,8	0,0149*	111,4	0,0192	98,9	0,0260	103,4
Ciproconazol	0,0042	120,9	0,0145*	108,8	0,0199	102,4	0,0237	94,3
Ciprodinil	0,0037*	108,3	0,0150	112,1	0,0209	107,7	0,0219	87,3
Ciromazina	0,0033*	96,9	0,0125	93,7	0,0155	79,9	0,0182	72,5
Cletodim	0,0047	135,3	0,0174	130,7	0,0203*	104,7	0,0256	101,9
Clofentezina	0,0062	179,3	0,0060*	45,0	0,0127	65,5	0,0183	72,8
Clorantranilprole	0,0042	121,9	0,0134*	100,3	0,0188	97,0	0,0227	90,5
Clorbromurom	0,0038*	109,0	0,0149	111,7	0,0208	107,2	0,0246	97,9
Clorfenvinfós	0,0045	128,9	0,0139*	104,3	0,0190	97,9	0,0253	100,7
Clorfluazurom	0,0034*	98,2	0,0152	114,1	0,0198	102,2	0,0249	99,4
Clorimurom etílico	0,0045	129,8	0,0140*	105,1	0,0169	87,0	0,0232	92,6
Cloroxurom	0,0045	130,3	0,0139*	104,4	0,0189	97,7	0,0234	93,2
Clorpirifós	0,0045	130,3	0,0135*	101,3	0,0190	98,1	0,0232	92,3
Clorpirifós metílico	0,0052	152,1	0,0139*	104,4	0,0186	96,0	0,0256	102,0
Clotianidina	0,0035*	102,8	0,0146	109,0	0,0193	99,6	0,0232	92,5
Coumafós	0,0040*	117,7	0,0138	103,2	0,0192	99,1	0,0241	96,1
Cresoxim metílico	0,0042	123,5	0,0150*	112,3	0,0205	105,8	0,0229	91,3
Cumiluro	0,0069	200,3	0,0178*	133,1	0,0201	103,4	0,0235	93,7
Daimurom	0,0038*	111,1	0,0140	105,2	0,0197	101,3	0,0240	95,7
Demetom-S-metílico	0,0043	123,8	0,0123*	92,2	0,0178	91,8	0,0224	89,4
Desmedifam	0,0050	144,3	0,0128*	96,3	0,0171	88,1	0,0242	96,4
Diafentiuro	0,0034*	98,8	0,0069	51,4	0,0100	51,6	0,0138	55,3
Diazinona	0,0043	123,4	0,0144*	108,3	0,0201	103,5	0,0248	98,9
Diclofluanida	0,0030*	86,5	0,0107	79,9	0,0143	73,7	0,0149	59,2
Diclorvós	0,0041*	118,5	0,0156	116,7	0,0212	109,4	0,0256	102,0
Dicrotofós	0,0055	160,7	0,0135*	101,1	0,0165	84,8	0,0248	98,8
Dietofencarbe	0,0036*	105,4	0,0139	104,5	0,0190	98,1	0,0235	93,7
Difenoconazol	0,0047	135,9	0,0145*	108,6	0,0198	102,1	0,0247	98,4
Diflubenzurom	0,0041*	118,2	0,0151	113,5	0,0207	107,0	0,0254	101,1
Dimetenamida	0,0041*	118,2	0,0145	108,4	0,0199	102,4	0,0251	100,0
Dimetoato	0,0045	131,1	0,0140*	104,7	0,0181	93,3	0,0236	94,0
Dimetomorfe	0,0044	127,1	0,0145*	109,1	0,0197	101,8	0,0248	98,8
Dimoxistrobina	0,0044	128,3	0,0145*	108,9	0,0191	98,3	0,0243	96,9
Diniconazol	0,0041*	119,2	0,0144	107,7	0,0198	101,9	0,0236	94,1
Dioxacarbe	0,0055	158,8	0,0129*	96,8	0,0168	86,4	0,0229	91,3
Dissulfotom	0,0044	126,7	0,0154*	115,4	0,0210	108,4	0,0246	98,0
Diuro	0,0041*	118,4	0,0146	109,5	0,0199	102,9	0,0250	99,4
DMSA	0,0075	216,5	0,0366*	274,6	0,0602	310,5	0,0786	313,2
DMST	0,0035	101,0	0,0159*	119,4	0,0221	114,0	0,0297	118,1
Dodemorfe	0,0043	125,0	0,0147*	110,1	0,0196	101,1	0,0243	96,8
Doramectina	0,0041*	118,8	0,0139	104,3	0,0197	101,4	0,0205	81,5
Epoxiconazol	0,0039*	114,9	0,0141	105,9	0,0192	99,0	0,0229	91,1
Eprinomectina	0,0047	137,3	0,0158*	118,5	0,0206	106,4	0,0236	93,9
EPTC	0,0045	131,6	0,0143*	107,3	0,0184	94,9	0,0270	107,6
Espinetoram	0,0046	133,4	0,0135*	101,0	0,0179	92,3	0,0256	101,8
Espinosade	0,0041*	118,8	0,0153	114,7	0,0210	108,4	0,0212	84,3
Espirodiclofeno	0,0056	162,9	0,0133*	99,5	0,0179	92,1	0,0251	100,1
Espirodesifeno	0,0050	143,8	0,0148*	111,2	0,0204	105,1	0,0225	89,7
Espirotetramato	0,0041*	118,6	0,0140	104,9	0,0190	98,2	0,0229	91,3
Espiroxamina	0,0043	125,0	0,0143*	107,0	0,0189	97,4	0,0246	98,1
Esprocarbe	0,0043	126,3	0,0146*	109,5	0,0204	104,9	0,0250	99,7

Tabela 6 – Resultados da fortificação da matriz banana – exatidão – taxa de recuperação (%) (continuação)

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3		Nível 4	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)
Etidimurum	0,0037*	105,8	0,0141	105,6	0,0192	98,9	0,0241	95,9
Etiofencarbe	0,0045	129,5	0,0130*	97,3	0,0168	86,6	0,0240	95,7
Etiofencarbe sulfona	0,0042	123,1	0,0140*	105,1	0,0193	99,5	0,0239	95,3
Etiofencarbe sulfóxido	0,0053	152,0	0,0129*	96,5	0,0166	85,4	0,0236	94,2
Etiona	0,0043	123,4	0,0139*	104,2	0,0196	101,3	0,0232	92,2
Etiprole	0,0035*	102,8	0,0143	107,1	0,0195	100,4	0,0229	91,3
Etirimol	0,0035*	102,6	0,0144	108,0	0,0198	102,0	0,0248	98,7
Etobenzanida	0,0045	129,9	0,0152*	114,0	0,0194	100,1	0,0252	100,5
Etofenproxi	0,0048	138,9	0,0146*	109,7	0,0199	102,5	0,0267	106,5
Etofumesato	0,0036*	105,5	0,0134	100,5	0,0185	95,2	0,0234	93,3
Etoprofós	0,0050	143,9	0,0143*	107,4	0,0198	102,1	0,0250	99,4
Etoxazol	0,0041*	118,1	0,0140	105,2	0,0192	98,8	0,0228	90,8
Etrinfós	0,0039*	113,0	0,0146	109,8	0,0195	100,5	0,0252	100,3
Famoxadona	0,0048	140,8	0,0136*	102,4	0,0202	104,0	0,0232	92,6
Fenamidona	0,0042	122,5	0,0149*	111,8	0,0200	103,4	0,0254	101,2
Fenamifós	0,0044	126,6	0,0137*	103,0	0,0194	100,2	0,0232	92,6
Fenarimol	0,0047	135,4	0,0133*	99,4	0,0192	99,2	0,0229	91,1
Fenazaquina	0,0036	104,4	0,0147*	110,3	0,0204	105,1	0,0236	94,1
Fenbuconazol	0,0045	131,6	0,0146*	109,5	0,0210	108,1	0,0229	91,2
Fenhexamida	0,0040*	114,8	0,0154	115,6	0,0207	106,6	0,0244	97,2
Fenmedifam	0,0043	124,9	0,0146*	109,4	0,0204	105,4	0,0250	99,6
Fenobucarbe	0,0044	128,3	0,0140*	105,0	0,0191	98,3	0,0243	97,0
Fenoxicarbe	0,0042	120,9	0,0137*	102,4	0,0198	102,0	0,0238	94,9
Fenpiroximato	0,0060	173,5	0,0139*	104,4	0,0187	96,2	0,0234	93,3
Fenpropidina	0,0048	138,9	0,0132*	99,0	0,0177	91,2	0,0255	101,4
Fenpropimorfe	0,0044	126,9	0,0145*	108,4	0,0195	100,7	0,0249	99,2
Fentiona	0,0035	102,1	0,0146*	109,1	0,0206	106,3	0,0257	102,4
Fentiona sulfóxido	0,0044	127,3	0,0143*	107,5	0,0195	100,6	0,0252	100,5
Fentoato	0,0041*	118,0	0,0139	104,0	0,0200	103,1	0,0238	95,1
Fenurom	0,0043	125,0	0,0152*	113,9	0,0204	105,0	0,0220	87,7
Fonicamida	0,0044	126,4	0,0140	104,8	0,0193*	99,4	0,0234	93,1
Fluasifope-p-butílico	0,0041*	119,8	0,0134	100,7	0,0192	99,0	0,0223	89,0
Flubendiamida	SR	SR	0,0253	190,1	0,0241*	124,2	0,0250	99,5
Flufenacete	0,0037*	109,0	0,0142	106,7	0,0190	97,8	0,0238	94,9
Flufenoxurum	0,0032*	93,1	0,0130	97,4	0,0182	93,7	0,0241	96,1
Fluoxastrobina	0,0042	121,1	0,0138*	103,4	0,0195	100,4	0,0227	90,6
Fluquinconazol	0,0032	94,1	0,0120*	89,6	0,0147	75,9	0,0253	100,7
Flusilazol	0,0042	120,4	0,0144*	108,3	0,0208	107,5	0,0237	94,6
Flusulfamida	SR	SR	0,0195	146,3	0,0200*	102,9	0,0228	91,1
Flutiaceto metílico	0,0034	98,3	0,0093	69,7	0,0124*	63,8	0,0170	67,8
Flutolanil	0,0038*	111,2	0,0147	110,4	0,0208	107,5	0,0240	95,7
Flutriafol	0,0043	123,4	0,0141*	106,0	0,0195	100,7	0,0237	94,2
Fluxaproxade	0,0051	147,0	0,0132*	99,1	0,0183	94,4	0,0335	133,6
Forclorfenurum	0,0049	143,5	0,0136*	102,1	0,0185	95,5	0,0246	98,0
Fosalona	0,0046	133,2	0,0142*	106,8	0,0192	99,2	0,0234	93,2
Fosfamidona	0,0044	126,8	0,0140*	105,3	0,0188	96,7	0,0253	101,0
Fosmete	0,0045	129,9	0,0137*	102,8	0,0189	97,6	0,0232	92,3
Foxim	0,0050	146,0	0,0122*	91,8	0,0160	82,2	0,0259	103,4
Fuberidazol	0,0035*	101,6	0,0155	116,3	0,0218	112,2	0,0262	104,4
Furalaxil	0,0041*	118,2	0,0146	109,7	0,0205	105,9	0,0250	99,6
Furatiocarbe	0,0044	128,9	0,0141*	106,0	0,0191	98,4	0,0234	93,3
Halofenozida	0,0040*	115,2	0,0143	107,0	0,0201	103,6	0,0237	94,4
Heptenofós	0,0045	129,8	0,0143*	107,6	0,0202	104,4	0,0241	96,1
Hexaconazol	0,0036*	105,4	0,0143	107,3	0,0196	100,9	0,0233	93,0
Hexitiazoxi	0,0047	136,4	0,0147*	109,8	0,0178	91,9	0,0243	96,9
Imazalil	0,0047	137,2	0,0128*	95,8	0,0175	90,2	0,0254	101,1

Tabela 6 – Resultados da fortificação da matriz banana – exatidão – taxa de recuperação (%) (continuação)

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3		Nível 4	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)
Imazapique	0,0029*	82,8	0,0089	66,6	0,0125	64,4	0,0142	56,5
Imazaquim	0,0034*	97,6	0,0100	75,2	0,0140	72,2	0,0180	71,8
Imazetapir	0,0041*	119,6	0,0106	79,5	0,0145	75,0	0,0186	74,1
Imzasulfurom	0,0050	145,3	0,0144*	108,3	0,0179	92,2	0,0278	110,8
Imibenconazol	0,0053	154,9	0,0144*	108,3	0,0192	99,0	0,0232	92,4
Imidacloprido	0,0044	128,9	0,0122*	91,7	0,0158	81,3	0,0257	102,5
Indoxacarbe	0,0045	130,5	0,0140*	105,1	0,0187	96,5	0,0226	90,1
Ioxinil	0,0003	7,6	0,0072	53,6	0,0080*	41,2	0,0074	29,5
Iprovalicarbe	0,0040*	116,6	0,0145	108,6	0,0201	103,8	0,0236	94,2
Isocarbamida	0,0041*	117,4	0,0134	100,4	0,0192	99,2	0,0274	109,1
Isocarbofós	0,0051	147,3	0,0069*	51,9	0,0112	57,9	0,0289	114,9
Isofenofós	0,0047	135,8	0,0150*	112,1	0,0203	104,7	0,0255	101,8
Isoprocarbe	0,0040*	115,5	0,0139	104,4	0,0210	108,3	0,0292	116,2
Isoprotiolum	0,0048	140,7	0,0137*	102,7	0,0186	95,7	0,0248	98,7
Isoproturom	0,0044	128,2	0,0144*	108,3	0,0198	102,2	0,0248	98,8
Isoxaflutol	0,0040	117,0	0,0114*	85,4	0,0179	92,4	0,0200	79,8
Isoxationa	0,0045	132,0	0,0140*	104,6	0,0194	99,9	0,0226	90,1
Lactofem	0,0045	130,2	0,0129*	96,6	0,0182	93,9	0,0267	106,2
Linurom	0,0030*	88,6	0,0147	110,0	0,0217	111,9	0,0248	98,7
Malationa	0,0038*	110,4	0,0121	90,9	0,0178	91,9	0,0239	95,2
Mandipropamida	0,0039*	112,3	0,0142	106,4	0,0198	102,3	0,0237	94,3
Mefenacete	0,0042	121,1	0,0141*	105,7	0,0191	98,3	0,0237	94,4
Mefosfolam	0,0040*	116,5	0,0143	106,9	0,0199	102,4	0,0239	95,2
Mepanipirim	0,0038*	109,3	0,0150	112,7	0,0206	106,1	0,0252	100,5
Mepronil	0,0042	123,5	0,0139*	104,0	0,0194	99,9	0,0246	97,8
Mesotriona	0,0045	129,7	0,0096*	71,9	0,0124	63,9	0,0199	79,2
Metalaxil	0,0044	127,3	0,0143*	107,4	0,0199	102,4	0,0254	101,1
Metamidofós	0,0033*	96,6	0,0123	92,3	0,0177	91,4	0,0224	89,1
Metconazol	0,0041*	119,1	0,0144	107,8	0,0198	102,3	0,0232	92,6
Metfuroxam	0,0037*	108,0	0,0136	102,0	0,0193	99,5	0,0227	90,2
Metidationa	0,0046	133,1	0,0133*	99,6	0,0175	90,1	0,0246	98,1
Metiocarbe	0,0050	146,6	0,0123*	92,5	0,0167	85,8	0,0239	95,1
Metiocarbe sulfona	0,0042	121,9	0,0145*	109,0	0,0202	104,1	0,0241	96,0
Metiocarbe sulfóxido	0,0049	142,6	0,0127*	95,0	0,0169	87,1	0,0240	95,5
Metobromurom	0,0046	133,1	0,0143*	107,3	0,0203	104,7	0,0233	92,8
Metomil	0,0046	135,4	0,0125*	93,5	0,0175	90,1	0,0253	100,9
Metopreno	0,0060	175,7	0,0183*	137,3	0,0228	117,3	0,0258	102,7
Metoxifenozida	0,0037*	107,2	0,0147	110,6	0,0210	108,5	0,0224	89,4
Metoxurom	0,0042	120,5	0,0147*	110,6	0,0202	103,9	0,0256	102,1
Metrafenona	0,0048	140,4	0,0153*	115,0	0,0210	108,2	0,0249	99,3
Metribuzim	0,0035	102,5	0,0152*	113,7	0,0207	106,7	0,0267	106,4
Metoprotrina	0,0054	156,0	0,0128*	96,0	0,0174	89,6	0,0264	105,0
Metsulfurom metílico	0,0043	125,1	0,0141*	105,7	0,0196	101,1	0,0240	95,5
Mevinfós	0,0034*	98,4	0,0167	125,1	0,0233	120,2	0,0247	98,5
Miclobutanil	0,0037*	106,1	0,0149	111,9	0,0213	110,0	0,0238	95,0
Molinato	0,0047	137,8	0,0125*	93,4	0,0190	97,9	0,0239	95,4
Monalida	0,0041*	118,4	0,0136	101,8	0,0191	98,7	0,0230	91,8
Monocrotofós	0,0039*	113,2	0,0140	104,7	0,0190	98,0	0,0244	97,1
Monolinurom	0,0035*	102,2	0,0150	112,1	0,0203	104,8	0,0235	93,5
Moxidectina	0,0060	173,0	0,0139*	104,3	0,0192	98,7	0,0204	81,4
Neburom	0,0043	126,2	0,0136*	102,0	0,0191	98,4	0,0239	95,1
Nitenpiram	0,0033*	94,7	0,0142	106,2	0,0194	99,9	0,0216	85,9
Norflurazona	0,0047	137,7	0,0123*	92,4	0,0176	90,9	0,0251	99,9
Novalurom	0,0100	290,8	0,0098*	73,6	0,0100	51,6	0,0182	72,4
Nuarimol	0,0048	138,1	0,0131*	98,5	0,0175	90,1	0,0230	91,7
Ometoato	0,0036*	104,0	0,0139	104,3	0,0192	98,8	0,0228	90,8
Oxadiargil	0,0079	228,8	0,0122	91,2	0,0168	86,7	0,0344*	137,0

Tabela 6 – Resultados da fortificação da matriz banana – exatidão – taxa de recuperação (%) (continuação)

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3		Nível 4	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)
Oxamil oxima	0,0036	103,2	0,0123*	91,9	0,0174	89,6	0,0250	99,7
Oxicarboxina	0,0050	144,6	0,0125*	93,9	0,0171	88,3	0,0238	94,7
Oxamil oxima	0,0036	103,2	0,0123*	91,9	0,0174	89,6	0,0250	99,7
Oxicarboxina	0,0050	144,6	0,0125*	93,9	0,0171	88,3	0,0238	94,7
Paclobutrazol	0,0045	132,2	0,0145*	109,0	0,0198	102,1	0,0238	94,8
Pencicuirom	0,0045	130,1	0,0145*	108,6	0,0195	100,5	0,0235	93,5
Penconazol	0,0041*	117,3	0,0142	106,6	0,0189	97,7	0,0244	97,1
Pendimetalina	0,0053	154,6	0,0121	90,8	0,0170	87,7	0,0292*	116,4
Picoxistrobina	0,0045	131,9	0,0144*	107,9	0,0202	104,2	0,0245	97,7
Pimetrozina	0,0035*	102,1	0,0118	88,6	0,0161	82,8	0,0219	87,3
Piperonil butóxido	0,0043	124,9	0,0135*	101,2	0,0178	91,9	0,0249	99,1
Piraclostrobina	0,0043	124,8	0,0143*	107,6	0,0201	103,5	0,0249	99,1
Pirazofós	0,0049	143,5	0,0143*	107,3	0,0195	100,8	0,0234	93,1
Piridabem	0,0048	139,0	0,0125*	94,0	0,0172	88,6	0,0237	94,6
Piridafentiona	0,0041*	118,8	0,0135	101,6	0,0178	91,9	0,0231	91,9
Pirifenoxi	0,0049	143,6	0,0129*	96,3	0,0170	87,7	0,0267	106,5
Pirimetanil	0,0044	127,0	0,0133*	100,0	0,0188	97,0	0,0294	117,3
Pirimicarbe	0,0042	120,6	0,0147*	110,4	0,0205	105,5	0,0244	97,3
Pirimicarbe desmetil	0,0038*	109,9	0,0145	108,6	0,0201	103,4	0,0241	95,9
Pirimifós etílico	0,0041*	117,8	0,0147	110,1	0,0201	103,7	0,0241	95,9
Pirimifós metílico	0,0039*	114,5	0,0137	102,4	0,0191	98,6	0,0246	98,1
Piriproximem	0,0048	140,5	0,0133*	99,5	0,0180	92,9	0,0238	95,0
Procloraz	0,0041*	119,6	0,0134	100,4	0,0194	100,2	0,0236	94,1
Profam	0,0033	96,7	0,0177	132,8	0,0263	135,4	0,0258*	102,7
Profenofós	0,0046	134,6	0,0138*	103,4	0,0192	99,1	0,0242	96,3
Prometom	0,0047	135,1	0,0136*	101,9	0,0185	95,4	0,0279	111,3
Prometrina	0,0039*	114,5	0,0150	112,3	0,0204	104,9	0,0254	101,1
Propanil	0,0034	99,7	0,0089*	66,5	0,0125	64,2	0,0197	78,6
Propargito	0,0050	145,1	0,0150*	112,7	0,0214	110,5	0,0263	104,8
Propazina	0,0055	159,9	0,0115*	86,4	0,0157	81,0	0,0264	105,2
Propiconazol	0,0048	139,7	0,0140*	104,9	0,0183	94,2	0,0242	96,4
Propizamida	0,0037*	107,4	0,0138	103,7	0,0190	98,0	0,0230	91,6
Propoxur	SR	SR	0,0141*	105,9	0,0185	95,5	0,0236	94,3
Proquinazida	0,0056	162,4	0,0140*	104,7	0,0189	97,6	0,0221	88,2
Protioconazol	0,0043	24,9	0,0106*	63,4	0,0187	96,7	0,0063	12,6
Quinalfós	0,0042	122,5	0,0140*	104,7	0,0198	102,1	0,0243	96,8
Quinoxifem	0,0040*	117,0	0,0152	113,9	0,0210	108,0	0,0242	96,3
Quizalofope etílico	0,0049	140,9	0,0140*	104,4	0,0198	101,9	0,0240	95,8
Rotenona	0,0043	124,9	0,0140*	104,6	0,0196	101,0	0,0211	84,2
Sebutilazina	0,0040*	117,2	0,0143	107,2	0,0197	101,5	0,0253	100,8
Sidurom	0,0040*	115,8	0,0142	106,6	0,0196	100,9	0,0228	90,7
Simazina	0,0041*	119,9	0,0143	107,3	0,0200	103,1	0,0237	94,5
Simetrina	0,0047	136,6	0,0132*	99,0	0,0182	93,9	0,0254	101,2
Sulfentrazona	0,0049	142,7	0,0122	91,6	0,0175*	89,9	0,0248	98,9
Tebuconazol	0,0036*	105,6	0,0169	126,3	0,0227	117,0	0,0243	96,8
Tebufenozida	0,0044	128,4	0,0149*	112,1	0,0210	108,2	0,0233	92,9
Tebufenpirade	0,0047	136,2	0,0146*	109,4	0,0195	100,7	0,0236	93,9
Tebutirom	0,0041*	118,9	0,0135	100,9	0,0188	96,8	0,0239	95,3
Temefós	0,0040*	116,5	0,0145	108,6	0,0200	102,9	0,0222	88,5
Tepraloxidim	0,0044	127,8	0,0154*	115,7	0,0198	102,1	0,0223	89,0
Terbufós	0,0034	97,2	0,0118*	88,5	0,0176	90,5	0,0265	105,4
Terbumetom	0,0043	124,0	0,0146*	109,7	0,0200	103,1	0,0258	102,9
Terbutrina	0,0040*	117,4	0,0146	109,5	0,0202	104,1	0,0241	95,9
Tetraconazol	0,0049	142,1	0,0148*	110,7	0,0199	102,5	0,0248	98,8
Tiabendazol	0,0038*	110,0	0,0151	113,1	0,0206	105,9	0,0254	101,2
Tiacloprido	0,0043	123,8	0,0149*	111,8	0,0205	105,5	0,0247	98,4
Tiametoxam	0,0047	135,0	0,0124*	92,7	0,0182	93,7	0,0268	106,7
Tiobencarbe	0,0032*	92,5	0,0149	111,7	0,0211	108,6	0,0179	71,2

Tabela 6 – Resultados da fortificação da matriz banana – exatidão – taxa de recuperação (%) (conclusão)

Substância	Nível 1		Nível 2		Nível 3		Nível 4	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Média (%)
Tiodicarbe	0,0044	127,0	0,0140*	105,3	0,0191	98,3	0,0239	95,3
Tiofanato metílico	0,0034*	97,8	0,0147	110,2	0,0194	99,8	0,0252	100,4
Tiofanox	0,0038*	110,7	0,0143	107,2	0,0199	102,6	0,0227	90,2
Tiofanox sulfona	0,0040*	117,6	0,0146	109,3	0,0201	103,8	0,0241	95,9
Tolclofós metílico**	0,0024	62,0	0,0145	108,7	0,0173	89,2	0,0151	60,3
Tolifluanida	0,0038*	110,4	0,0118	88,6	0,0159	81,8	0,0171	68,4
Triadimefom	0,0041	120,3	0,0143*	107,2	0,0211	108,9	0,0230	91,6
Triadimenol	0,0033*	94,4	0,0153	114,5	0,0211	108,7	0,0244	97,3
Triazofós	0,0041*	118,5	0,0142	106,3	0,0191	98,4	0,0242	96,7
Triciclazol	0,0044	128,5	0,0147*	109,9	0,0198	102,0	0,0239	95,1
Triclorfom	0,0037*	107,1	0,0142	106,4	0,0194	99,8	0,0237	94,2
Tridemorfe	0,0043	126,3	0,0156*	116,8	0,0202	104,1	0,0235	93,6
Trifloxistrobina	0,0045	132,2	0,0141*	105,7	0,0188	97,1	0,0250	99,6
Triflumizol	0,0042	122,4	0,0147*	110,2	0,0204	105,3	0,0244	97,3
Triflumurom	0,0039*	115,2	0,0157	117,7	0,0198	102,1	0,0305	121,5
Triflusuflurom metílico	0,0042	123,0	0,0149*	111,7	0,0202	104,4	0,0259	103,0
Triforina	0,0042	123,4	0,0151*	112,9	0,0172	88,7	0,0251	100,2
Triticonazol	0,0044	128,5	0,0131*	98,2	0,0194	100,2	0,0213	84,7
Vamidotiona	0,0041*	118,7	0,0144	107,9	0,0194	100,1	0,0240	95,6
Zoxamida	0,0045	130,9	0,0140*	105,1	0,0194	99,8	0,0250	99,7

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não estão dentro da faixa de recuperação aceitável (70% a 120%) no nível referente ao LQM e nos dois níveis superiores.

SR: Sem resposta.

*Concentração referente ao LQM mensurado.

**Agrotóxicos que não apresentaram LQM mensurado.

Fonte: (Do autor, 2018).

Portanto, os IAs que não atenderam os critérios de aceitação para a recuperação (70 a 120 %), para o nível de fortificação em que foi determinado o LQM e para dois níveis superiores, e por isso não foram validados, foram: **2,6-diclorobenzamida, acibenzolar-s-metílico, bentazona, benzoato de emamectina, bifenazate, bromuconazol, butacloro, carbossulfano, cihexatina, cletodim, clofentezina, cumiluro, diafentiuro, DMSA, flonicamida, flubendiamida, flusulfamida, flutiaceto metílico, fluxaproxade, imazapique, ionixil, isocarbofós, mesotriona, metopreno, mevinfós, novaluro, oxadiargil, pendimetalina, profam, propanil, protioconazol, sulfentazona e tolclofós metílico.**

4.5 Repetibilidade

A Tabela 7 apresenta a média da precisão/repetibilidade das cinco replicatas em cada nível de fortificação, para todas as substâncias. Para a substância ser

validada neste parâmetro, foram considerados somente os resultados relativos ao nível do LQM e de dois níveis superiores.

Tabela 7 – Resultados da fortificação da matriz banana – precisão – repetibilidade (%) (continua)

Substância	Precisão – Repetibilidade			
	Critério ≤ 20 %			
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
2,6-diclorobenzamida	8	25	23*	16
3-OH-Carbofurano	5	5*	4	3
Abamectina	16*	15	20	14
Acefato	3*	2	3	3
Acetamiprido	2	9*	3	5
Acetocloro	10	13*	10	10
Acibenzolar-s-metílico	15	34*	46	29
Alacloro	6*	5	5	8
Alanicarbe	10	9*	6	3
Aldicarbe	8	5*	5	12
Aldicarbe sulfona	2	9*	4	6
Aldicarbe sulfóxido	6*	4	4	2
Ametrina	3*	5	2	4
Amicarbazona	3*	5	4	6
Aminocarbe	4	6*	4	5
Atrazina	3	6*	4	8
Azaconazol	4	7*	6	3
Azametifós	3	5*	3	6
Azinfós etílico	4*	10	4	10
Azinfós metílico	7*	6	5	4
Azoxistrobina	2*	6	3	7
Benalaxil	4	7*	2	8
Bendiocarbe	3	4*	4	6
Benfuracarbe	61	24*	39	16
Bentazona	36	34*	22	13
Benzoato de emamectina	11	10*	8	7
Bifenazate	13	18*	13	13
Bitertanol	8*	14	12	12
Boscalida	11*	7	6	8
Bromuconazol**	19	15	9	10
Bupirimato	5*	6	3	7
Buprofezina	3	5*	2	4
Butacloro	7	14*	9	8
Butocarboxim	5	7*	8	5
Butocarboxim sulfóxido	18	6*	4	4
Cadusafós	13	12*	11	7
Carbaril	1	6*	3	3
Carbendazim	9*	3	5	3
Carbetamida	6	6*	4	3
Carbofurano	2	6*	4	7
Carbossulfano**	SR	SR	SR	SR
Carboxina	3*	5	4	4
Carbutilato	8	6	6	4
Carfentrazona etílica	3	11	4	5
Carpropamida	6*	6	4	7
Ciazofamida	5	7*	3	8
Cicloxidima	9	10*	7	8
Ciflufenamida	6	7*	4	5
Cihexatina	8	36	21*	22
Cimoxanil	12	10*	10	6
Ciproconazol	4	4*	5	6
Ciprodinil	4*	8	4	9
Ciromazina	7*	5	9	9
Cletodim	19	12	16*	18

Tabela 7 – Resultados da fortificação da matriz banana – precisão – repetibilidade (%) (continuação)

Substância	Precisão – Repetibilidade			
	Critério $\leq 20\%$			
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Clofentezina	12	57*	14	21
Clorantranilprole	6	9*	6	8
Clorbromurom	10*	10	6	9
Clorfenvinfós	5	8*	6	5
Clorfluazurom	16*	8	7	9
Clorimurom etílico	23	17*	22	17
Cloroxurom	3	5*	2	5
Clorpirifós	8	7*	5	7
Clorpirifós metílico	20	26*	25	16
Clotianidina	8*	5	6	7
Coumafós	11*	6	3	7
Cresoxim metílico	6	5*	3	9
Cumiluro	4	8*	8	7
Daimuro	3*	6	3	3
Demetom-S-metílico	5	11*	3	8
Desmedifam	3	9*	3	6
Diafentiurom	4*	14	12	6
Diazinona	4	4*	4	3
Diclofluanida	12*	8	8	7
Diclorvós	4*	4	4	4
Dicrotofós	3	5*	4	2
Dietofencarbe	5*	5	2	5
Difenoconazol	7	6*	3	4
Diflubenzurom	13*	18	17	11
Dimetenamida	4*	4	5	3
Dimetoato	3	6*	4	6
Dimetomorfe	7	6*	5	2
Dimoxistrobina	1	5*	3	5
Diniconazol	10*	7	8	6
Dioxacarbe	3	6*	3	8
Dissulfotom	15	11*	11	9
Diuro	5*	5	3	5
DMSA	13	11*	13	7
DMST	11	4*	4	3
Dodemorfe	3	5*	2	5
Doramectina	12*	6	13	9
Epoxiconazol	6*	5	3	8
Eprinomectina	18	8*	12	6
EPTC	12	12*	11	5
Espinetoram	1	7*	2	5
Espinosade	2*	4	3	12
Espirodiclofeno	2	6*	3	6
Espiromesifeno	3	5*	3	5
Espirotramato	7*	6	5	5
Espiroxamina	3	5*	2	3
Esprocarbe	2	5*	2	4
Etidimuro	6*	7	3	4
Etiofencarbe	2	5*	4	5
Etiofencarbe sulfona	3	5*	3	7
Etiofencarbe sulfóxido	2	8*	5	7
Etiona	2	5*	3	6
Etiprole	9*	7	11	8
Etirimol	4*	4	4	4
Etobenzanida	17	9*	8	12
Etofenproxi	15	5*	1	5
Etofumesato	10*	4	6	7
Etoprofós	2	5*	3	6
Etoxazol	3*	5	1	6
Etrinofós	11*	10	10	10
Famoxadona	10	11*	9	6
Fenamidona	5	5*	4	3

Tabela 7 – Resultados da fortificação da matriz banana – precisão – repetibilidade (%) (continuação)

Substância	Precisão – Repetibilidade			
	Critério $\leq 20\%$			
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Fenamifós	3	6*	3	4
Fenarimol	13	8*	9	8
Fenazaquina	9	9*	2	7
Fenbuconazol	7	5*	3	9
Fenhexamida	10*	5	6	8
Fenmedifam	6	6*	4	5
Fenobucarbe	4	6*	4	4
Fenoxicarbe	7	6*	5	6
Fenpiroximato	3	5*	3	6
Fenpropidina	2	8*	2	7
Fenpropimorfe	3	5*	4	5
Fentiona	30	24*	29	10
Fentiona sulfóxido	5	5*	4	7
Fentoato	6*	7	4	5
Fenurom	4	4*	3	9
Fonicamida	16	17	11*	15
Fluasifope-p-butílico	3*	6	3	6
Flubendiamida	SR	17	17*	16
Flufenacete	2*	5	2	6
Flufenoxurom	5*	6	6	5
Fluoxastrobina	3	6*	4	7
Fluquinconazol	32	24*	24	22
Flusilazol	6	5*	3	6
Flusulfamida	SR	12	7*	32
Flutiaceto metílico	29	18	16*	10
Flutolanil	5*	4	2	6
Flutriafol	7	3*	4	6
Fluxapiroxade	6	13*	10	21
Forclorfenurom	4	9*	4	4
Fosalona	4	6*	4	5
Fosfamidona	6	7*	5	3
Fosmete	4	7*	2	5
Foxim	4	9*	5	3
Fuberidazol	3*	4	3	3
Furalaxil	3*	6	4	2
Furaticarbe	3	6*	3	3
Halofenozida	5*	6	2	7
Heptenofós	4	6*	3	4
Hexaconazol	10*	8	5	6
Hexitiazoxi	8	8*	6	14
Imazalil	4	8*	4	5
Imazapique	5*	5	4	10
Imazaquim	8*	13	9	7
Imzetapir	5*	3	7	6
Imzasulfurom	12	10*	9	8
Imibenconazol	5	6*	5	7
Imidacloprido	9	11*	5	4
Indoxacarbe	12	4*	7	5
Ioxinil	101	13	20*	22
Iprovalicarbe	3*	5	2	6
Isocarbamida	3*	7	5	5
Isocarbofós	16	38*	24	23
Isofenofós	6	5*	3	9
Isoprocarbe	5*	3	6	7
Isoprotiolona	3	7*	3	4
Isoproturom	2	5*	3	5
Isoxaflutol	15	18*	13	15
Isoxationa	5	5*	3	9
Lactofem	6	9*	5	5
Linurom	12*	10	5	5
Malationa	3*	6	2	2

Tabela 7 – Resultados da fortificação da matriz banana – precisão – repetibilidade (%) (continuação)

Substância	Precisão – Repetibilidade			
	Critério $\leq 20\%$			
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Mandipropamida	4*	7	4	8
Mefenacete	3	5*	3	5
Mefosfolam	6*	6	3	5
Meipanipirim	5*	5	4	6
Mepronil	4	7*	2	5
Mesotriona	8	11*	6	6
Metalaxil	3	5*	2	3
Metamidofós	4*	4	2	1
Metconazol	4*	8	3	6
Metfuroxam	2*	4	3	6
Metidationa	2	5*	2	7
Metiocarbe	1	6*	3	6
Metiocarbe sulfona	4	5*	3	4
Metiocarbe sulfóxido	1	7*	2	3
Metobromurom	3	4*	4	6
Metomil	5	7*	4	3
Metopreno	4	7*	6	11
Metoxifenosida	3*	5	3	8
Metoxurom	5	5*	4	2
Metrafenona	5	4*	4	4
Metribuzim	15	9*	9	5
Metroprotrina	2	9*	2	4
Metsulfurom metílico	5	5*	5	2
Mevinfós	7*	6	3	5
Miclobutanil	7*	5	6	7
Molinato	6	13*	8	7
Monalida	4*	6	3	10
Monocrotofós	4*	5	4	3
Monolinurom	4*	6	3	7
Moxidectina	8	14*	11	16
Neburom	3	7*	4	6
Nitenpiram	9*	5	6	9
Norflurazona	6	6*	5	8
Novalurom	18	40*	48	41
Nuarimol	12	12*	11	16
Ometoato	4*	4	3	3
Oxadiargil	27	34	47	25*
Oxadixil	4	4*	4	2
Oxamil	3	7*	7	4
Oxamil oxima	2	6*	3	4
Oxicarboxina	4	5*	7	4
Paclobutrazol	4	6*	4	7
Pencicurom	2	5*	4	8
Penconazol	7*	3	4	7
Pendimetalina	10	12	10	7*
Picoxistrobina	2	5*	2	2
Pimetrozina	3*	5	3	6
Piperonil butóxido	2	8*	2	3
Piraclostrobina	4	5*	4	4
Pirazofós	6	7*	3	5
Piridabem	4	7*	4	4
Piridafentiona	5*	8	4	5
Pirifenoxi	3	7*	4	3
Pirimetanil	4	7*	5	9
Pirimicarbe	2	3*	2	4
Pirimicarbe desmetil	3*	5	3	4
Pirimifós etílico	2*	5	1	4
Pirimifós metílico	3*	4	3	4
Piriproxifem	2	7*	2	6
Procloraz	5*	5	5	4
Profam	32	19	24	17*

Tabela 7 – Resultados da fortificação da matriz banana – precisão – repetibilidade (%) (conclusão)

Substância	Precisão – Repetibilidade			
	Critério $\leq 20\%$			
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Profenofós	7	8*	8	6
Prometom	3	6*	4	6
Prometrina	4*	4	4	5
Propanil	54	41*	44	34
Propargito	3	5*	4	5
Propazina	4	8*	3	7
Propiconazol	5	8*	5	7
Propizamida	14	13*	9	14
Propoxur	SR	5*	4	5
Proquinazida	4	6*	4	7
Protioconazol	283	103*	39	163
Quinalfós	5	6*	4	4
Quinoxifem	3*	3	4	6
Quizalofope etílico	8	11*	6	9
Rotenona	7	8*	6	0
Sebutilazina	3*	4	4	4
Sidurom	4*	5	5	7
Simazina	4*	4	2	8
Simetrina	2	5*	3	2
Sulfentrazona	10	28	16*	17
Tebuconazol	7*	6	5	6
Tebufenozida	3	4*	3	6
Tebufenpirade	3	6*	3	6
Tebutirom	3*	4	3	4
Temefós	5*	8	2	7
Tepraloxidim	11	10*	10	9
Terbufós	26	14*	10	7
Terbumetom	2	4*	2	2
Terbutrina	3*	4	4	4
Tetraconazol	7	5*	4	5
Tiabendazol	2*	4	3	4
Tiacloprido	4	4*	2	4
Tiametoxam	4	5*	4	7
Tiobencarbe	7*	6	3	28
Tiodicarbe	3	6*	3	3
Tiofanato metílico	4*	7	6	4
Tiofanox	9*	9	6	10
Tiofanox sulfona	3*	4	5	6
Tiofanox sulfóxido	5*	6	5	6
Tolclofós metílico**	125	36	29	38
Tolifluanida	7*	8	8	7
Triadimefom	7	9*	5	7
Triadimenol	18*	10	6	8
Triazofós	4*	7	2	4
Triciclazol	2	5*	3	5
Triclorfom	6*	6	4	7
Tridemorfe	8	6*	5	7
Trifloxistrobina	2	5*	3	3
Triflumizol	4	5*	3	5
Triflumurom	18*	11	18	17
Triflusuflurom metílico	5	6*	6	8
Triforina	14	16*	15	10
Triticonazol	6	8*	7	13
Vamidotiona	4*	5	4	4
Zoxamida	4	8*	2	2

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito não foram validados por apresentarem CV > 20 % no nível referente ao LQM e nos dois níveis superiores.

SR: Sem resposta.

*Nível referente ao LQM mensurado.

**Agrotóxicos que não apresentaram LQM mensurado.

Fonte: (Do autor, 2018).

Portanto, as seguintes substâncias não obtiveram resultados satisfatórios, dentro dos limites recomendados ($CV \leq 20\%$) para o nível de fortificação em que foi determinado o LQM e para dois níveis superiores: **2,6-diclorobenzamida, acibenzolar-s-metílico, benfuracarbe, bentazona, bromuconazol, carbossulfano, cihexatina, cletodim, clofentezina, clorimurom etílico, clorpirifós metílico, fentiona, flonicamida, flubendiamida, fluquinconazol, flusulfamida, flutiaceto metílico, ioxinil, isocarbofós, novalurom, oxadiargil, pendimetalina, profam, propanil, protioconazol, sulfentrazona e tolclofós metílico.**

4.6 Resumo da validação

Com os resultados obtidos a partir dos critérios linearidade, determinação do LQM, recuperação e repetibilidade, o método foi considerado validado para **254 agrotóxicos** na matriz banana, como listado no Quadro 6.

Quadro 6 – IAs validados na matriz banana (254 IAs) (continua)

3-OH-Carbofurano	Cresoxim metílico	Fenehexamida	Mepronil	Prometom
Abamectina	Daimurom	Fenmedifam	Metalaxil	Prometrina
Acefato	Demetom-S-metílico	Fenobucarbe	Metamidofós	Propargito
Acetamiprido	Desmedifam	Fenoxicarbe	Metconazol	Propazina
Acetocloro	Diazinona	Fenpiroximato	Metfuroxam	Propiconazol
Alacloro	Diclofluanida	Fenpropidina	Metidationa	Propizamida
Alanicarbe	Diclorvós	Fenpropimorfe	Metiocarbe	Propoxur
Aldicarbe	Dicrotofós	Fentiona sulfóxido	Metiocarbe sulfona	Proquinazida
Aldicarbe sulfona	Dietofencarbe	Fentoato	Metiocarbe sulfóxido	Quinalfós
Aldicarbe sulfóxido	Difenoconazol	Fenurom	Metobromurom	Quinoxifem
Ametrina	Diflubenzurom	Fluasifope-p-butílico	Metomil	Quizalofope etílico
Amicarbazona	Dimetenamida	Flufenacete	Metoxifenoazida	Rotenona
Aminocarbe	Dimetoato	Flufenoxurom	Metoxurom	Sebutilazina
Atrazina	Dimetomorfe	Fluoxastrobina	Metoprotrina	Sidurom
Azaconazol	Dimoxistrobina	Flusilazol	Metrafenona	Simazina
Azametifós	Diniconazol	Flutolanil	Metribuzim	Simetrina
Azinfós etílico	Dioxacarbe	Flutriafol	Metsulfurom metílico	Tebuconazol
Azinfós metílico	Dissulfotom	Forclorfenurom	Miclobutanil	Tebufenozida
Azoxistrobina	Diurom	Fosalona	Molinato	Tebufenpirade
Benalaxil	DMSA	Fosfamidona	Monalida	Tebutiurom
Bendiocarbe	Dodemorfe	Fosmete	Monocrotofós	Temefós
Bitertanol	Doramectina	Foxim	Monolinurom	Tepaloxidim
Boscalida	Epoxiconazol	Fuberidazol	Moxidectina	Terbufós
Bupirimato	Eprinomectina	Furalaxil	Neburom	Terbumetom
Buprofezina	EPTC	Furatiocarbe	Nitenpiram	Terbutrina

Quadro 6 – IAs validados na matriz banana (254 IAs) (conclusão)

Butocarboxim	Espinetoram	Halofenozida	Norflurazona	Tetraconazol
Butocarboxim sulfóxido	Espinosade	Heptenofós	Nuarimol	Tiabendazol
Cadusafós	Espirodiclofeno	Hexaconazol	Ometoato	Tiacloprido
Carbaril	Espiromesifeno	Hexitiazoxi	Oxadixil	Tiametoxam
Carbendazim	Espirotetramato	Imazalil	Oxamil	Tiobencarbe
Carbetamida	Espiroxamina	Imazaquim	Oxamil oxima	Tiodicarbe
Carbofurano	Esprocarbe	Imazasulfurom	Oxicarboxina	Tiofanato metílico
Carboxina	Etidimuroom	Imazetapir	Paclobutrazol	Tiofanox
Carbutilato	Etiofencarbe	Imibenconazol	Pencicuroom	Tiofanox sulfona
Carfentrazona etílica	Etiofencarbe sulfona	Imidacloprido	Penconazol	Tiofanox sulfóxido
Carpropamida	Etiofencarbe sulfóxido	Indoxacarbe	Picoxistrobina	Tolifluanida
Ciazofamida	Etiona	Iprovalicarbe	Pimetrozina	Triadimefom
Cicloxidima	Etiprole	Isocarbamida	Piperonil butóxido	Triadimenol
Ciflufenamida	Etimol	Isofenofós	Piraclostrobina	Triazofós
Cimoxanil	Etobenzanida	Isoprocarbe	Pirazofós	Triciclazol
Ciproconazol	Etofenproxi	Isoprotiolona	Piridabem	Triclorfom
Ciprodinil	Etofumesato	Isoproturom	Piridafentona	Tridemorfe
Ciromazina	Etoprofós	Isoxaflutol	Pirifenoxi	Triforina
Clorantraniliprole	Etoxazol	Isoxationa	Pirimetanil	Trifloxistrobina
Clorbromurom	Etrinofós	Lactofem	Pirimicarbe	Triflumizol
Clorfenvinofós	Famoxadona	Linurom	Pirimicarbe desmetil	Triflumurom
Clorfluazurom	Fenamidona	Malationa	Pirimifós etílico	Triflusuflurom metílico
Cloroxurom	Fenamifós	Mandipropamida	Pirimifós metílico	Triticonazol
Clorpirifós	Fenarimol	Mefenacete	Piriproxifem	Vamidotiona
Clotianidina	Fenazaquina	Mefosfolam	Procloraz	Zoxamida
Coumafós	Fenbuconazol	Mepanipirim	Profenofós	-

Nota: agrotóxicos em fonte em negrito são permitidos para a bananicultura (Consulta em 29/01/2019).
Fonte: (Do autor, 2018).

Dentre os 28 agrotóxicos permitidos para a bananicultura e analisados na validação, a substância bromuconazol (LMR = 0,50 mg kg⁻¹) não foi validada, pois não foi possível determinar o LQM. Tal situação pode representar risco alimentar, visto que não é possível determiná-lo de forma estatisticamente segura (INMETRO, 2016; ANVISA, 2019 SANTE, 2018).

Sobre o risco sanitário, o bromuconazol apresenta Classe III, segundo a ANVISA, e não apresenta classificação pela Comunidade Europeia (consulta em 16/01/2019).

Nas análises do PARA no período de 2013 a 2015, o bromuconazol não foi investigado (ANVISA, 2016). Entretanto, tal fato não modifica a importância de novas estratégias para validá-lo, como modificação das condições da análise por CLUE-EM/EM e aumento da concentração nos diferentes níveis de fortificação.

4.7 Avaliação de amostras obtidas pelo comércio varejista

A Tabela 8 apresenta os agrotóxicos encontrados nas amostras provenientes do comércio varejista. Foram encontrados resíduos em cinco amostras.

Tabela 8 – Substâncias encontradas nas amostras de banana obtidas do comércio varejista

Agrotóxico	Amostra de banana	Concentração	LQM (mg kg ⁻¹)	LMR (mg kg ⁻¹)
Carbendazim	T1	Traços	0,0038	NA
Epoxiconazol	T7	< LQM	0,0039	0,10
Flutriafol	T6	Traços	0,0141	0,10
Piraclostrobina	T7	Traços	0,0143	0,50
Tebuconazol	T5	< LQM	0,0036	0,30
Tiabendazol	T8	Traços	0,0038	6,00

NA = não autorizado para cultura

Fonte: (ANVISA, 2019).

O *surrogate* funciona como um controle da extração, devendo apresentar recuperação na faixa de 70 – 120 %, indicando que a extração QuEChERS foi satisfatória. Essa condição foi obtida na presente análise.

Observou-se que nenhuma substância apresentou concentrações acima do LQM, portanto não podem ser quantificados com precisão e exatidão aceitáveis. Os resíduos que apresentaram a classificação “traços” foram aqueles cuja concentração ficou abaixo do LDM estimado (INMETRO, 2016). Os resíduos encontrados são permitidos para os cultivares de banana, sendo que o carbendazim, encontrado na amostra T1, é permitido de forma indireta, pois é um metabólito do tiofanato-metílico (substância permitida para a bananicultura). Na monografia do tiofanato-metílico, descreve-se que: “Para fins de monitoramento de resíduos, devem ser considerados os LMRs estabelecidos nas monografias de carbendazim e tiofanato-metílico, cujos resíduos são expressos como carbendazim.” (ANVISA, 2019). Portanto, as amostras comerciais analisadas estão conforme, de acordo com a legislação brasileira.

Durante a obtenção das amostras comerciais de banana, observou-se que muitos estabelecimentos não souberam informar precisamente sobre a origem do produto. Logo, nem todos os estabelecimentos implementaram a rastreabilidade em toda a cadeia produtiva, descrita na INC 2 (2018). Contudo, visto que a legislação determina o prazo de 360 dias para a adequação dos estabelecimentos acerca da implementação da rastreabilidade, para a banana e outras frutas, os mesmos ainda

estão no prazo de adequação, pois as amostras foram comercializadas durante o mês de janeiro/2019 e a INC 2 foi publicada em fevereiro/2018.

5 CONCLUSÃO

A metodologia foi considerada adequada para a determinação de agrotóxicos na matriz banana para 254 analitos, dentre os 292 avaliados, correspondendo, portanto a 87 % dos agrotóxicos testados na validação. Para os agrotóxicos não validados, principalmente para aqueles que são permitidos para a bananicultura (bromuconazol), torna-se necessária a realização de futuros ajustes, como modificação das condições na cromatografia e no detector de massas e novas concentrações de fortificação.

A metodologia validada atende ao objetivo ao qual foi delineada, pois, para as 10 amostras de banana provenientes do comércio varejista, cinco apresentaram resíduos de agrotóxicos permitidos para a bananicultura, em concentrações abaixo do LMR descrito nas legislações sanitárias. Portanto, todas as amostras analisadas se mostraram satisfatórias.

REFERÊNCIAS

ANASTASSIADES, M., LEHOTAY, S.J.; STAJNBAER, D.; SCHENCK, F.J. 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.

ANVISA. **Programa de análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos PARA:** relatório de análises monitoradas no período de 2013 a 2015. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>. Acesso em: 25 jan. 2019.

ANVISA. **Regularização de produtos – agrotóxicos.** Brasília, DF, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>. Acesso em: 29 jan. 2019.

BAKIRCI, G. T. *et al.* Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. **Food Chemistry**, v. 160, p. 379-392, 2014.

BOMBARDI, L. M. Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia. São Paulo, SP: FFLCH – USP, 2017.

BRASIL. Decreto n. 4.074, de 04 de janeiro de 2002 (decreto federal dos agrotóxicos). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 08 jan. 2002. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em: 25 out. 2018.

BRASIL. Instrução Normativa Conjunta INC n. 2, de 7 de fevereiro de 2018. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 8 fev. 2018. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3230459/INC_02_2018_.pdf/01eda0b1-33bc-4ea0-adf1-2024e4a43985. Acesso em: 03 dez. 2018.

BRASIL. Lei n. 7.802, de 12 de julho de 1989 (lei federal dos agrotóxicos). **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm. Acesso em: 25 out. 2018.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: Estratégia e Discussão. Pesticidas: **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, PR, v.13, p. 129-146, jan. 2003.

CARNEIRO, F.F. *et al.* **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** São Paulo, SP: Expressão Popular, 2015.

CHIARADIA, M.C.; COLLINS, C.H; JARDIM, I.C.S.F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, Campinas, SP, v.31, n. 3, p. 623-636, fev. 2008.

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: 08 jan. 2019.

COMIM, S.R.R. *et al.* Supercritical fluid extraction from dried banana peel (*Musa spp.*, genomic group AAB): Extraction yield, mathematical modeling, economical analysis and phase equilibria. **The Journal Of Supercritical Fluids**, Florianópolis, SC, v. 54, n. 1, p.30-37, jul. 2010.

DUTRA, R.M; SOUZA, M.M.O. Impactos negativos do uso de agrotóxicos à saúde humana. **Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, v.13, n. 24, p. 127-140, jun. 2017.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate General for Health and Food Safety. **Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed: SANTE/11813/2017**. Europa, 2018.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate General for Health and Food Safety. **Pesticides Database**. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>. Acesso em: 13 jan. 2019.

FAOSTAT, FAO Statistical Database. **Agricultural data**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#search/banana>. Acesso em: 31 out. 2018.

FRIEDRICH, K. *et al.* AGROTÓXICOS: mais venenos em tempos de retrocessos de direitos. **OKARA: Geografia em Debate**, João Pessoa, PB, v.12, n. 2, p. 326-347, jul. 2018.

IGLESIAS, A. H. Waters Technologies do Brasil. **Introdução ao acoplamento cromatografia líquida – espectrometria de massas**. Pirassununga, SP, out. 2012. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/17MET/minicursos/introducao%20ao%20acoplamento%20cromatografia%20liquida%20-%20espectrometria%20de%20massas.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2019.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rev.5. 2016.

LE MOS, *et al.* Monitoring of organophosphorus pesticide residues in samples of banana, papaya, and bell pepper. **Química Nova**, Vitória, ES, v. 38. n. 2, p. 268-273, jan. 2015.

LIMA, M.B.; SILVA, S. O.; FERREIRA, C.F. **Banana**: o produtor pergunta, a embrapa responde. 2. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2012.

MAPA. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários – AGROFIT**. Brasília, DF, 2018. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 03 dez. 2018.

MAPA. **Plano nacional de controle de resíduos e contaminantes em produtos de origem vegetal- PNCRC/VEGETAL**. Brasília, DF, 2018. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/copy_of_pncrc-vegetal. Acesso em: 31 out. 2018.

MATSUURA, F.C.A.U.; COSTA, J. I. P.; FOLEGATTI, M. I. S. Marketing de banana: preferências do consumidor quanto aos atributos de qualidade dos frutos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, SP, v. 26, n. 1, p.48-52, abr. 2004.

MOHAPATRA, D.; MISHRA, S.; SUTAR, N. Banana and its by-product utilisation: na overview. **Journal of Scientific and Industrial Research**, Ranipool, India, v. 69, p. 323-329, maio 2010.

SILVA, S. de O. et al. Melhoramento genético da bananeira: estratégias e tecnologias disponíveis. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, SP, v. 35, n. 3, p. 919-931, set. 2013.

SIVAPERUMAL, P., ANAND, P., RIDDHI, L. Rapid determination of pesticide residues in fruitis and vegetables, using ultra-high-performance liquid chromatography/ time-of-flight mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 168, p. 356-365, 2015.

VENEZIANO *et al.* Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy. **Food Chemistry**, v. 87, p. 383-386, 2004.

APÊNDICE – COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÃO UTILIZADAS PARA FORTIFICAÇÃO E PREPARO DA CURVA PADRÃO

Quadro 7 – Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I) (continua)

Agrotóxico	Concentração nas soluções ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	2133-I	2136-I	2137-I	2138-I	2139-I	2140-I
1-naftaleno acetamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
2,6-diclorobenzamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
3-OH-Carbofurano	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Abamectina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Acefato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Acetamiprido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Acetocloro	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Acibenzolar-s-metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Alacloro	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Alanicarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Aldicarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Aldicarbe sulfona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Aldicarbe sulfóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ametrina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Amicarbazona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Aminocarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Amitraz	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Atrazina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Azaconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Azadiractina	-----	0,0064	0,020	0,040	0,064	-----
Azametifós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Azinfós etílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Azinfós metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Azociclotina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Azoxistrobina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Benalaxil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Bendiocarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Benfuracarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Bentazona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Benzoato de emamectina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Bifenazate	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Bitertanol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Boscalida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Bromuconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Bupirimato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Buprofezina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Butacloro	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Butocarboxim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Butocarboxim sulfóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cadusafós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carbaril	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carbendazim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carbetamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carbofurano	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carbossulfano	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carboxina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carbutilato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carfentrazona etílica	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Carpropamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ciazofamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cicloxidima	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ciflufenamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cihexatina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100

Quadro 7 – Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I) (continuação)

Agrotóxico	Concentração nas soluções ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	2133-I	2136-I	2137-I	2138-I	2139-I	2140-I
Cimoxanil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ciproconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ciprodinil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ciromazina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cletodim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clodimeforme	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clofentezina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorantraniliprole	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorbromurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorfenvinfós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorfluazurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorimurom etílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cloroxurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorpirifós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clorpirifós metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Clotianidina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Coumafós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cresoxim metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Cumilurum	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Daimurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Demetom-S-metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Desmedifam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diafentiurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diazinona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diclofluanida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diclorvós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dicrotofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dietofencarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Difenoconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diflubenzurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dimetenamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dimetoato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dimetomorfe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dimoxistrobina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diniconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dinotefuram	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dioxacarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dissulfotom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ditianona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Diurum	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
DMSA	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
DMST	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
DNOC	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dodemorfe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Dodina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Doramectina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Epoxiconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Eprinomectina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
EPTC	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Espinetoram	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Espinosade	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Espirodiclofeno	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Espiromesifeno	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Espirotetramato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Espiroxamina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Esprocarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etaconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etefom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etidimurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100

Quadro 7 –Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I) (continuação)

Agrotóxico	Concentração nas soluções ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	2133-I	2136-I	2137-I	2138-I	2139-I	2140-I
Etiofencarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etiofencarbe sulfona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etiofencarbe sulfóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etiona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etiprole	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etirimol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etobenzanida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etofenproxi	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etofumesato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etoprofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etoprope	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etoxazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Etrinfós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Famoxadona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenamidona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenamifós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenarimol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenazaquina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenbuconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenehexamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenmedifam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenobucarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenoxicarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenpiroximato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenpropidina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenpropimorfe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fentiona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fentiona sulfóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fentoato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fenurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fipronil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flonicamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fluasifope-p-butilico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fluazinam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flubendiamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fludioxonil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flufenacete	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flufenoxurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fluoxastrobina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fluquinconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flusilazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flusulfamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flutiaceto metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flutolanil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Flutriafol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fluxapirroxade	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Forclorfenurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Formesafeno	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Formetanato HLC	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fosalona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fosfamidona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fosmete	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Foxim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Fuberidazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Furalaxil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Furatiocarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Halofenozida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Heptenofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Hexaconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100

Quadro 7 – Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I) (continuação)

Agrotóxico	Concentração nas soluções ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	2133-I	2136-I	2137-I	2138-I	2139-I	2140-I
Hexaflumurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Hexitiazoxi	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Hidrazida maleica	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imazalil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imazapique	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imazapir	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imazaquim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imzasulfurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imzetapir	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imibenconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Imidacloprido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Indoxacarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ioxinil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ipicnazol	-----	0,0064	0,020	0,040	0,064	-----
Iprovalicarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isocarbamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isocarbofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isofenofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isoprocabe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isoprotiolona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isoproturom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isoxaflutol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Isoxationa	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ivermectina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Lactofem	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Linurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Lufenurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Malationa	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mandipropamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mefenacete	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mefosfolam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mepanipirim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mepronil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mesotriona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metaflumizona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metalaxil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metamidofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metfuroxam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metidationa	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metiocarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metiocarbe sulfona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metiocarbe sulfóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metobromurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metomil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metopreno	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metoprotina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metoxifenoazida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metoxurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metrafenona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metribuzim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Metsulfurom metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Mevinfós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Miclobutanil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Molinato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Monalida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Monocrotofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Monolinurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Moxidectina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100

Quadro 7 – Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I) (continuação)

Agrotóxico	Concentração nas soluções ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	2133-I	2136-I	2137-I	2138-I	2139-I	2140-I
Neburom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Nitenpiram	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Norflurazona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Novalurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Noviflumurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Nuarimol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Ometoato	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Oxadargil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Oxadixil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Oxamil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Oxamil oxima	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Oxicarboxina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Óxido de fenbutalina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Paclobutrazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pencicurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Penconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pendimetalina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Picoxistrobina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pimetrozina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Piperonil butóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Piraclostrobina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirazofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Piridabem	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Piridafentiona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirifenoxi	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirimetanil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirimicarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirimicarbe desmetil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirimifós etílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Pirimifós metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Piriproxifem	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Procloraz	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Profam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Profenofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Prometom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Prometrina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propacloro	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propamocarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propanil	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propargito	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propazina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propiconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propizamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Propoxur	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Proquinazida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Protioconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Quinalfós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Quinoxifem	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Quizalofope etílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Rotenona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Sebutilazina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Sidurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Simazina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Simetrina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Sulfentrazona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tebuconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tebufenozida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tebufenpirade	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tebutiurum	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100

Quadro 7 – Concentrações das soluções de fortificação (2133-I) e dos pontos da curva (2136-I, 2137-I, 2138-I, 2139-I e 2140-I) (conclusão)

Agrotóxico	Concentração nas soluções ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	2133-I	2136-I	2137-I	2138-I	2139-I	2140-I
Teflubenzurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Temefós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tepraloxidim	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Terbufós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Terbumetom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Terbutrina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tetraconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiabendazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiacloprido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiametoxam	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tidiazurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiobencarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiodicarbe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiofanato metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiofanox	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiofanox sulfona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tiofanox sulfóxido	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tolclofós metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tolifluanida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triadimefom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triadimenol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triazofós	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triciclazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triclorfom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Tridemorfe	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Trifloxissulfurom sódico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Trifloxistrobina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triflumizol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triflumurom	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triflusuflurom metílico	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triforina	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Triticonazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Uniconazol	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Vamidotiona	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100
Zoxamida	0,200	0,0064	0,020	0,040	0,064	0,100