

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

Thaiz Emanuelle Antunes de Santana

**AVALIAÇÃO DE MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS UTILIZANDO  
CLUE-EM/EM EM SUCOS E FRUTOS DE LARANJA**

Rio de Janeiro  
2020

Thaiz Emanuelle Antunes de Santana

AVALIAÇÃO DE MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS UTILIZANDO  
CLUE-EM/EM EM SUCOS E FRUTOS DE LARANJA

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Silvana do Couto Jacob

Maria Helena W. M. Cardoso

Rio de Janeiro  
2020

## Catlogação na Fonte

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde  
Biblioteca

Santana, Thaiz Emanuelle Antunes de

Avaliação de Multirresíduos de Agrotóxicos Utilizando CLUE-EM/EM em Sucos e Frutos de Laranja. / Thaiz Emanuelle Antunes de Santana. - Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2020.

98 f. : il. ; fig. ; graf. ; tab.

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Vigilância Sanitária) - Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2020.

Orientadora: Silvana do Couto Jacob.

Co-orientadora: Maria Helena Wohlers Moreli Cardoso.

Bibliografia: Inclui Bibliografias.

1. Frutas cítricas. 2. Validação. 3. Controle de Qualidade. 4. QuEChERS. I. Título.

Evaluation of Multiresidue Method for Pesticides by UPLC-MS/MS in Orange Juice and Fruits.

Thaiz Emanuelle Antunes de Santana

**AVALIAÇÃO DE MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS UTILIZANDO  
CLUE-EM/EM EM SUCOS E FRUTOS DE LARANJA**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 19/02/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Bernardete Ferraz Spisso (Doutora) – Presidente da Banca  
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

---

Izabela Miranda de Castro (Doutora) – Membro da Banca (Externo)  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

---

Andre Victor Sartori (Doutor) – Membro da Banca  
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

**ORIENTADORES**

---

Silvana do Couto Jacob (Doutora) – Orientadora  
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

---

Maria Helena Wohlers Moreli Cardoso (Doutora) – Co-orientadora  
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

## AGRADECIMENTO

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

Agradeço à minha família que me deu todo o apoio necessário: minha mãe e grande amiga Lilia, minha irmã Fernanda, meu cunhado Leonardo e meu sobrinho Calebe, tios (as) (Leila, Laércio, Leonardo, Bete, dentre outros), primos (as), deixo o meu muito obrigada. Também meus saudosos familiares: pai (Manoel), avós (Marina e Rosa), avôs (Sebastião e Antônio), que não puderam participar dessa conquista, mas eu sei que enquanto eles estiveram comigo, vibraram em todas as minhas conquistas, e não seria diferente nessa.

Agradeço à minha orientadora Dra Silvana Jacob Responsável pelo Laboratório de Contaminantes Inorgânicos, por ter me ajudado durante a realização do trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos, minha orientadora direta Dra Maria Helena e também Dra Lucia Helena e Msc Angélica, que muitos ensinamentos me passaram durante todo esse período (residência e mestrado).

Também às minhas amigas de laboratório Nathália, Jhessica, Luisa e Mariana que muito me ajudaram e dessa ajuda surgiu uma boa amizade.

Agradeço também às amigas que sempre oraram por mim: Lana, Cristina, Cristiane e Natallen, aos amigos que se juntaram pra estudar para a prova do mestrado: Gleyce, Luiza, Jorginho e Santos, além daqueles que ganhei durante o mestrado: Daniel, Gladson, Robert e Yuri.

Agradeço também à coordenadora da pós graduação Dra Kátia Leandro, às meninas da secretaria acadêmica e à agência de financiamento CAPES.

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

“To do things right, we need first of all  
to love what we do and then technique.”

Antoni Gaudí

## RESUMO

O Brasil é um grande produtor de diversas frutas para consumo no mercado interno e externo. A laranja (*Citrus*) é uma representante desse grupo, com produção média de 17 milhões de toneladas nos últimos anos. Na sua composição são encontrados nutrientes como cálcio, magnésio e vitamina C. As formas mais comuns de consumo são *in natura* e como suco. Um problema que diminui a produtividade das laranjeiras e de outros citros são infestações por diversas pragas, além de doenças, sendo uma alternativa para o controle e prevenção dessas pragas o uso de agrotóxicos. Para cada ingrediente ativo (IA) com uso permitido no Brasil é disponibilizada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA a sua monografia contendo as culturas, uso indicado e o limite máximo de resíduo permitido decorrente da aplicação. A validação e avaliação de multirresíduos de agrotóxicos em sucos e frutos de laranja foi o objetivo desse estudo, utilizando o método de extração QuEChERS com algumas modificações, seguido de análise, separação e detecção por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas sequencial (CLUE-EM/EM). O método analítico foi validado seguindo os critérios do documento da União Europeia SANTE de 2018. Dos 311 IAs estudados foram validados 260 para a laranja *in natura* e 235 para o suco de laranja. O método foi aplicado em 30 amostras de laranja, sendo 10 de cultivo orgânico, 10 de cultivo tradicional e 10 sucos de marcas diversas. Das amostras orgânicas, apenas 40 % não apresentaram resíduos dos IAs pesquisados e nas demais foram encontrados resíduos acima do limite de detecção, o que não é permitido no Brasil para esse tipo de cultivo. Nas amostras de cultivo tradicional, 90 % foram consideradas satisfatórias, já as amostras insatisfatórias foram devido à presença de traços de uma substância não registrada no Brasil. Dos sucos analisados, 50 % foram satisfatórios. As amostras de suco insatisfatórias foram devido principalmente à presença de resíduos não autorizados para a cultura. Pode-se concluir que o método proposto mostrou-se adequado para a detecção de diferentes resíduos de agrotóxicos nos sucos e frutos de laranja, contribuindo assim para o controle da qualidade dos alimentos que chegam à mesa dos consumidores.

Palavras- chave: Frutas cítricas. Validação. Controle de Qualidade. QuEChERS.

## ABSTRACT

Brazil is a big producer of a variety of fruits for domestic consumption and also for exportation. Orange (*Citrus*) is a representative of this group producing almost 17 million tons in the last years. Several nutrients as calcium, magnesium and vitamin C are present in orange composition. The most common ways this fruit is consumed are fresh and as juice. Some problems can reduce orange and other citrus trees' productivity like infestations by pests and diseases. An alternative for control and prevention of these pests in plantations is the pesticides use. For each pesticide allowed in Brazil the 'Agência Nacional de Vigilância Sanitária' – ANVISA has a monograph describing cultures allowed, the way of use and the maximum residue limit resulting from the application of them. The validation and analysis of multiresidues pesticides in juice and orange fruits were the objective of this study, using the QuEChERS method with some modifications for extraction, followed by analysis, separation, and detection by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The analytical methodology was validated for each pesticide by the criteria of European Union document SANTE/2018. It was evaluated 311 pesticides and validated 260 for fresh orange and 235 for orange juice. Thirty samples were analyzed, 10 from organic cultivation, 10 from traditional cultivation and 10 orange juices from different brands. Only four of the organic samples presented satisfactory results and in the other ones pesticide residues were found, which is not allowed in Brazil for this kind of cultivation. About the traditional samples, nine of them were considered satisfactory, and the unsatisfactory result was due to the presence of a not registered substance. Five of the juice sample were satisfactory, and the unsatisfactory ones was due to the presence of not authorized residues for the culture, and also without registration in Brazil. These results leads us to conclude that the validated method was suitable for the simultaneous detection of different pesticide residues in juice and orange fruits, contributing to the quality control of the food that reaches the consumers' table.

Keywords: Citric fruits. Validation. Quality Control. QuEChERS.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Dados da produção média de laranja no Brasil no período de 2010 a 2018 .....	19
Figura 2 Principais Estados produtores de laranja em 2017 .....	20
Figura 3 Consumo de agrotóxicos e afins no período de 2000 a 2018 .....	27
Figura 4 Etapas de preparo das amostras .....	45
Figura 5 Desenho esquemático do método de extração QuEChERS acetato .....	48
Figura 6 Gradiente das fases móveis (A e B) durante a análise .....	49
Figura 7 Representação das diferentes janelas de tempo programadas para aquisição de dados no método CLUE-EM/EM .....	54
Figura 8 Resíduos de agrotóxicos encontrados na matriz laranja, de cultivo orgânico, com as respectivas incidências .....	82
Figura 9 Porcentagem das substâncias com mais de uma detecção encontrada nas amostras tradicionais de laranja .....	85
Figura 10 Porcentagem das substâncias com mais de uma detecção encontrada nas amostras de suco de laranja.....	87

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Classificação dos agrotóxicos quanto à ação, pragas que combatem e ao grupo químico.....	27
Quadro 2 Classificação toxicológica atual dos agrotóxicos de acordo com a ANVISA .....	28
Quadro 3 Classificação e efeitos e/ou sintomas agudos e crônicos dos agrotóxicos	30
Quadro 4 Diferentes publicações para laranja (citrus) e sucos .....	34
Quadro 5 Documentos de validação de órgãos nacionais e internacionais .....	36
Quadro 6 Definições, aplicação e parâmetros de validação de alguns dos principais órgãos (nacionais e internacionais) .....	36
Quadro 7 Informações das amostras de citrus analisadas: identificação, variedade e procedência .....	44
Quadro 8 Dados dos equipamentos utilizados no preparo dos reagentes, padrões e amostras.....	46
Quadro 9 Informações dos reagentes e solventes utilizados no preparo de soluções e fases .....	46
Quadro 10 Especificações e condições do equipamento de separação e detecção – Waters, EUA.....	48
Quadro 11 Informações das amostras de Citrus analisadas: identificação da amostras, variedade, procedência e forma de cultivo .....	58
Quadro 12 Pontos da curva analítica com suas respectivas concentrações (inicial e diluído).....	61
Quadro 13 Substâncias validadas na matriz Laranja (260 agrotóxicos) com seus respectivos limites de quantificação (mg.kg-1) .....	70
Quadro 14 Substâncias validadas na matriz suco de Laranja (235 agrotóxicos) e seus respectivos limites de quantificação (mg.kg-1) .....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela comparativa de valor nutricional .....	21
Tabela 2 – Lista dos IAs permitidos para uso em laranja (Citrus), de acordo com a ANVISA, MAPA e Codex com seus respectivos LMRs .....	23
Tabela 3 – Dados de Intoxicação por Agrotóxicos .....	29
Tabela 4 – Comparativo dos resultados dos resultados do PARA .....	32
Tabela 5 – Resultados do PARA 2013-2015 e 2017-2018 referente às amostras de laranja.....	32
Tabela 6 – Pontos da curva analítica com as suas concentrações .....	47
Tabela 7 – Informações das transições, tempo de retenção, energias e voltagem do cone dos agrotóxicos em estudo .....	49
Tabela 8 – Agrotóxicos avaliados na validação da matriz laranja (311) com os seus respectivos LMR – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil no ano de 2020.....	54
Tabela 9 – Valores de LD, LQ e razão sinal/ruído calculados para a matriz laranja .	62
Tabela 10 – Concentrações estudadas nos diferentes níveis de fortificação .....	65
Tabela 11 – Valores da exatidão-recuperação e precisão-repetibilidade obtidos dos três níveis de fortificação estudados na matriz laranja .....	65
Tabela 12 – Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja.....	73
Tabela 13 – Resultado das amostras de citrus provenientes do cultivo orgânico .....	81
Tabela 14 – Resultado das amostras de citrus de cultivo convencional e seus LMRs .....	83
Tabela 15 – Resultado das amostras de suco de laranja e seus LMRs .....	86

## LISTA DE SIGLAS

AGROFIT	Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CEASA-RJ	Central de Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro
CLUE-EM/EM	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial
CV	Coeficiente de Variação
DPR	Desvio Padrão Relativo
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
IA	Ingrediente ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INC	Instrução Normativa Conjunta
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LMR	Limite máximo de resíduo
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MMQO	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MS	Ministério da Saúde
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
OMS	Organização Mundial da Saúde
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PNCRC/Vegetal	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal
PIC	Produção Integrada dos Citros
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe</i>
Sinitox	Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
Sinan	Sistema de Informações de Agravos de Notificação

SANTE	<i>European Comission Health and Consumers</i>
S/R	Sinal/ruído
t	Tonelada
UE	União Europeia

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1 Laranja</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2 Agrotóxicos</b> .....	<b>21</b>
1.2.1 Panorama do consumo de agrotóxicos no Brasil .....	26
1.2.2 Classificação e toxicologia dos agrotóxicos .....	27
<b>1.3 Controle e Vigilância da Qualidade dos Alimentos</b> .....	<b>30</b>
1.3.1 Programas de Monitoramento .....	31
<b>1.4 Determinação de resíduos de agrotóxicos em <i>Citrus</i> e seus sucos</b> .....	<b>33</b>
<b>1.5 Validação do método analítico</b> .....	<b>35</b>
1.5.1 Seletividade .....	37
1.5.2 Efeito Matriz .....	37
1.5.3 Linearidade.....	38
1.5.4 Faixa de trabalho.....	39
1.5.5 Precisão .....	39
1.5.6 Exatidão .....	40
1.5.7 Limite de detecção (LD) .....	40
1.5.8 Limite de quantificação (LQ).....	41
<b>1.6 Justificativa</b> .....	<b>41</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>43</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>43</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1 Aquisição, pré-tratamento e preparo das amostras</b> .....	<b>44</b>
<b>3.2 Preparo dos reagentes, padrões, soluções e curva analítica</b> .....	<b>45</b>
<b>3.3 Método de extração</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4 Análise por CLUE-EM/EM</b> .....	<b>48</b>
<b>3.5 Validação do método analítico</b> .....	<b>57</b>
<b>3.6 Análise das amostras de laranja</b> .....	<b>58</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>60</b>
<b>4.1 Validação do Método Analítico</b> .....	<b>60</b>
4.1.1 Validação do método para a Laranja.....	60
4.1.1.1 Seletividade.....	60

4.1.1.2 Linearidade e faixa de trabalho .....	60
4.1.1.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) .....	61
4.1.1.4 Exatidão (taxa de recuperação) e precisão (repetibilidade) .....	65
4.1.2 Validação do método para Suco de Laranja.....	72
4.1.2.1 Seletividade.....	72
4.1.2.2 Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), taxa de recuperação (exatidão) e precisão (repetibilidade) .....	72
<b>4.2 Análise das amostras.....</b>	<b>80</b>
4.2.1 Análise das amostras de cultivo orgânico .....	80
4.2.2 Análise das amostras de cultivo tradicional.....	82
4.2.3 Análise das amostras de suco de laranja .....	85
4.2.4 Comparação dos resultados das amostras de laranja (orgânica e tradicional) e suco de laranja .....	88
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>90</b>





## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que produz uma grande diversidade de frutas, com um cultivo que supera dois milhões de hectares. Esses números refletem em benefícios desde a geração de empregos no campo até a renda nos mercados interno e externo (BRASIL, 2018).

O perfil do consumo de frutas é muito similar pelo mundo, mesmo com diferenças geográficas, sociais e culturais, como no caso dos consumidores brasileiros, europeus e norte-americanos. No geral, esses consumidores de frutas não consomem a quantidade mínima recomendada de 400 g/dia. As mulheres consomem em média uma maior quantidade, enquanto as crianças e idosos consomem mais que adolescentes e adultos. A renda e o nível de formação educacional são determinantes para esse consumo (quanto maior a renda ou nível de formação, maior o consumo), de acordo com a pesquisa realizada pela Confederação Nacional da Agricultura, o consumo de frutas está relacionado com o maior poder aquisitivo (FERRAZ, 2019). Esse consumo de frutas é maior entre as classes A e B (50 kg/habitante/ano), porém a proporção de gastos com frutas no orçamento familiar é maior na classe D, sendo essas geralmente consumidas como sobremesa (SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2015, 2016).

Nos últimos 10 anos a laranja faz parte da lavoura permanente junto com outras frutas, sendo esta uma das frutas mais produzidas no Brasil, seguido do coco-da-baía, abacaxi, uva, maçã e cacau (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019b).

Este produto pode ser consumido no mercado interno e também exportado. Os principais produtos exportados são as laranjas (frescas ou secas) e seu suco. Em 2016 o Brasil exportou cerca de 31 mil toneladas de laranja e 1 milhão de toneladas de sucos (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2016a).

### 1.1 Laranja

As laranjeiras, assim como a maioria das árvores cítricas, tiveram sua origem na Ásia, possivelmente há 2000 a.C. Sua trajetória pelo mundo se deu inicialmente

pela África, em seguida pelo sul da Europa e depois foi introduzida no Brasil pelos portugueses no início da colonização por volta do ano de 1500 (FERNANDES, 2010).

O principal objetivo dos portugueses com as laranjeiras no Brasil foi criar um abastecimento de vitamina C, um antídoto contra o escorbuto, doença que acometia grande parte da tripulação de seus navios durante o período da colonização (FERNANDES, 2010).

A laranja, juntamente com os limões, tangerinas, limas e pomelos são frutas pertencente ao gênero botânico *Citrus*, da família Rutaceae (COMPANHIA DE ENTREPÓSITOS E ARMAZÉNS GERAIS DE SÃO PAULO, 2011; SANTOS FILHO *et al.*, 2005).

Existem diferentes variedades de laranjas (espécies cítricas), sendo mais conhecidas e cultivadas no Brasil as laranjas Bahia, Pêra, Natal, Valência, Hamlin, Westin e Rubi (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS, 2019). Pertencentes ao mesmo gênero, também são encontradas diversas variedades de limões (cravo e siciliano), tangerinas (mexerica, tangerina comum, tangor e tangelo), lima ácida (tahiti e galego), lima doce (lima da pérsia) e pomelo ou *grapefruit* (branco e avermelhado) (COMPANHIA DE ENTREPÓSITOS E ARMAZÉNS GERAIS DE SÃO PAULO, 2011).

A fruta pode ser consumida de diversas formas: *in natura*, como sucos, e a partir desses sucos podem ser produzidos licores e vinhos; da casca podem ser extraídos óleos essenciais, produzidos doces e geleias (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2017).

No ano de 2017, o Brasil ocupou a primeira posição na produção de laranja, seguido de países como Índia, México e Estados Unidos (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2017).

Foram exportados em 2016 cerca de 31 toneladas (t) de laranja, a um valor aproximado de US\$ 396/t, para o suco de laranja foi mais de um milhão e quatrocentas toneladas a US\$ 338/t e o suco concentrado 885 mil toneladas por US\$ 1.600/t. Na safra 2017/2018 o suco de laranja concentrado teve destaque devido a sua exportação, com uma produção de aproximadamente um milhão de toneladas no ano safra 2017/18 (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2016; KIST *et al.*, 2018; SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2015).

No ano de 2017, os principais destinos das exportações brasileiras de laranja (frescas ou secas) foram: Portugal, França, Reino Unido, Espanha e Países Baixos (Holanda), já os destinos dos sucos de laranja, congelados, não fermentados foram: Bélgica, Estados Unidos, Países Baixos (Holanda), Japão e China (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2017a).

Entre os anos de 2010 e 2018 o Brasil produziu em média aproximadamente 17 milhões de toneladas de laranja, conforme mostrado na Figura 1 (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019b).

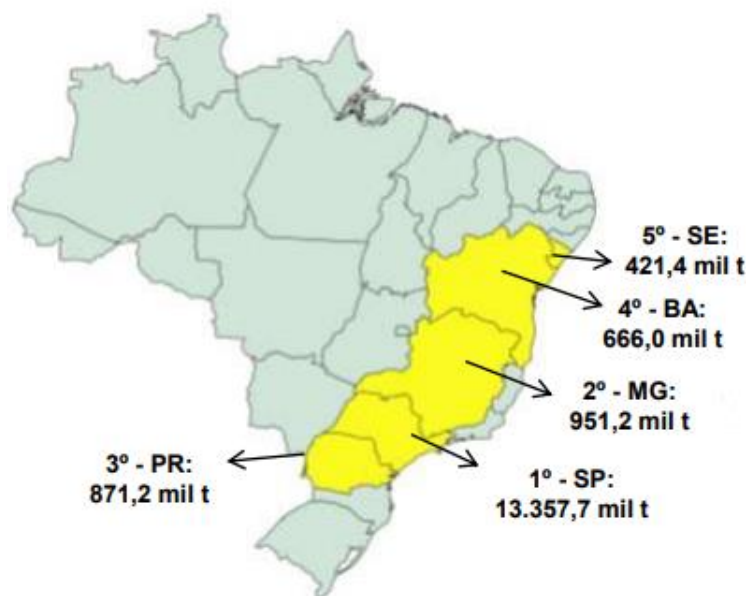
Desde o ano de 2017 são os principais Estados produtores: São Paulo, Bahia, Minas Gerais, Paraná e Sergipe, Figura 2 (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2016, 2016a; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019b).

Figura 1 Dados da produção média de laranja no Brasil no período de 2010 a 2018



Fonte: Adaptado de INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019b.

Figura 2 Principais Estados produtores de laranja em 2017



Fonte: Adaptado de INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2019b.

O consumo da laranja é importante porque essa fruta apresenta quantidades consideráveis de nutrientes. De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO), nas laranjas e seus sucos são encontradas diversos minerais, como o cálcio (necessário para contração muscular, coagulação sanguínea, transmissão do impulso nervoso, dentre outras) (PEREIRA *et al.*, 2009), magnésio (importante para o metabolismo e manutenção da homeostase do organismo) (SEVERO *et al.*, 2015), além da vitamina C ou ácido ascórbico (age como antioxidante protegendo as células da ação de radicais livres) (ARANHA *et al.*, 2000). A Tabela 1 mostra um comparativo da composição nutricional da laranja e seu suco natural (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2011), onde é possível perceber que as quantidades dos nutrientes são proporcionais quando comparados a fruta *in natura* e o suco, entretanto algumas diferenças são observadas, tais como a maior quantidade de fibras na fruta *in natura* e a maior quantidade de vitamina C no suco, de acordo com os padrões de identidade e qualidade para suco de laranja o mínimo de vitamina C que deve estar presente é de 25 mg em 100 g do total do suco (BRASIL, 2000) e também porque no suco devem ser utilizadas mais de uma fruta no seu preparo.

Tabela 1 – Tabela comparativa de valor nutricional

Nutriente	Laranja Pêra	Laranja Pêra suco
	(porção de 100 g)	(porção de 100 g)
	Quantidade	Quantidade
Carboidratos	8,9 g	7,6 g
Proteínas	1,0 g	0,7 g
Fibra alimentar	0,8 g	traços
Cálcio	22 mg	7,0 mg
Vitamina C	53,7 mg	73,3 mg
Fósforo	23,0 mg	14,0 mg
Manganês	0,05 mg	0,03 mg
Magnésio	9,0 mg	8,0 mg
Lipídios	0,1 g	0,1 mg
Ferro	0,1 mg	traço
Potássio	163 mg	149 mg
Zinco	0,1 mg	traço
Tiamina (Vitamina B1)	0,07 mg	traço
Cobre	0,03 mg	0,01 mg

Fonte: adaptado de UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2011.

Um problema que diminui a produtividade das laranjeiras e de outros citros são as doenças que acometem as plantações, como o cancro cítrico, clorose variegada dos citros, greening (também conhecido como huanglongbing e HLB), leprose, morte súbita dos citros, pinta preta e a podridão floral, além das infestações por diversas pragas (ácaros, besouros, bicho furão, cigarrinhas, escama farinha, minador, mosca de frutas, mosca negra, ortézia, pulgões, lagartas, dentre outras). As doenças mais comuns são as causadas por fungos e bactérias (FUNDO DE DEFESA DA CITRUCULTURA, 2019).

Uma das alternativas para o controle e prevenção dessas pragas nas plantações é o uso de agrotóxicos (MATTOS JUNIOR *et al.*, 2005).

Para ajudar o citricultor a se adequar às boas práticas agrícolas, uma lista de Produção Integrada dos Citros (PIC), periodicamente atualizada, está disponível com uma grade de ingredientes ativos (inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas) autorizados para uso de acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (FUNDO DE DEFESA DA CITRUCULTURA, 2019a).

## 1.2 Agrotóxicos

Os agrotóxicos, segundo a Lei 7.802/89, conhecida como Lei dos Agrotóxicos, são definidos como:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).

Para ser registrado no Brasil, o agrotóxico deve passar pela avaliação de três órgãos no âmbito federal (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019f; BRASIL, 2002):

- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) – avalia a eficiência e o potencial de uso na agricultura, por meio de um dossiê agrônômico;
- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) – avalia o potencial poluidor do produto, com um dossiê ambiental;
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) – avalia o grau de toxicidade do produto para a população, com um dossiê toxicológico.

No *site* da ANVISA são disponibilizadas as monografias das substâncias permitidas no Brasil. Uma nova ferramenta, o Painel de Monografias de Agrotóxicos exibe as 496 monografias dos ingredientes ativos (IA) avaliados, contendo as informações do nome comum e químico, classe de uso, classificação toxicológica e culturas, além do limite máximo de resíduo (LMR) permitido às culturas, atos legais, dentre outras informações. O LMR é expresso em miligramas do IA por quilo do alimento ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) e atualmente são permitidos para a laranja (citros) 128 IAs (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019c, 2019e).

Outra ferramenta para se obter informações sobre os agrotóxicos está disponível no *site* do MAPA, o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT), um banco de dados com informação de agrotóxicos e indicação de uso para controle de pragas na agricultura. Segundo o relatório consolidado de IA são permitidos para a cultura da laranja 126 IAs (BRASIL, 2019).

No âmbito internacional, existe um programa conjunto da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), o *Codex Internacional*, cujo objetivo é estabelecer padrões, diretrizes e guias sobre boas práticas e de avaliação de segurança e eficácia para proteger a saúde dos consumidores e garantir práticas leais de comércio entre países (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2016).

O *Codex* possui um comitê para avaliação dos resíduos de agrotóxicos nos alimentos. Eles são responsáveis por estabelecer os LMR permitidos em grupos específicos de alimentos. São permitidos pelo *Codex* um total de 230 agrotóxicos para diferentes *commodities* (sementes, alimentos primários e processados - ambos de origem animal e vegetal). No *site* estão disponíveis os LMRs para cada grupo de frutas e seus subgrupos, por exemplo, são autorizados para o subgrupo *Citrusfruits* 69, *Lemon and lime* 8, *Mandarins* 8, *Orange, sweet, sour* 19, dentre outros (CODEX ALIMENTARIUS, 2019).

A Tabela 2 mostra um comparativo com alguns IAs que têm seu uso permitido pela ANVISA, pelo MAPA e pelo *Codex*, com os seus respectivos LMRs. Quando comparada a legislação nacional com a internacional, é possível perceber que substâncias como a abamectina, buprofezina, ciantraniliprole, dentre outros, possuem um LMR abaixo do internacional para *Citrus*. Por outro lado, em algumas substâncias não foram encontrados limites internacionais, o que pode estar ligado com o aumento de substâncias permitidas para o uso em diversas culturas no Brasil.

Tabela 2 – Lista dos IAs permitidos para uso em laranja (*Citrus*), de acordo com a ANVISA, MAPA e *Codex* com seus respectivos LMRs

Ingrediente Ativo	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	ANVISA	MAPA	<i>Codex</i>
Abamectina	0,005	0,005	0,02
Acefato	0,20	0,20	-
Acetamiprido	0,30	0,50	1,00
Ácido 4-indol-3-ilbutírico	ON	-	-
Acrinatrina	0,04	0,04	-
Aldicarbe	0,20	0,20	0,20
Ametrina	0,02	0,02	-
Amitraz	0,50	0,50	-
Azociclotina	2,00	2,00	-
Azoxistrobina	0,50	0,50	15,00
Bifentrina	0,07	0,07	0,05
Bromacila	0,10	0,10	-
Brometo de metila	30,00	30,00	-
Bromopropilato	3,00	3,00	2,00
Buprofezina	0,30	0,30	1,00
Beta-ciflutrina	0,10	1,00	0,30
Captana	15,00	15,00	-
Carbendazim	5,00	5,00	-
Carfentazona-etílica	0,05	0,05	-
Ciantraniliprole	0,50	0,50	0,70
Ciflumetofem	0,10	-	-
Cihexatina	ENR	0,50	2,00
Cinetina	ON	-	-
Cipermetrina (Cipermetrina, $\alpha$ , $\beta$ e $\zeta$ )	0,30	-	0,30
Cletodim	0,05	0,05	-
Cloretos de benzalcônio	10,00	10,00	-
Clofentezina	0,20	0,20	0,50
Clorantraniliprole	0,20	0,20	0,70
Clorfenapir	0,50	0,50	-
Clorfluazurom	0,10	0,10	-

Tabela 2 – (Continuação) Lista dos IAs permitidos para uso em laranja (Citrus), de acordo com a ANVISA, MAPA e Codex com seus respectivos LMRs

Ingrediente Ativo	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	ANVISA	MAPA	Codex
Clorimurrom-etílico	0,01	0,01	-
Clorotalonil	0,50	0,50	-
Clorpirifós	2,00	2,00	1,00
Clotianidina	0,30	0,30	0,07
Compostos a base de cobre	LE	5,00	-
Cromafenoazida	0,10	0,10	-
Gama-cialotrina	0,10	0,10	-
Lambda-cialotrina	1,00	1,00	0,20
Ciflumetofen	0,10	0,10	-
Deltametrina	0,10	0,10	0,02
Diafentiurum	0,50	0,50	-
Diazinona	0,70	0,70	-
Dicofol	-	5,00	5,00
Difenoconazol	0,50	0,50	0,60
Diflubenzurum	0,20	0,20	0,50
Dimetoato	2,00	2,00	5,00
Dinocape	0,05	0,05	-
Diquate	0,02	0,20	0,02
Diurum	0,10	0,10	-
(E)-8-dodecenol	ar	-	-
Enxofre	SR	-	-
Esfenvalerato	0,05	0,05	-
Espineteram	0,20	0,20	-
Espinosade	0,01	0,01	0,30
Espirodiclofeno	0,03	0,03	0,40
Espiromesifeno	0,07	0,07	-
Etiona	2,00	2,00	-
Etofenproxi	0,20	0,20	-
Etoxazol	0,05	0,05	0,10
Eugenol-metílico	ar	-	-
Fenpiroximato	0,50	0,50	0,60
Fenpropatrina	1,00	1,00	2,00
Fentiona	0,50	0,50	2,00
Fenotiol	0,05	0,05	-
Fluazifope-P-butílico	0,05	0,05	0,01
Folpete	10,00	10,00	-
Fosetil	0,50	0,50	-
Fosfeto de alumínio	at	1,00	-
Fosfeto de magnésio	at	1,00	-
Fosfina	at	-	-
Fosmete	1,00	1,00	3,00
Formetanato	0,05	0,05	-
Fluensulfona	0,20	0,20	-
Flufenoxurum	0,20	0,20	-
Flumioxazina	0,05	0,05	-
Flupiradifurone	1,00	1,00	-
Fluxapiroxade	0,20	0,20	-
Glifosato	0,20	0,20	-
Glufosinato	0,05	0,05	0,05
Haloxifope-P-metílico	0,01	0,01	0,02
Hexitiazoxi	1,00	1,00	0,50
Imazalil	5,00	5,00	5,00
Imidacloprido	1,00	1,00	1,00
Indaziflam	0,01	0,01	-
Lufenurum	0,50	0,50	-
Malationa	4,00	4,00	7,00
Mancozebe	DTC	-	-
Metaflumizone	2,00	2,00	-
Metam	2,00*	-	-
Metidationa	2,00	2,00	-
Metilciclopropeno	ND	-	-
Metsulfurom	0,01	0,01	-



Tabela 2 – (Continuação) Lista dos IAs permitidos para uso em laranja (Citrus), de acordo com a ANVISA, MAPA e Codex com seus respectivos LMRs

Ingrediente Ativo	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	ANVISA	MAPA	Codex
Milbemectina	0,01	0,01	-
Novalurom	0,50	0,20	-
Óleo mineral	SR	-	-
Óleo vegetal	SR	-	-
Orizalina	0,01	0,01	-
Óxido de fembutatina	2,00	0,40	5,00
Oxifluorfem	0,05	0,05	-
Paraquate	0,05	0,05	0,02
Permetrina	0,05	-	0,50
Piraclostrobina	0,50	0,50	2,00
Piridabem	0,05	0,20	-
Piridafentiona	1,00	1,00	-
Primetanil	2,00	-	7,00
Pirimifós-metil	NA	5,00	-
Piriproxifem	1,00	1,00	0,50
Propargito	5,00	5,00	3,00
Propiconazol	0,01	-	-
Propinebe	2,00*	-	-
Protiofós	0,01	0,01	-
Quinometionato	0,50	0,50	-
Quizalofope-P-etílico	0,03	0,03	-
Quizalofope-P-tefurílico	0,01	-	-
Reynoutriasachalinensis	ON	-	-
Saflufenacil	0,03	0,03	0,01
Simazina	0,02	0,02	-
Sophoraflavescens	ND	-	-
Sulfentrazona	0,10	0,10	-
Sulfosato	0,05	0,05	-
Sulfoxaflor	0,30	0,30	-
Tebuconazol	5,00	5,00	-
Tebufenozida	0,50	0,50	2,00
Teflubenzurom	0,50	0,50	-
Tetradifona	2,00	2,00	-
Tiabendazol	10,00	10,00	7,00
Tiacloprido	0,10	0,10	-
Tiametoxam	1,00	1,00	0,50
Tiofanato-metílico	5,00	5,00	-
Tiram	2,00*	-	-
Triazofós	0,01	0,01	-
Trifloxistrobina	0,20	0,20	0,50
Triflumurom	0,50	0,50	-
Trifluralina	0,05	0,05	-
Trimedlure	ND	-	-
Triclorfom	-	0,10	-

Fonte: Adaptado de AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019e, BRASIL, 2019 e CODEX ALIMENTARIUS, 2019. Consultado nos sites em: agosto/2019.

Legenda: ar: armadilha; at: aplicação no tronco; DTC: ditiocarbamato; ND: Intervalo de Segurança não determinado; ON: Ocorrência Natural; LE: Deve obedecer a legislação específica para contaminantes em alimentos "in natura"; SR: sem restrições; \* Mancozebe. ENR: Excluído ou não registrado no país.

Um outro sistema de produção agropecuária que pode ser adotado é o orgânico, aprovado em 2003 pela Lei 10.831, sendo a sua definição a seguinte:

Considera-se sistema orgânico de produção agropecuária todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade

econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente (BRASIL, 2003).

São considerados agricultura orgânica ou produto orgânico os alimentos *in natura* ou processados obtidos em um sistema orgânico de produção agropecuário ou oriundo de processo extrativista sustentável e não prejudicial ao ecossistema local (BRASIL, 2003).

Dentre as finalidades desse sistema de produção estão: oferecer produtos saudáveis isentos de contaminantes intencionais, promover o uso saudável do solo, da água e do ar (reduzir todas as formas de contaminação resultante das práticas agrícolas), incentivar a integração entre os diferentes segmentos da cadeia produtiva e de consumo de produtos orgânicos, além da regionalização da produção e comércio desses produtos, manipular os produtos agrícolas com base no uso de métodos de elaboração cuidadosos, com o objetivo de manter a integridade orgânica e as qualidades vitais do produto em todas as etapas, dentre outras (BRASIL, 2003).

### 1.2.1 Panorama do consumo de agrotóxicos no Brasil

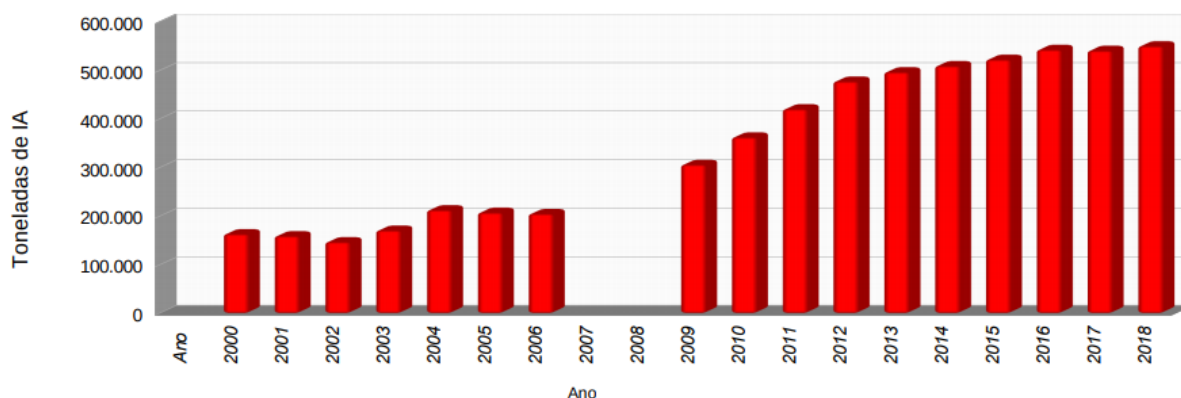
De acordo com os dados do IBAMA, a comercialização de agrotóxicos e afins teve um significativo aumento no período de 2000 a 2018 superior a 300 % (Figura 3) e uma explicação do IBAMA para os dados referentes aos anos de 2007 e 2008, que não são mostrados no gráfico, é que os dados informados pelas empresas não foram sistematizados (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2019).

Estão no *ranking* dos dez IAs mais vendidos no ano de 2018: glifosato e seus sais, 2,4-D, mancozebe, atrazina, acefato, dicloreto de paraquate, enxofre, imidacloprido, dentre outros (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2019a).

Em 2018, as regiões brasileiras que mais contribuíram para a compra de IAs, em ordem crescente foram: centro-oeste, sul, sudeste, nordeste e norte (INSTITUTO

BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2019b).

Figura 3 Consumo de agrotóxicos e afins no período de 2000 a 2018



Fonte: INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, 2019.

### 1.2.2 Classificação e toxicologia dos agrotóxicos

Os agrotóxicos podem ser classificados de três maneiras: quanto à sua classe de uso de acordo com a sua finalidade agrônômica, grupo químico a que pertencem e quanto a sua toxicologia (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2018). O Quadro 1 traz algumas classificações quanto à ação, pragas que combatem e o grupo químico.

Quadro 1 Classificação dos agrotóxicos quanto à ação, pragas que combatem e ao grupo químico

Classificação Quanto a ação	O que combatem	Classificação Quanto ao grupo químico
Inseticida	Insetos, larvas e formigas	Organofosforados Carbamatos Organoclorados Piretróides
Fungicidas	Fungos	Etileno-bis-ditiocarbonatos Trifenil estânico Captan Hexaclorobenzeno
Herbicidas	Ervas daninha	-

Fonte: Adaptado de OPAS/OMS, 1996.

A classificação toxicológica dos agrotóxicos no Brasil é realizada em função da toxicidade aguda (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2018). Até junho de 2019 os agrotóxicos eram classificados em quatro classes diferentes (Classe I, Classe II, Classe III e Classe IV), que contemplava produtos

extremamente tóxicos até produtos pouco tóxicos (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2018). A partir de julho do mesmo ano, essa classificação toxicológica mudou, passando a seguir os padrões do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, tendo suas regras harmonizadas com as de países da União Europeia, da Ásia, entre outros (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019a).

De acordo com as mudanças, a classificação toxicológica é avaliada em função da toxicidade aguda, indicando para cada categoria os possíveis danos quando em contato com a boca (oral), pele (dérmica) e nasal (inalatória), conforme o Quadro 2 (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019a):

Os agrotóxicos são considerados um problema de saúde pública, devido à grande exposição da população em nível ocupacional e também por parte dos consumidores de alimentos contaminados (RIGOTTO *et al.*, 2014).

Quadro 2 Classificação toxicológica atual dos agrotóxicos de acordo com a ANVISA

		Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4	Categoria 5	Não Classificado
		Extremamente tóxico	Altamente tóxico	Moderadamente tóxico	Pouco tóxico	Improvável de causar dano agudo	Não classificado
Classe de Período	Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
	Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
	Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-

Fonte: adaptado de AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019a.

Segundo dados do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (Sinitox), do Ministério da Saúde (MS), no período de 2010 até 2016, foram registrados aproximadamente 30 mil casos de intoxicação por agrotóxicos de uso agrícola, devido a diversas circunstâncias, tais como acidente (individual, coletivo e ambiental), ocupacional, ingestão de alimentos, dentre outros, levando a um total de 905 óbitos, de acordo com a Tabela 3 (BRASIL, 2019b).

Tabela 3 – Dados de Intoxicação por Agrotóxicos

Ano	Registro de Intoxicação por Agrotóxico de Uso Agrícola	
	Casos	Óbitos
2010	6000	214
2011	5519	151
2012	5071	147
2013	3744	118
2014	3369	84
2015	3337	97
2016	2855	94
<b>Total</b>	<b>29895</b>	<b>905</b>

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2019b.

Os dados de intoxicação por agrotóxicos são divulgados pelo Sistema de Informações de Agravos de Notificação (Sinan), do MS. Essa notificação de intoxicação por agrotóxicos é feita de forma compulsória, diante de suspeita ou confirmação do agravo ou doença de acordo com a Portaria específica. No ano de 2015, foram notificados 1.994 casos em São Paulo, 626 na Bahia, 1.872 em Minas Gerais, 1.468 no Paraná e 92 no Sergipe, sendo esses os principais Estados produtores de laranja e no Rio de Janeiro foram 274 casos (BRASIL, 2018b).

A exposição aos agrotóxicos pode levar ao desenvolvimento de intoxicações agudas (reação acontece em poucas horas) ou crônicas (exposição a doses baixas por um longo período). A absorção se dá pelo trato digestivo, vias respiratórias e cutâneas, levando a impactos imprevisíveis a saúde humana, até mesmo para os produtos classificados como pouco tóxicos, já que o efeito crônico pode-se manifestar na forma de doenças como câncer, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais (CARNEIRO *et al.*, 2012; GERAGE, 2016).

Esses agrotóxicos estão em constantes estudos e por esse motivo podem passar por consultas públicas, pela ANVISA, e conseqüentemente por reavaliação, podendo ter seu uso banido, devido aos possíveis problemas ou agravos à saúde que determinados IAs podem causar (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019a).

O risco associado ao consumo prolongado dos agrotóxicos quer seja em uma menor exposição ou em quantidades acima dos limites aceitáveis, pode causar desde dores de cabeça, alergias e coceiras até distúrbios do sistema nervoso central, malformação fetal e câncer (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018). O Quadro 3 mostra os principais efeitos agudos e crônicos dos agrotóxicos.

Quadro 3 Classificação e efeitos e/ou sintomas agudos e crônicos dos agrotóxicos

Tipo de Exposição	Principais sintomas de intoxicação	
	Aguda	Crônica
Única ou por curto período	Cefaleia, tontura, náuseas, vômitos, fasciculação muscular, parestesias, desorientação, dificuldade respiratória, coma, morte	Paresia e paralesia reversível, ação neurotóxica retardada irreversível, pancitopenia, distúrbios neuropsicológicos
Continuada por longo período	Hemorragias, hipersensibilidade, morte fetal	Lesão cerebral irreversível, tumores malignos, atrofia testicular, esterilidade masculina, alterações neurocomportamentais, dermatites de contato, formação de catarata, atrofia do nervo óptico, etc

Fonte: Adaptado de OPAS/OMS, 1996.

### 1.3 Controle e Vigilância da Qualidade dos Alimentos

A segurança dos alimentos deve ser uma preocupação constante, ou seja, os alimentos não devem ser uma via de exposição a perigos potencialmente danosos à saúde, como a presença de agentes biológicos, químicos, físicos ou à condição do alimento. Um exemplo de agente químico que pode estar presente no alimento e ser danoso à saúde do consumidor são os resíduos de agrotóxicos (SPISSO; NOBREGA; MARQUES, 2009).

Desde a criação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) pela lei nº 9.782/99, sua finalidade é promover a proteção da saúde da população, pelo controle sanitário da produção e comercialização de produtos e serviços submetidos à vigilância sanitária (incluindo ambientes, processos, insumos e tecnologias a eles relacionados), além do controle de portos, aeroportos e de fronteiras. Dentre as suas competências está o estabelecimento de normas e padrões sobre limites de contaminantes, resíduos tóxicos, metais pesados e outros que envolvem risco à saúde (BRASIL, 1999).

A presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos é uma preocupação constante. Apesar disso, a avaliação da qualidade dos alimentos que chegam à mesa da população tem sido realizada de forma mais eficiente devido ao avanço do conhecimento científico e novas tecnologias laboratoriais (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2006).

Avaliar se um alimento (fruta, legume ou verdura) ou bebida, disponível para venda e consumo está de acordo com os níveis de agrotóxicos permitidos de forma visual é impossível. Por esse motivo, uma ferramenta para essa avaliação são os

programas de monitoramento (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2006).

### 1.3.1 Programas de Monitoramento

Dentre as competências do MS, de acordo com o decreto nº 4.074 de 2002, é estabelecida à ANVISA a necessidade do monitoramento dos resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal (BRASIL, 2002).

O monitoramento dos resíduos de agrotóxicos em alimentos é realizado pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), coordenado pela ANVISA e pelo Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/Vegetal) do MAPA.

O PARA foi criado em 2001, como um projeto, com o objetivo de avaliar de forma contínua os alimentos de origem vegetal que chegam ao consumidor, monitorando os níveis de agrotóxicos nesses alimentos. A partir de 2003 ele tornou-se um programa pela publicação da RDC/Anvisa nº 119 (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019).

Desde a sua criação mais de 30 mil alimentos de origem vegetal de 25 tipos diferentes já foram analisadas. No relatório do PARA, do período de 2013 a 2015, foi avaliado também o risco dietético agudo (agravo à saúde 24 horas após o consumo), e segundo os resultados encontrados, 13 alimentos apresentam um potencial risco agudo, dentre eles encontra-se a laranja (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2016a).

Em seu último relatório, referente ao primeiro ciclo do Plano Plurianual 2017-2020, com base nos resultados encontrados, foi realizada além do risco agudo a avaliação do risco crônico, e como resultado, as amostras com o maior potencial de risco agudo foram as laranjas (7 %), seguido da uva (1 %), abacaxi e batada-doce (0,3 % cada), já os resultados do risco crônico, foi observado que o consumo ao longo da vida não aponta para um risco de longo prazo até mesmo sendo considerado o pior caso (consumo de todos os alimentos todos os dias) (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019d).

A Tabela 4 mostra um comparativo entre os dois últimos relatórios divulgados do PARA, onde é possível observar que o número de IA pesquisado teve um aumento, o que amplia o monitoramento tanto de substâncias permitidas e também

das não autorizadas. A porcentagem de amostras insatisfatórias foi maior no período de 2017-2018, devido a esse ser o primeiro relatório do ciclo (2017-2020).

Tabela 4 – Comparativo dos resultados dos resultados do PARA

Período	2013-2015	2017-2018
Nº de amostras	12.051	4.616
IA pesquisados	232	270
% insatisfatórias	20	77

Fonte: adaptado de AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2016a, 2019d,.

No relatório de 2013-2015, foram analisadas 744 amostras de laranja, sendo 92 % amostras satisfatórias e 8 % amostras insatisfatórias conforme demonstrado na Tabela 5 (ANVISA, 2016). Foram pesquisados 209 agrotóxicos, sendo 64 deles encontrados na laranja. Os IAs permitidos para a cultura, com o maior número de detecção nas amostras analisadas foram: piraclostrobina, clorpirifós e carbendazim. Em oito amostras foram encontrados os agrotóxicos bifentrina, cipermetrina e carbofurano em concentrações acima do LMR e em 10 amostras foram encontrados resíduos não autorizados para a cultura de laranja, como o profenofós, encontrado em 3% das amostras (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2016b).

Já no período de agosto de 2017 a junho de 2018, foi pesquisado um total de 270 IAs em amostras de 14 alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira, dentre eles a laranja. Foram analisadas 382 amostras de laranja, sendo 86 % consideradas insatisfatórias quanto aos agrotóxicos pesquisados e 14 % em conformidade com o LMR, de acordo com a Tabela 5. Os IAs com o maior número de detecção foram: imidacloprido, piraclostrobina e tebuconazol. Também foi possível observar que 0,89 % das amostras representam um potencial risco agudo à saúde (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2019d).

Tabela 5 – Resultados do PARA 2013-2015 e 2017-2018 referente às amostras de laranja

<b>Satisfatórias</b>	<b>2013-2015 (684)</b>	<b>141</b> – Sem resíduos dos agrotóxicos pesquisados <b>543</b> – Resíduos em concentração igual ou abaixo do LMR estabelecido	<b>Insatisfatórias</b>	<b>54</b> – Presença de agrotóxicos não permitidos para a cultura
	<b>2017-2018 (330)</b>	<b>157</b> – Sem resíduos dos agrotóxicos pesquisados <b>173</b> – Resíduos em concentração igual ou abaixo do LMR estabelecido		<b>48</b> – Presença de agrotóxicos não permitidos para a cultura

Fonte: adaptado de AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2016b, 2019d.



O programa PNCRC/Vegetal do MAPA tem como função monitorar os produtos de origem vegetal quanto a presença dos resíduos de agrotóxicos e contaminantes químicos e biológicos, em todo o território nacional (BRASIL, 2017).

No último resultado, referente ao segundo semestre de 2015 até 2018, divulgado em 2019, pela portaria nº 267, com resultado de análise de micotoxinas, resíduos de agrotóxicos, microorganismos (*salmonella spp.*) e de elementos inorgânicos (arsênio e cádmio) para diversas culturas, dentre elas a laranja e o limão. Os resíduos encontrados foram: ometoato (proibido), carbofurano (monografia cancelada desde 2017), carbossulfano (uso não permitido para cultura) (BRASIL, 2019a).

Como uma estratégia de monitoramento, em fevereiro de 2018, o MAPA e a ANVISA elaboraram a instrução normativa conjunta (INC), a INC nº 2, que trata da rastreabilidade de vegetais frescos destinados ao consumo humano, ao longo da cadeia produtiva, para fins de monitoramento e controle de resíduos de agrotóxicos em todo o território nacional. Para cada grupo de alimentos, foram estabelecidos prazos para a implementação da rastreabilidade, como por exemplo: *citrus*, maçã e uva foi de 180 dias a partir da data de publicação (BRASIL, AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

No âmbito internacional, o *Food and Drug Administration* (FDA) tem um programa de monitoramento de resíduos de agrotóxicos, que no ano de 2017 pesquisou 221 IAs em diferentes amostras de grãos, laticínios/ovos, frutas, vegetais e outros. Para laranja e sucos foram analisadas 22 amostras (produzida pelos EUA para consumo interno), sendo três delas sem resíduos dos IAs pesquisados, e uma amostra insatisfatória; já para as amostras importadas, foram analisadas 48, sendo 33 delas sem resíduos e três insatisfatórias (FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION, 2018).

#### **1.4 Determinação de resíduos de agrotóxicos em *Citrus* e seus sucos**

A determinação de resíduos de agrotóxicos nos alimentos, especialmente em sucos e frutos de laranja tem sido uma preocupação por diversos autores, que utilizam diversos métodos de extração, sendo o mais utilizado o QuEChERS, e a

cromatografia líquida de ultra performance (CLUE) como técnica de separação e para a detecção o espectrômetro de massas em sequência (EM/EM), Quadro 4.

Quadro 4 Diferentes publicações para laranja (citrus) e sucos

Autor/ano/País	IAs avaliados	Matriz estudada	Método de Extração	Técnica de análise
DREASSI <i>et al.</i> , 2010 - Itália	Carbendazim, tiabendazol, tiofanato metílico, imazalil, procloraz	Sucos <i>Citrus</i> e <i>citrus</i>	Acetato de etila	LC/ESI/MS/MS
LÓPEZ <i>et al.</i> , 2012 - Hungria	30 agrotóxicos de diferentes classes	Refrigerantes de fruta (laranja, limão e outros)	Cartuchos de dispersão em fase sólida	LC/MS
REICHERT <i>et al.</i> , 2015 - Brasil	Azoxistrobina, carbendazim, difenoconazol, famoxadona, piraclostrobina, tebuconazol, tiabendazol, tiofanato-metílico, trifloxistrobina	Suco de laranja	Mini-Luke	UPLC-MS/MS
RIZZETTI <i>et al.</i> , 2016 - Brasil	74 agrotóxicos de diferentes classes	Suco de laranja	QuEChERS acetato	UHPLC-MS/MS
LAWAL <i>et al.</i> , 2018 - Malásia	Dursban (clorpirifós), diazinona, tiametoxam, metalaxil, tiobencarbe, baycarb (fenobucarbe), carbaril, propamocarbe	Banana, repolho, tomate, laranja e cebola	QuEChERS acetato	LC/MS/MS

Fonte: Do autor, 2019.

Esses estudos aumentam a preocupação para o controle e monitoramento da qualidade dos alimentos consumidos, dentre eles laranjas (*citrus*) e sucos, uma vez que na Itália, Dreassi *et al.* (2010), analisaram 60 amostras de suco de laranja, encontrando substâncias com valores acima do limite de quantificação (LQ): carbendazim (80 %), tiabendazol (47 %), imazalil (77 %) e procloraz (2 %).

López *et al.* (2012), na Hungria, fizeram um estudo com bebidas de diferentes países da Europa e do Marrocos e encontraram amostras sem nenhum resíduo (10 % das amostras), e com mais de quatro resíduos (29 %), sendo os principais resíduos encontrados: imazalil, tiabendazol, procloraz, carbendazim, metabólito do imazalil, buprofezina, dentre outros.

Desses dois estudos, resulta-se que apenas o procloraz tem seu uso proibido no Brasil de acordo com a RDC nº 60 de 2016 (BRASIL, 2016c). Os demais encontrados são permitidos na cultura.

Reichert *et al.* (2015), no Brasil, analisaram 20 amostras reais (produto orgânico e convencional) encontrando resíduos dos fungicidas piraclostrobina, tebuconazol e trifloxistrobina (os três em todas as amostras), carbendazim (em suco), azoxistrobina, difenoconazol e tiabendazol, além de tiofanato-metílico (suco

orgânico), todos esses resíduos estavam abaixo do LQ. Entretanto, o preocupante é que substâncias como o carbendazim, tebuconazol e tiofanato-metílico acima da concentração permitida podem ser uma barreira para a exportação desses produtos, além do fato que produtos orgânicos no Brasil não podem apresentar resíduos de agrotóxicos.

Rizzetti *et al.* (2016) encontraram resíduos abaixo do LQ (parationa-etílica, simazina e triazofós) e acima do LQ (buprofezina, pirimifós-metílico e carbendazim), sendo que o pirimifós-metílico não é autorizado em laranja e a parationa-etílica não tem seu uso permitido no Brasil.

Levando em consideração o uso indiscriminado de agrotóxicos e sabendo que eles podem deixar resíduos nos alimentos, é importante que esse monitoramento seja feito para o maior número de resíduos possível, o que contribui para o aumento do controle das substâncias que não são permitidos em outros países (principalmente os que importam a laranja e seus sucos do Brasil).

### **1.5 Validação do método analítico**

A qualidade das medições químicas tem sido cada vez mais exigida, principalmente quando se trata de alimentos, que são matrizes complexas, o que reflete em diferenças nas suas análises laboratoriais, sendo necessário o desenvolvimento de métodos analíticos que sejam simples, eficientes e de baixo custo (CARDOSO *et al.*, 2010).

Novos métodos analíticos precisam gerar informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, por esse motivo eles devem passar por uma etapa inicial denominada validação. A validação de um método é um processo contínuo que se inicia com o planejamento da análise e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento (RIBANI *et al.*, 2014).

Para ser validado, o método precisa seguir critérios previamente estabelecidos. Órgãos reguladores, agências de normalização e grupos de pesquisa de diversos países possuem guias ou protocolos contendo os parâmetros de aceitabilidade para um método analítico.

O Quadro 5 relaciona alguns órgãos ou comitês reguladores nacionais e internacionais, com seus respectivos guias de validação.

Quadro 5 Documentos de validação de órgãos nacionais e internacionais

Órgão	Documento	Publicação
CODEX	<i>Guidelines on Performance Criteria for Methods of Analysis for the Determination of Pesticide Residues in Food and Feed</i>	CAC/GL 90-2017 2017
ANVISA	Validação de Métodos Analíticos	RDC Nº 166 de 24/07/2017 2017
INMETRO	Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos	DOQ-CGCRE-008 Revisão 07 2018
SANTE	<i>Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed</i>	Document Nº SANTE/12682/2019 2020

Fonte: Do autor, 2020.

As definições de validação, o campo de aplicação e os parâmetros que são preconizados por cada um desses órgãos estão no Quadro 6.

Quadro 6 Definições, aplicação e parâmetros de validação de alguns dos principais órgãos (nacionais e internacionais)

Órgão	Codex	ANVISA	INMETRO	SANTE
<b>Definição</b>	Validação é o processo de verificação que atesta que o método é adequado para o propósito pretendido	Avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos específicos para seu uso pretendido são atendidos	Fornecimento de evidência objetiva de que um dado item satisfaz requisitos especificados, como, por exemplo, a confirmação de que as propriedades relativas ao desempenho ou aos requisitos legais são satisfeitas por um sistema de medição	Validação é o processo de verificação que atesta que o método é adequado para o propósito pretendido
<b>Aplicação</b>	Resíduos de Agrotóxicos	Insumos farmacêuticos, medicamentos e produtos biológicos	Laboratórios acreditados ou postulantes à acreditação e aos avaliadores e especialistas na área de laboratórios de ensaios	Resíduos de Agrotóxicos
<b>Parâmetros de Validação</b>	Seletividade Efeito Matriz Linearidade Faixa de Trabalho Precisão Exatidão/Recuperação LD** LQ**	Seletividade Efeito Matriz Linearidade Faixa de Trabalho Precisão Exatidão LD** LQ** Robustez	Seletividade Efeito Matriz Linearidade Faixa de Trabalho Faixa linear de trabalho Sensibilidade Tendência/Recuperação Precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade) LD** LQ** Robustez*	Sensibilidade/seletividade Linearidade Efeito Matriz Faixa de Trabalho Exatidão/Recuperação Precisão LQ** Especificidade Robustez Razão entre íons Tempo de retenção

Fonte: Do autor, 2019.

\* Parâmetro opcional, \*\*LD = Limite de detecção, LQ = Limite de quantificação

### 1.5.1 Seletividade

Seletividade é o grau em que o método pode quantificar o analito em estudo na presença de outros possíveis interferentes (matrizes ou outro material potencialmente interferente) de maneira inequívoca. Para ser considerado seletivo, um método precisa produzir respostas para vários analitos, mas distinguindo as suas diferentes respostas (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Como os alimentos são matrizes complexas, a presença de compostos interferentes podem ser prejudiciais à medição, tornando a seletividade necessária para avaliação (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

A seletividade precisa ser definida para não comprometer outros critérios como linearidade e precisão. Além disso, esses interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, comprometendo o resultado do estudo (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Uma das formas de se avaliar a seletividade é pela comparação entre a matriz isenta dos agrotóxicos em estudo (branco) e com a matriz adicionada da mistura de padrões de agrotóxicos avaliados (EUROPEAN COMMISSION, 2018; MEIRA, 2015).

### 1.5.2 Efeito Matriz

Efeito matriz é definido como a influência de um ou mais compostos co-extratores provenientes da amostra que interferem na quantificação do analito de interesse, podendo levar a um aumento ou diminuição da resposta analítica quando comparado com a resposta produzida pelo analito em solvente (EUROPEAN COMMISSION, 2018).

Em matrizes complexas como frutas e sucos, o efeito matriz é mais pronunciado (PINHO, 2009). Como estratégia para eliminar a influência desse efeito, a curva analítica e os parâmetros como linearidade, precisão e recuperação também

são estudados na matriz (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

### 1.5.3 Linearidade

A linearidade de um procedimento analítico é a sua habilidade em obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra em análise, dentro de uma determinada faixa de concentração (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017; INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

O INMETRO e o SANTE recomendam no mínimo 5 níveis para a verificação da linearidade pela curva analítica, sendo recomendado pelo INMETRO pelo menos três replicatas de cada nível (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018; EUROPEAN COMMISSION, 2018).

Para que seja possível a quantificação, a relação entre a resposta medida e a concentração do analito precisa ser conhecida. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática para o cálculo da concentração a ser determinado na amostra. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é a seguinte:  $y=ax+b$ , onde,  $y$  = resposta medida (área do pico);  $x$  = concentração do analito;  $a$  = coeficiente angular (inclinação da curva);  $b$  = coeficiente linear (interseção com o eixo  $y$ , quando  $x = 0$ ) (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

É importante garantir a ausência de valores aberrantes, sendo um teste que pode ser utilizado para essa finalidade o teste de *Grubbs*. Também deve-se garantir a homogeneidade da variância dos resíduos (homocedasticidade) um exemplo de teste é o de *Cochran* (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

A correlação existente entre os valores numéricos de  $x$  e de  $y$  é representada matematicamente pelo coeficiente de Pearson – ' $r$ '. O quadrado deste coeficiente é chamado de coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Esses coeficientes (' $r$ ' e ' $R^2$ ') não devem ser utilizados para avaliação da linearidade isoladamente uma vez que apenas indicam o ajuste dos dados da curva (CARDOSO *et al.*, 2010).

#### 1.5.4 Faixa de trabalho

A faixa de trabalho é o intervalo entre a menor e a maior concentração do analito na qual o método pode ser aplicado, com um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade. Essa faixa deve cobrir toda a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

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

#### 1.5.5 Precisão

A precisão de um método é representada pelo grau de concordância entre a análise de vários resultados analíticos independentes obtidos da aplicação do procedimento experimental sob condições definidas a fim de se avaliar a dispersão entre esses resultados (SOUZA; SOBRINHO; BOZA, 2016; INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018; EUROPEAN COMMISSION, 2018).

As três maneiras mais comuns de se expressar a precisão, de acordo com o guia do INMETRO são: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Nesse trabalho, o parâmetro utilizado para

A avaliação da precisão por meio da repetibilidade é expressa quantitativamente pela dispersão dos resultados, podendo ser determinada pela análise sucessiva de padrões, material de referência (MR) ou adição do analito ao branco da amostra, em diferentes concentrações. É expresso pelo coeficiente de variação (CV) ou como desvio padrão relativo (DPR), sendo calculada segundo a Eq. 1, onde: DP = desvio padrão; CMD = concentração média determinada.

(INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018; MEIRA, 2015):

$$CV = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

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

#### 1.5.6 Exatidão

Exatidão de um método analítico é avaliada como o grau de concordância entre o resultado obtido no ensaio e o resultado verdadeiro (valor de referência) (European Commission, 2018; MEIRA, 2015).

A exatidão expressa o erro sistemático dos métodos e pode ser determinada pelo uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais (ensaios de proficiência) e realização de ensaios de recuperação (SOUZA; SOBRINHO; BOZA, 2016; INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Para a realização de estudos de recuperação, são fortificadas amostras consideradas branco para os analitos pesquisados, em pelo menos duas concentrações diferentes dentro da faixa de concentração estudada (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

O cálculo da exatidão se dá com a percentagem da recuperação da quantidade conhecida de analito adicionada à amostra e é expressa pela relação entre a concentração e/ou área média experimental determinada com a concentração e/ou área média teórica multiplicada por 100 (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

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

#### 1.5.7 Limite de detecção (LD)

Quando se trabalha com baixas concentrações ou a nível de traços, como no caso de análise de resíduos de agrotóxicos ou contaminantes é importante conhecer o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método analítico (SOUZA; SOBRINHO; BOZA, 2016).

O LD é o menor valor de concentração do analito em uma matriz, que pode ser detectado pelo método analítico, mas não necessariamente quantificado (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).



O LD para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra em estudo. Todas as etapas de processamento do método analítico devem ser incluídas na determinação desse parâmetro, sendo importante também para os ensaios qualitativos (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Algumas maneiras possíveis de se calcular o LD são: avaliação/percepção visual, relação sinal/ruído (S/R), estimativa a partir da curva analítica, estimativa pelo desvio padrão do branco e estimativa por meio da curva de desvio padrão (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Para se calcular o LD através da relação S/R, deve-se injetar uma amostra fortificada 2 a 6 vezes, com uma concentração que apresente para essa relação um valor de aproximadamente 3:1. Alguns equipamentos possuem um *software* que favorece o cálculo da razão S/R (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

#### 1.5.8 Limite de quantificação (LQ)

É avaliado como a menor concentração de um analito em uma matriz que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018; MEIRA, 2015).

Assim como o LD, algumas das maneiras possíveis de se calcular o LQ são: avaliação/percepção visual, relação S/R, estimativa a partir da curva analítica, estimativa pelo desvio padrão do branco e pala estimativa por meio da curva de desvios padrão (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

Adotando a relação S/R para se calcular o LQ, deve-se injetar uma amostra fortificada 2 a 6 vezes, com uma concentração que apresente uma relação de 10:1 (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018).

### 1.6 Justificativa

Por ser a laranja *in natura* e seu suco muito consumidos pela população brasileira nas mais diversas faixas etárias (desde a criança ao idoso), e também por sua importante contribuição na economia brasileira, visto que o suco é amplamente

exportado e consumido pelo mundo (31 mil toneladas de laranja a aproximadamente US\$ 396/t e 885 mil toneladas de suco concentrado a US\$ 1.600/t), é necessário a avaliação e monitoramento da presença de resíduos de agrotóxicos, buscando assim a segurança de alimentos.

Atualmente existem 496 monografias para os agrotóxicos permitidos pela ANVISA que podem ser utilizados em diferentes culturas. Em contrapartida, as análises dos seus resíduos nos alimentos ainda não conseguiram alcançar esse número, visto os programas de monitoramento que em seu último relatório apresentou um total de 270 (PARA), 39 (PNCRC/vegetal) agrotóxicos e também alguns artigos científicos que avaliaram números pequenos de agrotóxicos de diferentes classes, como oito substâncias por Lawal *et al.* (2018) até 74 substâncias por Rizzetti *et al.*.

É importante que se tenha um método analítico validado para garantir a confiabilidade desses resultados e assim poder avaliar um número maior de agrotóxicos nesses alimentos, levando em consideração que a exposição aos agrotóxicos pode levar ao desenvolvimento de intoxicações agudas e crônicas, causando grandes impactos na saúde humana a longo prazo, como a manifestação de doenças como câncer, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais (CARNEIRO *et al.*, 2012; GERAGE, 2016).

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliação da presença de resíduos de agrotóxicos em sucos e frutos de laranja comercializadas no Estado do Rio de Janeiro.

### **2.2 Objetivos específicos**

Utilizar método analítico quantitativo para a determinação de multiresíduos de agrotóxicos (cerca de 300).

Validar o método analítico por CLUE-EM/EM para a determinação dos resíduos nas matrizes de estudo: laranja *in natura* e seus sucos, considerando os parâmetros de validação preconizados pelos órgãos acreditadores nacionais e internacionais.

Avaliar a incidência de resíduos de agrotóxicos em amostras de laranja *in natura* provenientes de agricultura orgânica e convencional, e de sucos comercializados (natural e industrializado) em mercados e restaurantes do Estado do Rio de Janeiro.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Aquisição, pré-tratamento e preparo das amostras

Foram analisadas 30 amostras de *Citrus*, sendo elas de cultivo orgânico (10), tradicional (10) e sucos (10).

As amostras de cultivo orgânico foram adquiridas no Estado do Rio de Janeiro, em feiras orgânicas e as de cultivo tradicional provenientes de estabelecimentos comerciais ou feiras livres, pedindo quando possível, a informação da procedência das amostras. O período de aquisição foi de março/2018 até outubro/2019.

Já os sucos foram comprados como integrais em supermercados e restaurantes (industrializados) ou em estabelecimentos como hortifrutigranjeiros produtores de marca própria, durante o mesmo período, também no Estado do Rio de Janeiro.

Nos estabelecimentos de grande porte foi mais fácil de obter as informações como o Estado produtor, conforme a INC nº 2 de 2018 (BRASIL, 2018), ao contrário dos estabelecimentos menores que sempre tinham uma resposta muito genérica, como CEASA-RJ (Central de Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro).

As informações das amostras estão no Quadro 7.

Quadro 7 Informações das amostras de citrus analisadas: identificação, variedade e procedência

Amostra	Tipo	Procedência	Cultivo
Cit_org_1	Laranja Seleta	Rio de Janeiro	Orgânico
Cit_org_2	Tangerina Pokan	Rio de Janeiro	
Cit_org_3	Laranja Seleta	Rio de Janeiro	
Cit_org_4	Laranja Lima	Rio de Janeiro	
Cit_org_5	Laranja Pêra	Rio de Janeiro	
Cit_org_6	Laranja Seleta	Rio de Janeiro	
Cit_org_7	Laranja Lima	Rio de Janeiro	
Cit_org_8	Tangerina	Rio de Janeiro	
Cit_org_9	Tangerina Pokan	Rio de Janeiro	
Cit_org_10	Laranja	Rio de Janeiro	
Cit_trad_1	Limão Galego	Nova Friburgo	Tradicional
Cit_trad_2	Laranja Pêra	Ceasa	
Cit_trad_3	Laranja Lima	Ceasa	
Cit_trad_4	Laranja Pêra	Ceasa	
Cit_trad_5	Laranja Pêra	Paulista	
Cit_trad_6	Laranja Seleta	Itaboraí	
Cit_trad_7	Tangerina Paulista	Paulista	
Cit_trad_8	Limão Galego	Squarema	
Cit_trad_9	Laranja Lima	Espírito Santo	
Cit_trad_10	Laranja Lima	Ceasa	

Quadro 7 (Continuação) Informações das amostras de citrus analisadas: identificação, variedade e procedência

Amostra	Tipo	Procedência	Cultivo
Suco_1	Marca A	Rio de Janeiro	
Suco_2	Marca B	Rio de Janeiro	
Suco_3	Marca C	Rio de Janeiro	
Suco_4	Marca D	Rio de Janeiro	
Suco_5	Marca E	Rio de Janeiro	Suco
Suco_6	Marca F*	Rio de Janeiro	
Suco_7	Marca G*	Rio de Janeiro	
Suco_8	Marca H*	Paraná	
Suco_9	Marca A	Rio de Janeiro	
Suco_10	Marca D	Rio de Janeiro	

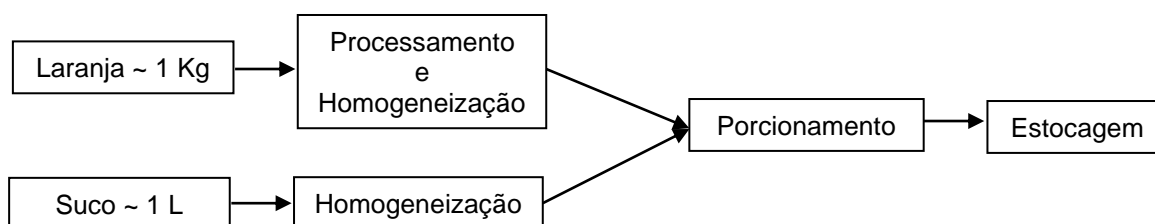
\*suco integral industrializado

As amostras de laranja foram identificadas, em seguida avaliadas quanto à presença de talos ou cabos, folhas e sujidades aparentes, sendo estes removidos. Após esta avaliação inicial, as amostras foram processadas em liquidificador, seguindo indicação definida pelo *Codex*: para frutas como laranja deve-se utilizar no mínimo 1 kg da fruta inteira ou pelo menos 10 unidades (CODEX ALIMENTARIUS, 1999). Em seguida, as amostras processadas foram porcionado em tubos de teflon® para análise e armazenadas em freezer.

As amostras de suco de laranja - integral industrializado e preparado em estabelecimentos, preferencialmente embalagens de 1 L, foram homogeneizadas, porcionadas e armazenadas em freezer.

O desenho esquemático da figura 4 mostra as etapas do preparo das amostras analisadas.

Figura 4 Etapas de preparo das amostras



Fonte: Do autor, 2019.

### 3.2 Preparo dos reagentes, padrões, soluções e curva analítica

Para o preparo de reagentes, padrões e amostras, bem como para determinação e quantificação dos resíduos de agrotóxicos, os equipamentos utilizados, apresentados no Quadro 8, bem como o CLUE-EM/EM estavam

disponíveis no laboratório de resíduos de agrotóxicos ou no Departamento de Química do INCQS.

Alguns dos solventes e reagentes utilizados no preparo das soluções (estoque ou intermediárias), fases da cromatografia líquida e extração estão listadas no Quadro 9.

Quadro 8 Dados dos equipamentos utilizados no preparo dos reagentes, padrões e amostras

Equipamento	Balança Analítica	Balança Analítica	Centrífuga	Deionizador
Modelo	XP205	AG245	Centrífuga 5810R	Milli-Q
Fabricante	Metler Toledo	Metler Toledo	Eppendorf	MilliPore

Fonte: Do autor, 2019.

Quadro 9 Informações dos reagentes e solventes utilizados no preparo de soluções e fases

Solvente / Reagente	Fabricante	Indicação de Uso
Ácido Fórmico	MERCK	LC-MS
Metanol	MERCK	LC-MS
Formato de Amônio	FLUKA	PA
Ácido Acético Glacial	MERCK	SUPRAPUR
Sulfato de Magnésio Anidro	MERCK	PA
Acetato de Sódio	MERCK	PA
Acetonitrila	MERCK	LC-MS

Fonte: Do autor, 2019.

Os Materiais de Referência de Agrotóxico (MRA) foram adquiridos com purezas superiores à 95 %, das marcas AccuStandard® e/ou Dr Ehrenstorfer®.

Para o preparo das soluções estoque dos MRA, é necessário a dissolução do pó ou da solução concentrada, levando em conta a sua solubilidade e o grau de pureza. A faixa de concentrações nominais obtida estava compreendida entre 4 e 400  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ .

A partir dessas soluções estoque, preparadas com diferentes concentrações, uma mistura dos agrotóxicos, na concentração de 0,20  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  em solvente metanol grau cromatográfico foi utilizada para as análises.

Para a curva de calibração foram preparados cinco pontos nas seguintes concentrações, de acordo com a Tabela 6, para a validação completa do método para a laranja. Já para o suco de laranja, o ponto preparado para a validação pontual foi o de concentração 0,004  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  (levando-se em consideração que para o suco será realizada uma extensão da validação por pertencerem ao mesmo grupo de alimento).

Tabela 6 – Pontos da curva analítica com as suas concentrações

Pontos	Concentração ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
Ponto 1	0,0032
Ponto 2	0,0100
Ponto 3	0,0200
Ponto 4	0,0320
Ponto 5	0,0500

Fonte: (Do autor, 2019).

Como controle interno do equipamento foi utilizada uma solução de um agrotóxico cujo uso não é autorizado nas culturas, o Propoxur, em uma concentração de  $0,02 \mu\text{g.mL}^{-1}$  preparada em solvente metanol.

### 3.3 Método de extração

O método de extração utilizado foi o QuEChERS acetato, uma adaptação do proposto por ANASTASSIADES e colaboradores em 2003 (ANASTASSIADES *et al.*, 2003; GOUVEA *et al.*, 2015).

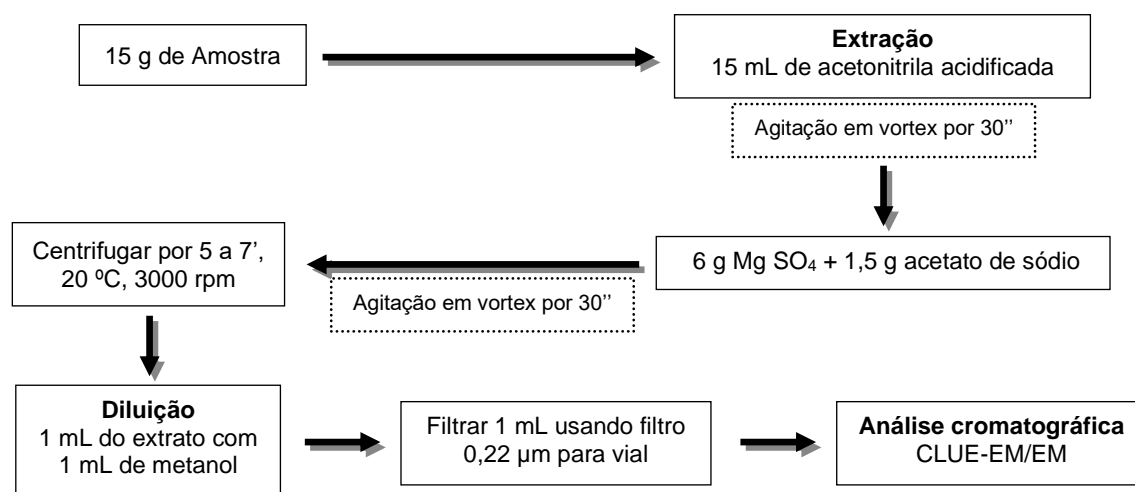
Aproximadamente 15 g de amostra foram pesados em tubos tipo Falcon®.

Esse método consiste da etapa de extração, por adição de 15 mL de acetonitrila acidificada com 1 % de ácido acético, seguido da etapa de partição, pela adição dos sais: 6,0 g de sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e 1,5 g de acetato de sódio ( $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ ), seguida de homogeneização por 30 segundos no vortex. Para uma melhor separação das fases orgânica e aquosa, esses tubos são levados para serem centrifugados a 3000 rpm por 7 minutos, à temperatura ambiente.

Os agrotóxicos por sua elevada hidrofobicidade migram da amostra para a fase orgânica. Esta fase, com os componentes de interesse é diluída com metanol grau cromatográfico, depois é filtrada em unidades filtrantes de  $0,22 \mu\text{m}$  diretamente para vial e em seguida levada para a avaliação por cromatografia (separação e detecção) por CLUE-EM/EM.

As etapas do processo de extração utilizado estão representadas no desenho esquemático da Figura 5.

Figura 5 Desenho esquemático do método de extração QuEChERS acetato



Fonte: Do autor, 2019.

### 3.4 Análise por CLUE-EM/EM

Os principais critérios para a seleção dos IAs de agrotóxicos foram: ser avaliado por método multirresíduo utilizando a técnica CLUE-EM/EM, e ser permitido o seu uso em diferentes culturas de hortifrutigranjeiros.

Algumas especificações do equipamento e as condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas no Quadro 10.

Quadro 10 Especificações e condições do equipamento de separação e detecção – Waters, EUA

Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência Modelo ACQUITY UPLC™	Sistema binário de bombas Injetor automático Degaseificador Forno para a coluna
Coluna	Fase reversa ACQUITY UPLC™ BEH C <sub>18</sub> 1,7 µm de tamanho de partícula esférica 2,1 mm de diâmetro interno 100 mm de comprimento
Pré-coluna	VanGuard™ BEH C <sub>18</sub> 1,7 µm de tamanho de partícula esférica
Espectrômetro de Massas Sequencial Modelo Quattro Premier XE™	Fonte de ionização ESI (Z-Spray™) Modo positivo Estação de trabalho MassLynx™

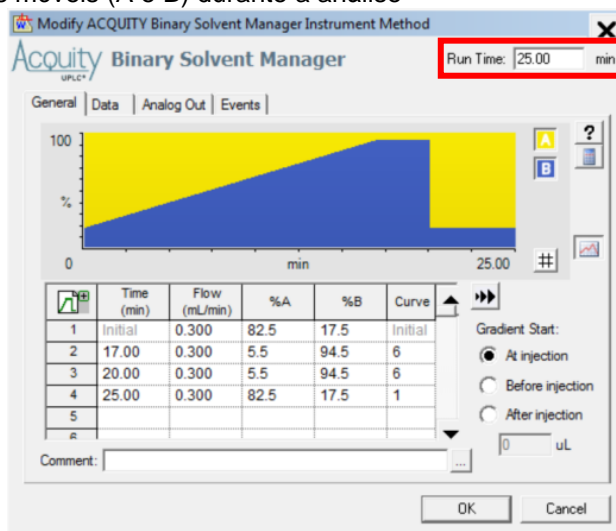
Fonte: (Do autor, 2019).

O tempo total da análise foi de 25 minutos, a um fluxo de 0,3 mL.min<sup>-1</sup>. O gradiente de eluição foi iniciado com 82,5 % (v/v) da Fase móvel A (5 mmol.L<sup>-1</sup> de ácido fórmico em água - 10 % metanol) e 17,5 % (v/v) da Fase móvel B (metanol) com rampa linear durante 17 minutos. Em seguida, o gradiente muda para 5,5 % de Fase A e 94,5 % de Fase B para limpeza por aproximadamente três minutos e por



fim as condições iniciais são reestabelecidas para aguardar a nova injeção, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 Gradiente das fases móveis (A e B) durante a análise



Fonte: Do autor, 2019.

Conhecendo-se os íons precursores e íons produto, as condições de operação do espectrômetro de massas para o modo Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM) puderam ser estabelecidas, para a aquisição dos dados das substâncias de interesse. Essas informações estão disponíveis na Tabela 7.

Tabela 7 – Informações das transições, tempo de retenção, energias e voltagem do cone dos agrotóxicos em estudo

Agrotóxico	$t_R$ (min)	1ª Transição (Quantificação)				2ª Transição (Confirmação)		
		Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Voltagem do Cone (V)	Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)
2,6-Diclorobenzamida	2,29	190	109	32	5	190	145	24
3-OH-Carbofurano	3,27	238	163	15	18	238	181	10
Abamectina	16,94	891	305	20	20	891	567	15
Acefato	1,18	184	143	10	20	184	95	25
Acetamiprido	3,47	223	126	35	35	223	90	22
Acetocloro	11,45	270	224	10	30	270	148	20
Acibenzolar-S-Metílico	9,82	211	136	30	35	211	140	25
Alacloro	11,50	270	238	12	19	270	162	23
Alanicarbe	12,55	400	238	15	15	400	91	5
Aldicarbe	4,90	191	116	5	12	191	89	14
Aldicarbe Sulfona	1,50	223	86	14	25	223	76	10
Aldicarbe Sulfoxido	1,27	207	132	10	20	207	89	14
Ametrina	8,60	228	186	20	30	228	96	25
Amicarbazona	6,09	242	143	20	23	242	85	20
Aminocarbe	1,28	209	137	25	30	209	152	15
Atrazina	8,13	216	174	18	39	216	96	23
Azaconazol	8,90	300	159	25	30	300	231	16
Azadiractina	7,92	743	725	30	45	743	625	40
Azametifós	6,06	325	112	35	25	325	139	24
Azinfós Etilico	11,33	345	132	18	15	345	160	10
Azinfós Metílico	9,29	318	132	16	15	318	104	24
Azoxistrobina	10,02	404	372	16	15	404	329	30
Benlaxil	12,60	326	148	20	20	326	294	20
Bendicarbe	6,57	224	167	10	25	224	109	15

Tabela 7 – (Continuação) Informações das transições, tempo de retenção, energias e voltagem do cone dos agrotóxicos em estudo

Agrotóxico	t <sub>R</sub> (min)	1ª Transição (Quantificação)				2ª Transição (Confirmação)		
		Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Voltagem do Cone (V)	Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)
Benfuracarbe	14,10	411	252	15	18	411	158	13
Benzoato de Emamectina	15,12	886	126	40	40	886	302	30
Bifenazate	11,17	301	170	20	80	301	198	5
Bitertanol	13,17	338	99	15	15	338	70	10
Boscalida	10,41	343	307	20	30	343	271	30
Bromuconazol	10,46	376	159	35	35	376	70	25
Bupirimate	11,39	317	108	25	35	317	272	20
Buprofezina	14,36	306	201	12	20	306	116	16
Butacloro	14,60	312	238	16	20	312	162	21
Butocarboxim	4,70	213	75	15	25	213	116	10
Butocarboxim Sulfóxido	1,28	207	132	5	20	207	75	15
Cadusafós	13,41	271	159	15	25	271	215	10
Carbaril	7,21	219	145	16	10	219	127	35
Carbendazim	2,17	192	160	16	25	192	132	30
Carbetamida	5,69	237	192	10	20	237	118	15
Carbofurano	6,53	222	165	12	25	222	123	25
Carbossulfano	16,77	381	118	20	30	381	160	15
Carboxina	6,98	236	143	15	30	236	87	25
Carbutilato	6,59	280	181	20	5	280	209	20
Carfentazona Etilica	12,23	412	346	24	40	412	266	18
Carpropamida	12,52	334	139	20	25	334	196	10
Ciazofamida	11,75	325	108	15	20	325	261	10
Cicloxidine	13,68	326	280	16	34	326	180	22
Ciflufenamida	13,05	413	203	35	36	413	295	15
Cihexatina	14,30	369	205	14	10	369	287	8
Cimoxanil	3,89	199	128	10	20	199	111	18
Ciproconazol	11,22	292	70	18	25	292	125	30
Ciprodinil	11,68	226	93	35	45	226	108	25
Ciromazina	0,95	167	60	18	30	167	125	18
Cletodim	13,85	360	136	28	131	360	240	12
Clofentezina	13,10	303	138	14	20	303	102	35
Clorantraniliprole	9,43	484	453	15	25	484	286	15
Clorbromurom	10,27	294	206	20	25	294	182	20
Clorfenvinfós	12,75	359	99	24	25	359	127	22
Clorfluazurom	16,00	540	383	20	42	540	158	15
Clorimurom Etilico	10,59	415	186	15	46	415	83	40
Cloroxurom	11,24	291	72	20	35	291	164	15
Clorpirifós	14,95	350	98	21	20	350	97	30
Clorpirifós Metílico	13,01	322	125	19	40	322	290	19
Clotianidina	2,93	250	169	14	20	250	132	14
Coumafós	12,63	363	307	16	26	363	289	24
Cresoxim Metílico	12,24	314	116	15	15	314	267	5
Cumilurom	10,96	303	185	15	46	303	125	30
Daimurom	10,73	269	151	14	6	269	91	45
Demeton-S-Metílico	6,62	231	89	10	12	231	61	30
Desmedifam	9,19	318	182	14	20	318	136	30
Diafentiurom	15,67	385	329	20	30	385	278	35
Diazinona	12,6	305	169	22	25	305	97	35
Diclofuanida	11,33	350	123	30	10	350	224	18
Diclorvós	6,29	221	109	18	25	221	127	18
Dicrotofós	2,29	238	112	14	25	238	72	25
Dietofencarbe	9,76	268	226	10	15	268	124	35
Difenoconazol	13,55	406	251	25	35	406	188	40
Diflubenzurom	12,08	311	158	20	30	311	113	45
Dimetenamida	10,05	276	244	14	26	276	168	26
Dimetoato	3,42	230	199	10	20	230	125	22
Dimetomorfe	10,80	388	301	20	35	388	165	30
Dimoxistrobina	12,20	327	116	24	20	327	89	40
Diniconazol	13,16	326	70	25	35	326	159	30
Dioxacarbe	3,44	224	167	10	20	224	123	15
Dissulfotom	13,29	275	89	10	12	275	61	35
Diurom	7,00	233	72	18	25	233	160	25
DMSA	5,21	201	92	17	25	201	137	9
DMST	6,97	215	106	15	20	215	79	29
Dodemorfe	9,19	282	116	21	40	282	98	29
Doramectina	17,29	917	331	23	20	917	593	14
Epoxiconazol	11,60	330	121	25	35	330	123	20
Eprinomectina	16,46	915	186	35	20	915	144	41

Tabela 7 – (Continuação) Informações das transições, tempo de retenção, energias e voltagem do cone dos agrotóxicos em estudo

Agrotóxico	t <sub>R</sub> (min)	1ª Transição (Quantificação)				2ª Transição (Confirmação)		
		Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Voltagem do Cone (V)	Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)
EPTC	11,97	190	128	11	26	190	86	15
Espinetoram	14,06	749	142	30	25	749	98	35
Espinosade A	13,33	733	142	31	50	733	98	59
Espinosade D	14,02	747	142	31	45	747	98	55
Espirodiclofeno	15,69	411	71	13	25	411	313	13
Espiromesifeno	15,26	371	273	5	20	371	255	25
Espirotriamato	11,36	374	330	15	35	374	302	30
Espiroxamina	10,52	298	144	20	30	298	100	30
Esprocarbe	14,39	266	91	22	30	266	71	16
Etidimuram	2,88	265	208	14	34	265	114	20
Etiofencarbe	7,59	226	107	15	15	226	169	5
Etiofencarbe Sulfona	2,58	275	107	22	15	275	201	10
Etiofencarbe Sulfóxido	2,98	242	107	25	15	242	185	10
Etiona	14,75	385	199	10	20	385	143	25
Etiprole	10,40	414	351	25	15	414	255	40
Etimol	5,21	210	140	22	40	210	98	25
Etobenzanida	12,60	340	179	23	21	340	149	31
Etofenprox	17,01	394	177	15	20	394	107	43
Etofumesato	9,90	287	121	15	35	287	259	10
Etoprofós	11,46	243	131	20	25	243	97	30
Etoxazol	15,38	360	141	25	31	360	57	25
Etrinós	12,38	293	125	25	35	293	265	15
Famoxadona	12,94	392	331	10	15	392	238	18
Fenamidona	10,24	312	92	25	25	312	236	14
Fenamifós	11,99	304	217	24	30	304	202	35
Fenarimol	11,50	331	268	25	30	331	81	25
Fenazaquina	16,15	307	57	25	30	307	161	19
Fenbuconazol	11,95	337	125	25	30	337	70	20
Fenhexamida	11,37	302	97	25	35	302	55	40
Fenmedifam	9,49	301	168	10	30	301	136	20
Fenobucarbe	9,82	208	95	15	25	208	152	10
Fenoxicarbe	12,16	302	88	18	20	302	116	12
Fenpiroximato	15,66	422	366	15	25	422	138	30
Fenpropidina	9,63	274	147	30	45	274	86	25
Fenpropimorfe	9,98	304	147	31	45	304	130	25
Fentiona	12,52	279	169	18	25	279	105	25
Fentiona Sulfóxido	7,18	295	109	30	40	295	79	40
Fentoato	12,20	321	247	10	20	321	163	10
Fenurom	3,22	165	72	15	30	165	46	15
Flonicamida	2,05	230	203	15	40	230	148	25
Fluazifope-p-butílico	14,29	384	282	25	25	384	328	20
Flubendiamida	12,32	683	274	40	40	683	408	15
Flufenacete	11,40	364	194	10	20	364	152	18
Flufenoxuram	15,57	489	158	20	30	489	141	45
Fluoxastrabina	11,46	459	427	15	35	459	188	35
Fluquinconazol	11,23	376	349	20	35	376	108	40
Flusilazol	12,08	316	247	18	35	316	165	25
Flusulfamida	12,40	413	171	46	61	413	179	44
Flutiaceto Metílico	12,31	404	274	35	66	404	215	51
Flutolanil	10,69	324	262	20	35	324	65	35
Flutriafol	8,46	302	70	16	25	302	123	30
Fluxaproxade	10,80	382	342	25	25	382	314	25
Forclorfenuram	8,83	248	129	15	30	248	93	35
Fosalona	13,11	368	182	15	25	368	111	45
Fosfamidona	5,74	300	174	15	30	300	127	25
Fosmete	9,44	318	160	20	20	318	133	40
Foxim	12,94	300	129	11	15	300	125	12
Fuberidazol	3,12	185	157	20	45	185	156	25
Furalaxil	9,93	302	95	25	25	302	242	15
Furatiocarbe	14,29	383	195	18	25	383	252	12
Halofenosídeo	10,19	331	275	5	10	331	105	20
Heptenofos	8,99	251	127	15	20	251	109	15
Hexaconazol	13,01	314	70	20	30	314	159	40
Hexitiazoxi	15,02	353	228	15	20	353	168	25
Imazalil	8,36	297	159	24	35	297	69	18
Imazapique	4,10	276	231	20	30	276	163	25
Imazaquim	6,57	312	266	20	35	312	86	25
Imazetapir	5,57	290	245	21	46	290	86	41

Tabela 7 – (Continuação) Informações das transições, tempo de retenção, energias e voltagem do cone dos agrotóxicos em estudo

Agrotóxico	t <sub>R</sub> (min)	1ª Transição (Quantificação)				2ª Transição (Confirmação)		
		Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Voltagem do Cone (V)	Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)
Imazosulfurom	10,42	413	153	12	30	413	156	18
Imibenconazol	14,79	411	125	36	5	411	171	21
Imidacloprido	2,74	256	175	20	25	256	209	12
Indoxacarbe	13,74	528	203	40	30	528	218	25
Ioxinil	12,37	370	127	36	46	370	243	26
Iprovalicarbe	11,03	321	119	18	20	321	203	10
Isocarbamida	4,27	186	87	16	27	186	130	12
Isocarbofos	8,90	291	231	15	20	291	121	30
Isufenofos	13,07	346	245	12	16	346	217	22
Isoprocarbe	8,27	194	95	15	25	194	137	10
Isoprotiollona	10,61	291	231	12	20	291	189	22
Isoproturom	8,53	207	72	15	35	207	46	15
Isoxaflutol	8,69	359	251	15	20	359	220	35
Isoxationa	13,01	314	105	15	20	314	286	10
Lactofem	14,58	479	344	15	20	479	462	5
Linurom	9,87	249	160	20	20	249	182	16
Malationa	10,61	331	127	12	20	331	99	25
Mandipropamida	10,58	412	328	15	25	412	125	35
Mefenacete	10,97	299	148	16	20	299	120	25
Mefosfolam	6,26	270	140	25	35	270	196	14
Mepanipirim	11,09	224	106	25	40	224	77	40
Mepronil	10,64	270	119	25	30	270	91	45
Mesotriona	4,19	340	228	15	35	340	104	30
Metalaxil - M	8,63	280	220	15	25	280	192	20
Metamidofós	1,15	142	94	12	30	142	125	14
Metconazol	13,05	320	70	18	35	320	125	40
Metfuroxam	9,18	230	137	20	36	230	111	15
Metidationa	8,97	303	145	12	20	303	85	22
Metiocarbe	10,14	226	169	10	20	226	121	20
Metiocarbe Sulfona	3,78	275	122	24	15	275	201	14
Metiocarbe Sulfóxido	2,98	242	185	14	25	242	122	30
Metobromurom	7,98	259	170	20	20	259	148	15
Metomil	1,87	163	88	10	15	163	106	10
Metoprene	16,68	311	279	5	15	311	191	15
Metoxifenosida	10,75	369	149	15	15	369	313	10
Metoxurom	5,00	229	72	18	20	229	156	25
Metrafenona	13,20	409	209	14	28	409	227	16
Metribuzim	6,270	215	131	20	35	215	89	20
Metroprotrina	8,83	272	198	22	40	272	170	28
Metsulfurom Metílico	6,62	382	167	16	28	382	199	22
Mevinfós	4,41	225	127	15	20	225	193	10
Miclobutanil	11,03	289	70	18	30	289	125	30
Molinato	10,64	188	126	15	20	188	55	25
Monalida	11,60	240	85	20	20	240	128	20
Monocrotofós	2,11	224	127	16	20	224	98	14
Monolinurom	7,35	215	148	15	25	215	99	35
Moxidectina	17,42	641	528	10	22	641	498	10
Neburom	12,20	275	88	15	35	275	57	20
Nitenpiran	1,67	271	225	10	20	271	126	25
Norflurazom	8,91	304	284	32	30	304	160	40
Novalurom	14,13	493	158	15	30	493	141	30
Nuarimol	10,09	315	252	22	35	315	81	25
Ometoato	1,27	214	183	10	25	214	125	22
Oxadiargil	13,09	341	151	30	35	341	230	15
Oxadixil	5,62	279	219	12	20	279	132	25
Oxamil	1,53	237	72	10	15	237	90	10
Oxamil Oxima	1,31	163	72	12	20	163	90	16
Oxicarboxina	4,10	268	175	16	20	268	147	25
Paclbutrazol	10,53	294	70	18	30	294	125	35
Pencicurom	13,36	329	125	30	30	329	218	16
Penconazol	12,45	284	70	16	30	284	159	30
Pendimetalina	15,15	282	212	15	20	282	194	20
Picoxistrobina	12,08	368	205	10	15	368	145	25
Pimetrozina	1,18	218	105	18	30	218	78	35
Piperonil Butóxido	14,57	356	177	11	20	356	119	37
Piraclostrobina	12,97	388	194	12	25	388	163	25
Pirazofós	13,04	374	222	20	40	374	194	35
Piridabem	16,17	365	147	27	25	365	309	13

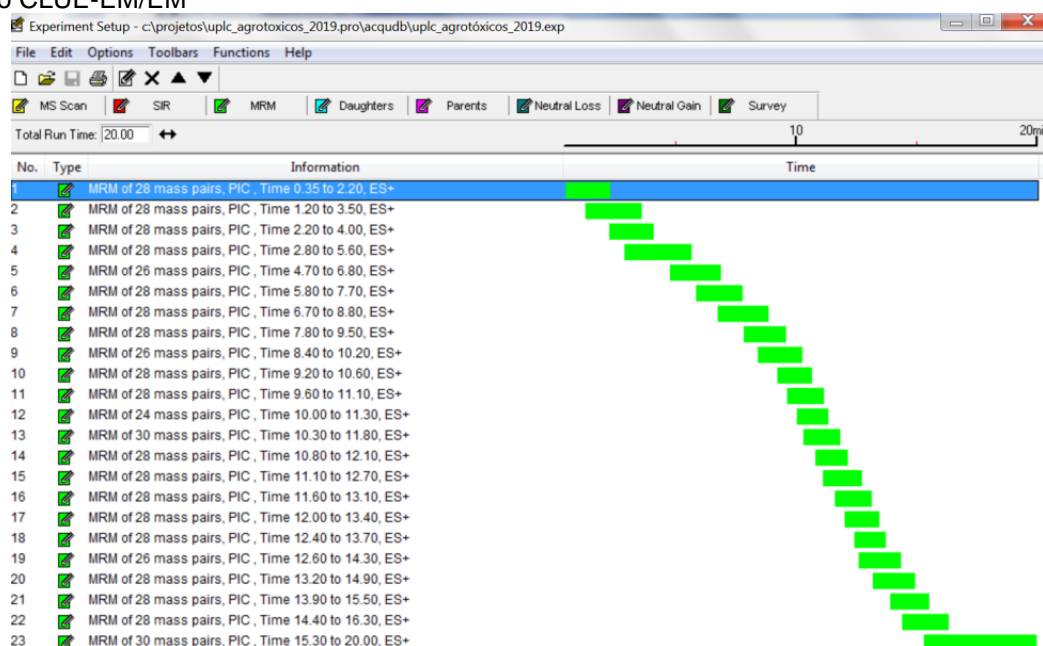
Tabela 7 – (Continuação) Informações das transições, tempo de retenção, energias e voltagem do cone dos agrotóxicos em estudo

Agrotóxico	$t_R$ (min)	1ª Transição (Quantificação)				2ª Transição (Confirmação)		
		Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Voltagem do Cone (V)	Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de Colisão (eV)
Piridafentiona	11,00	341	189	25	35	341	92	40
Pirifeno	10,61	295	93	22	35	295	66	40
Pirimetanil	8,98	200	107	25	45	200	82	25
Pirimicarbe	5,45	239	72	20	30	239	182	16
Pirimicarbe Desmetil	2,86	225	72	20	25	225	168	16
Pirimifós Etilico	14,41	334	198	20	40	334	182	20
Pirimifós Metílico	12,85	306	108	30	30	306	67	40
Piriproxifem	14,76	322	96	15	25	322	185	23
Procloraz	12,81	376	308	15	20	376	266	15
Profam	8,04	180	120	15	115	180	138	10
Profenofós	14,17	375	305	20	25	375	347	15
Prometom	7,62	226	184	20	40	226	86	30
Prometrina	10,23	242	158	25	40	242	200	20
Propanil	10,05	218	162	15	35	218	127	30
Propargito	15,38	368	231	11	20	368	175	15
Propazina	9,77	230	146	24	40	230	188	18
Propiconazol	12,75	342	69	20	35	342	159	30
Propizamida	10,53	256	190	15	25	256	173	25
Propoxur	6,34	210	111	12	15	210	93	25
Proquinazide	15,79	373	289	31	100	373	331	19
Quinalfós	12,12	299	163	25	25	299	147	20
Quinoxifem	14,98	308	197	30	61	308	162	35
Quizalofope Etilico	15,55	379	211	25	41	379	115	45
Rotenona	11,99	395	213	25	46	395	192	20
Sebutilazina	9,68	230	174	18	36	230	96	26
Sidurum	9,90	233	94	20	35	233	137	15
Simazina	6,30	202	132	20	30	202	124	15
Simetrina	6,81	214	124	20	40	214	96	25
Sulfentrazona	7,20	387	146	35	50	387	307	30
Tebuconazol	12,56	308	70	20	30	308	125	35
Tebufenosida	12,08	353	133	20	10	353	297	10
Tebufenpirade	14,43	334	117	35	45	334	145	25
Tebutiurum	6,80	229	172	15	35	229	116	25
Temefos	14,75	467	419	20	40	467	125	30
Tepraloxidim	7,41	342	250	12	26	342	166	20
Terbufós	14,34	289	103	10	10	289	57	10
Terbumetom	7,86	226	170	15	35	226	114	25
Terbutrina	10,44	242	186	20	40	242	91	28
Tetraconazol	11,64	372	159	35	35	372	70	22
Tiabendazol	2,70	202	175	25	45	202	131	30
Tiacloprido	4,30	253	126	20	35	253	90	40
Tiametoxam	2,02	292	211	12	20	292	181	22
Tiobencarbe	13,19	257	124	18	20	257	100	10
Tiodicarbe	7,79	355	88	16	20	355	108	16
Tiofanato Metílico	6,44	343	151	18	25	343	93	40
Tiofanox	7,68	219	57	5	10	219	76	5
Tiofanox Sulfona	3,05	268	57	12	10	268	76	10
Tiofanox Sulfóxido	2,69	252	235	5	10	252	178	10
Tolclofós Metílico	13,10	301	269	15	30	301	175	25
Tolfluanida	12,45	363	238	15	15	363	137	25
Triadimefom	10,71	294	69	20	30	294	197	16
Triadimenol	11,26	296	70	10	15	296	99	14
Triazofós	11,11	314	162	18	25	314	119	35
Triciclozol	4,68	190	162	25	40	190	136	20
Triclorfom	3,39	257	109	20	25	257	127	18
Tridemorfe	12,80	298	57	28	52	298	98	34
Trifloxistrobina	13,74	409	186	14	25	409	145	40
Triflumizol	13,89	346	278	10	15	346	73	18
Triflumurom	13,15	359	156	20	25	359	139	30
Triflusuflurom Metílico	10,51	493	264	18	34	493	96	45
Triforina	9,52	435	390	5	17	435	215	25
Triticonazol	11,47	318	70	20	20	318	125	35
Vamidotiona	3,27	288	146	12	20	288	118	25
Vamidotiona Sulfona	1,85	320	178	20	25	320	109	30
Zoxamida	12,75	336	187	25	30	336	159	40

Fonte: Do autor, 2019.

Os íons foram separados em 23 janelas de tempo (contendo no máximo 30 transições por janela, para não diminuir a sensibilidade do equipamento) e por MRM. As transições de maior e menor abundância foram selecionadas para a quantificação e confirmação, respectivamente. Na Figura 7 está apresentada a distribuição MRM em janelas de tempo baseada no tempo de retenção dos agrotóxicos avaliados.

Figura 7 Representação das diferentes janelas de tempo programadas para aquisição de dados no método CLUE-EM/EM



Fonte: Do autor, 2019.

No método de análise utilizado estão presentes 311 agrotóxicos, de diferentes classes químicas, sendo mostradas na Tabela 8 as informações da situação de cada substância, na laranja: se permitido o seu uso (com os valores de LMR correspondente) e também das não permitidas (não é autorizado para a cultura ou se teve seu uso proibido).

Tabela 8 – Agrotóxicos avaliados na validação da matriz laranja (311) com os seus respectivos LMR – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil no ano de 2020

Substância	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )		Substância	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )	
		Laranja			Laranja
2,6-diclorobenzamida		NA	Foxim		NA
3-OH-Carbofurano		ENR	Fuberidazol		ENR
Abamectina		0,005	Furalaxil		ENR
Acefato		0,2	Furatiocarbe		ENR
Acetamiprido		0,5	Halofenozídeo		ENR
Acetocloro		NA	Heptenofós		ENR
Acibenzolar -s-metílico	ND (aplicação foliar)		Hexaconazol		NA
Alacloro		NA	Hexitiazoxi		1,0

Tabela 8 – (Continuação) Agrotóxicos avaliados na validação da matriz laranja (311) com os seus respectivos LMR – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil no ano de 2020

Substância	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> ) Laranja	Substância	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> ) Laranja
Alanicarbe	NA	Imazalil	5,0
Aldicarbe	ENR	Imazapique	NA
Aldicarbe sulfona	ENR	Imazapir	NA
Aldicarbe sulfóxido	ENR	Imazaquim	NA
Ametrina	0,02	Imazetapir	NA
Amicarbazona	NA	Imazosulfurom	ENR
Aminocarbe	ENR	Imibenconazol	NA
Atrazina	NA	Imidacloprido	1,0
Azaconazol	ENR	Indoxacarbe	NA
Azadiractina	Sem restrições	loxinil	ENR
Azametifós	NA	Iprovalicarbe	NA
Azinfós etílico	ENR	Isocarbamida	ENR
Azinfós metílico	NA *	Isocarbofós	ENR
Azociclotina	2,0	Isufenofós	ENR
Azoxistrobina	0,5	Isoprocabe	ENR
Benalaxil	NA	Isoprotiiona	ENR
Bendiocarbe	NA	Isoproturom	ENR
Benfuracarbe	NA	Isoxaflutol	NA
Benzoato de emamectina	NA	Isoxationa	ENR
Bifenazate	NA *	Ivermectina	NA – uso humano
Bitertanol	NA	Lactofem	NA
Bromofós etil	ENR	Linurom	NA
Boscalida	NA	Lufenurom	0,5
Bromuconazol	NA	Malationa	4,0
Bupirimato	ENR	Mandipropamida	NA
Buprofenzina	0,3	Mefenacete	ENR
Butacloro	ENR	Mefosfolam	ENR
Butocarboxim	ENR	Mepanipirim	ENR
Butocarboxim sulfóxido	ENR	Mepronil	ENR
Cadusafós	NA	Mesotriona	NA
Carbaril	NA	Metalaxil-M	NA
Carbendazim	5,0	Metamidofós	ENR
Carbetamida	ENR	Metconazol	ENR
Carbofurano	ENR	Metfuroxam	ENR
Carbosulfano	NA	Metidationa	2,0
Carboxina	NA	Metiocarbe	NA
Carbutilato	ENR	Metiocarbe sulfona	ENR
Carfentrazona etílica	0,05	Metiocarbe sulfóxido	ENR
Carpropamida	NA	Metobromurom	ENR
Cianazina	NA	Metomil	NA
Ciazofamida	NA	Metoprene	NA
Cicloxadine	ENR	Metoxifenosida	NA
Ciflufenamida	ENR	Metoxurom	ENR
Cihexatina	ENR	Metrafenona	NA *
Cimoxanil	ENR	Metribuzim	NA
Ciproconazol	NA	Metroprotrina	ENR
Ciprodinil	NA	Metsulfurom metílico	NA
Ciromazina	NA	Mevinfós	NA
Cletodim	0,05	Miclobutanil	NA
Clodimeforme	ENR	Molinato	NA
Clofentezina	0,2	Monalida	ENR
Clomazona	NA	Monocrotofós	ENR
Clorantraniliprole	0,2	Monolinurom	ENR
Clorbromurom	ENR	Moxidectina	NA
Clorfenvinfós	ENR	Neburom	ENR
Clorfluzuron	0,1	Nitenpiram	NA – uso veterinário
Clorimuron etílico	0,01	Norflurazom	ENR
Cloroxuron	ENR	Novalurom	0,5
Clorpirifós	2,0	Nuarimol	ENR
Clorpirifós metílico	NA *	Ometoato	ENR
Clotianidina	0,3	Oxadiargil	NA
Coumafós	NA – uso veterinário	Oxadixil	ENR
Cresoxim metílico	NA	Oxamil	ENR
Cumiluron	ENR	Oxamil oxima	ENR
Daimuron	ENR	Oxicarboxina	NA
Dazomete	NA	Paclbutrazol	NA
Demeton-S-metílico	ENR	Parationa etílica	ENR
Desmedifam	ENR	Pencicurorom	NA
Diafentiurum	0,5	Penconazol	NA *
Diazinona	0,7	Pendimetalina	NA

Tabela 8 – (Continuação) Agrotóxicos avaliados na validação da matriz laranja (311) com os seus respectivos LMR – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil no ano de 2020

LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )		LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )	
Substância	Laranja	Substância	Laranja
Diclofuanida	ENR	Picoxistrobina	NA
Diclorvós	NA	Pimetrozina	NA
Dicrotofós	ENR	Piperonil butóxido	NA *
Dietofencarbe	ENR	Piraclostrobina	0,5
Difenoconazol	0,5	Pirazofós	NA
Difenoxuron	ENR	Piridabem	0,05
Diflubenzurom	0,2	Piridafentiona	1,0
Dimetenamida	NA	Pirifenoxi	ENR
Dimetoato	2,0	Pirimetanil	2,0
Dimetomorfe	NA	Pirimicarbe	NA
Dimoxistrobina	NA	Pirimicarbe desmetil	ENR
Diniconazol	ENR	Pirimifós etílico	ENR
Dinotefuram	ENR	Pirimifós metílico	NA
Dioxacarbe	ENR	Piriproximifem	1,0
Dissulfotom	NA	Procloraz	ENR
Diurum	0,1	Profam	ENR
DMSA	ENR	Profenofós	NA
DMST	ENR	Prometom	ENR
Dodemorfe	ENR	Prometrina	NA
Dodine	NA	Pronamida	ENR
Doramectina	NA – uso veterinário	Propacloro	ENR
Epoxiconazol	NA	Propanil	NA
Eprinomectina	NA *	Propargito	5,0
EPTC	ENR	Propazina	ENR
Espineteram	0,2	Propiconazol	0,01
Espinosade	0,01	Propizamida	ENR
Espirodiclofeno	0,03	Propoxur	NA
Espiromesifeno	0,07	Proquinazide	ENR
Espirotetramato	NA *	Protioconazol	NA
Espiroxamina	ENR	Quinalfós	ENR
Esprocarbe	ENR	Quinoxifem	NA *
Etidimurum	ENR	Quizalofope etílico	0,03
Etiofencarbe	ENR	Rotenona	ENR
Etiofencarbe sulfona	ENR	Sebutilazina	ENR
Etiofencarbe sulfóxido	ENR	Sidurum	ENR
Etiona	2,0	Simazina	0,02
Etiprole	NA	Simetrina	ENR
Etirimol	ENR	Sulfentrazone	0,1
Etobenzanida	ENR	Tebuconazol	5,0
Etofenproxi	0,2	Tebufenosida	0,5
Etofumesato	ENR	Tebufenpirade	ENR
Etoprofós	NA	Tebupirinfós	NA
Etoxazol	0,05	Tebutiurum	NA
Etrinfós	ENR	Teflubenzurom	0,5
Famoxadona	NA	Temefós	NA
Fenamidona	NA	Tepraloxidim	NA
Fenamifós	NA	Terbufós	NA
Fenarimol	NA	Terbumetom	ENR
Fenazaquina	ENR	Terbutrina	ENR
Fenbuconazol	NA *	Tetraconazol	NA
Fenhexamida	NA *	Tiabendazol	10,0
Fenmedifam	ENR	Tiacloprido	0,1
Fenobucarbe	ENR	Tiametoxam	1,0
Fenoxicarbe	ENR	Tiobencarbe	NA
Fenpiroximato	0,5	Tiodicarbe	NA
Fenpropidina	ENR	Tiofanato metílico	5,0
Fenpropimorfe	NA	Tiofanox	ENR
Fentiona	0,5	Tiofanox sulfona	ENR
Fentiona sulfóxido	ENR	Tiofanox sulfóxido	ENR
Fentoato	NA	Tolclofós metílico	ENR
Fenurom	ENR	Tolilfluanida	NA
Flonicamida	NA	Triadimefom	NA
Fluazifope-p-butílico	0,05	Triadimenol	NA
Flubendiamida	NA	Triazofós	0,01
Flufenacete	ENR	Triciclazol	NA
Flufenoxurom	0,2	Triclorfom	ENR
Fluoxastrabina	ENR	Tridemorfe	NA
Fluquinconazol	NA	Trifenmorfe	ENR
Flusilazol	NA *	Trifloxistrobina	0,4
Flusulfamida	ENR	Triflumizol	NA



Tabela 8 – (Continuação) Agrotóxicos avaliados na validação da matriz laranja (311) com os seus respectivos LMR – permitidos, não permitidos e excluídos/não registrado no Brasil no ano de 2020

Substância	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )	Substância	LMR (mg.kg <sup>-1</sup> )
	Laranja		Laranja
Flutiaceto metílico	ENR	Triflumurom	0,5
Flutolanil	NA	Triflusalifuro metílico	ENR
Flutriafol	NA	Triforina	NA
Fluxapiraxade	0,2	Triticonazol	NA
Forclorfenurum	ENR	Vamidotiona	ENR
Fosalona	NA	Vamidotiona sulfona	ENR
Fosfamidona	ENR	Zoxamida	NA
Fosmete	1,0	-	-

ENR: Excluído ou não registrado no Brasil

NA: não autorizado para cultura

\* : Registros somente no CODEX

Consulta na página da ANVISA em 21/01/2020.

### 3.5 Validação do método analítico

O documento guia da União Européia, SANTE – *Document N° SANTE/11813/2017*, publicado em 2018, foi o utilizado para a adoção dos parâmetros de desempenho avaliados, sendo esses: seletividade/sensibilidade, linearidade, faixa de trabalho, LQ do método, precisão (avaliada como repetibilidade) e exatidão (avaliada como recuperação) (EUROPEAN COMMISSION, 2018) e o LD.

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

Para verificação da linearidade da faixa de trabalho a curva analítica foi avaliada em matriz, da seguinte forma: diluição de 1 mL de extrato orgânico do branco de laranja com 1 mL da mistura de agrotóxicos em metanol na concentração desejada, construindo uma faixa com 5 pontos nas concentrações entre 0,0032 a 0,050 µg.mL<sup>-1</sup>. Cada ponto injetado em duplicata.

Para o suco de laranja, foi realizada uma quantificação pontual, na concentração de 0,004 µg.mL<sup>-1</sup>.

O método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) foi utilizado de acordo com a relação linear, para a verificação da significância da regressão, dos coeficientes de correlação (r) e de determinação (R<sup>2</sup>) e da homogeneidade na variância dos resíduos da regressão o método de *Cochran* (CARDOSO *et al.*, 2010).

Para estabelecer o LD e LQ com base no método da relação S/R para cada IA avaliado (LD: 3:1; LQ: 10:1), utilizou-se o software ChemStation MassLynx™ versão 4.1 do equipamento de CLUE-EM/EM, Waters–USA (INSTITUTO NACIONAL

DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2018; EUROPEAN COMMISSION, 2018).

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

Para a amostra de suco de laranja, o mesmo procedimento foi seguido para o ponto único de concentração 0,003  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Os valores aceitáveis para a recuperação são de 70-120 %. O menor nível de fortificação (nível 1) corresponde ao LQ calculado.

A precisão (repetibilidade) foi avaliada pelo CV dos resultados entre as cinco replicatas em cada um dos 3 níveis de concentração das amostras de laranja e do ponto único da amostra de suco de laranja, ambos fortificadas com a mistura, sendo considerado aceitável um valor  $\leq 20$  %.

### 3.6 Análise das amostras de laranja

Para testar a aplicabilidade do método validado, um total de 30 amostras (de *Citrus* – convencional e orgânica de diferentes tipos e também de suco de laranja - integral industrializado e preparado em estabelecimentos) adquiridas no comércio de diversas regiões do Estado do Rio de Janeiro foram analisadas (Quadro 11).

Quadro 11 Informações das amostras de *Citrus* analisadas: identificação da amostras, variedade, procedência e forma de cultivo

Amostra	Tipo	Procedência	Cultivo
Cit_org_1	Laranja Seleta	Rio de Janeiro	Orgânico
Cit_org_2	Tangerina Pokan	Rio de Janeiro	
Cit_org_3	Laranja Seleta	Rio de Janeiro	
Cit_org_4	Laranja Lima	Rio de Janeiro	
Cit_org_5	Laranja Pêra	Rio de Janeiro	
Cit_org_6	Laranja Seleta	Rio de Janeiro	
Cit_org_7	Laranja Lima	Rio de Janeiro	
Cit_org_8	Tangerina	Rio de Janeiro	
Cit_org_9	Tangerina Pokan	Rio de Janeiro	
Cit_org_10	Laranja	Rio de Janeiro	
Cit_trad_1	Limão Galego	Nova Friburgo	Tradicional
Cit_trad_2	Laranja Pêra	Ceasa	
Cit_trad_3	Laranja Lima	Ceasa	
Cit_trad_4	Laranja Pêra	Ceasa	
Cit_trad_5	Laranja Pêra	Paulista	
Cit_trad_6	Laranja Seleta	Itaboraí	
Cit_trad_7	Tangerina Paulista	Paulista	

Quadro 11 (Continuação) Informações das amostras de *Citrus* analisadas: identificação da amostras, variedade, procedência e forma de cultivo

<b>Amostra</b>	<b>Tipo</b>	<b>Procedência</b>	<b>Cultivo</b>
Cit_trad_8	Limão Galego	Saquarema	Tradicional
Cit_trad_9	Laranja Lima	Espírito Santo	
Cit_trad_10	Laranja Lima	Ceasa	
Suco_1	Marca A	Rio de Janeiro	Suco
Suco_2	Marca B	Rio de Janeiro	
Suco_3	Marca C	Rio de Janeiro	
Suco_4	Marca D	Rio de Janeiro	
Suco_5	Marca E	Rio de Janeiro	
Suco_6	Marca F*	Rio de Janeiro	
Suco_7	Marca G*	Rio de Janeiro	
Suco_8	Marca H*	Paraná	
Suco_9	Marca A	Rio de Janeiro	
Suco_10	Marca D	Rio de Janeiro	

\*suco integral industrializado

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Validação do Método Analítico

#### 4.1.1 Validação do método para a Laranja

Os resultados da validação para as 311 substâncias estudadas foram avaliados com base nos critérios de aceitação definidos pelo SANTE (EUROPEAN COMMISSION, 2018), da União Europeia, com diretrizes específicas para resíduos de agrotóxicos em alimentos.

A substância foi avaliada em três níveis distintos, sendo o menor nível o correspondente ao LQ, sendo uma recomendação do documento SANTE que a validação seja feita em pelo menos dois níveis (menor nível referente ao LQ e um nível com concentração maior).

A validação do método foi realizada em três níveis nas seguintes concentrações diluídas:

- Nível 1:  $0,00323 \mu\text{g.mL}^{-1}$  que corresponde a  $0,0067 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,
- Nível 2:  $0,00625 \mu\text{g.mL}^{-1}$  que corresponde a  $0,0133 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,
- Nível 3:  $0,01176 \mu\text{g.mL}^{-1}$  que corresponde a  $0,0266 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,

##### 4.1.1.1 Seletividade

Amostra de laranja proveniente da cidade do Rio de Janeiro, testada para avaliar a seletividade, mostrou-se livre de resíduos dos 311 agrotóxicos avaliados e também livre de qualquer interferente, podendo assim ser considerada como 'branco'.

##### 4.1.1.2 Linearidade e faixa de trabalho

A curva analítica foi construída com cinco pontos, a partir de soluções intermediárias, diluídas com metanol na proporção 1:1, conforme o Quadro 12. O intervalo de trabalho foi de  $0,0032$  a  $0,0500 \mu\text{g.mL}^{-1}$  para todas as substâncias avaliadas.

Quadro 12 Pontos da curva analítica com suas respectivas concentrações (inicial e diluído)

Pontos da Curva	Concentração Inicial $\mu\text{g.mL}^{-1}$	Concentração Final Diluída $\mu\text{g.mL}^{-1}$
Ponto 1	0,0064	0,0032
Ponto 2	0,0200	0,0100
Ponto 3	0,0400	0,0200
Ponto 4	0,0640	0,0320
Ponto 5	0,1000	0,0500

Fonte: Do autor, 2019.

Durante a análise, a maioria das substâncias apresentaram boa resposta, não apresentaram valores aberrantes, as variâncias com comportamento homocedástico, as regressões significativas e boa correlação ( $r$  e  $R^2$ ) ao modelo matemático estudado. Por outro lado, as seguintes substâncias: Cianazina, Clodimeforme, Dazomete, Pronamida e Propacloro que não apresentaram resposta; Azadiractina, Azociclotina, Bromofos etil, Bromuconazol, Carbosulfano, Clomazona, Difenoxuron, Diurom, Lufenurom, Tebupirinfos, Teflubenzurom, Trifenmorfe e Vamidotiona sulfona não apresentaram linearidade significativa, estas não foram consideradas na validação.

As substâncias a seguir apresentaram um comportamento homocedástico, sem valores aberrantes, porém pobre correlação ao modelo matemático estudado: Acibenzolar-s-metílico, Benfuracarbe, Cumilum, Dazomete, Flubendiamida, Flusulfamida, Novalurom, Oxadiargil, Parationa etílica, Pirifenox, Propanil, Protioconazol e Tolclofós metílico. Esses coeficientes não devem ser avaliados isoladamente e por esse motivo esses agrotóxicos foram avaliados durante o processo de validação.

#### 4.1.1.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Para estabelecer o LQ, foi considerado o menor nível de fortificação com precisão e exatidão satisfatórios e com razão S/R maior que 10.

O valor teórico do LQ é de  $0,0032 \mu\text{g.mL}^{-1}$  (após a diluição de 1:1 com metanol) corresponde à concentração teórica final de  $0,0067 \text{ mg}$  da substância por  $\text{kg}$  de amostra.

O cálculo do LD foi feito pelo  $\text{LQ}/3$ , o que corresponde à menor concentração que poderá ser detectada pelo método validado.

A Tabela 9 apresenta os valores da razão S/R e dos LQ (concentração mais baixa estabelecida após a avaliação dos critérios de validação) e LD (calculados pelo valor de LQ/3).

Tabela 9 – Valores de LD, LQ e razão sinal/ruído calculados para a matriz laranja

Substância	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	Razão Sinal/Ruído (LQ)	Substância	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	Razão Sinal/Ruído (LQ)
2,6-diclorobenzamida	0,002	0,0071	37,66	Fuberidazol	0,003	0,0075	64,1
3-OH-Carbofurano	0,002	0,0068	2142,41	Furalaxil	0,003	0,0077	250,66
Abamectina*	0,004	0,0133	148,49	Furatiocarbe	0,002	0,0070	292,27
Acefato	0,002	0,0063	497,45	Halofenozídeo	0,002	0,0066	1571,72
Acetamiprido	0,002	0,0068	201,81	Heptenofós	0,002	0,0069	53,02
Acetocloro*	0,004	0,0123	748,46	Hexaconazol	0,003	0,0077	401,72
<b>Acibenzolar-s- metílico*</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0101</b>	-----	Hexitiazox*	0,004	0,0125	2731,1
Alacloro 1	0,003	0,0075	24,01	Imazalil*	0,004	0,0126	97,62
Alacloro 2	0,002	0,0069	64,12	Imazapique	0,002	0,0068	62,00
Alanicarbe	0,002	0,0068	1536,91	Imazapir	0,002	0,0046	314
Aldicarbe*	0,002	0,0074	124,26	Imazaquim	0,002	0,0074	66,72
Aldicarbe sulfona	0,002	0,0074	68,8	Imzetapir	0,003	0,0075	30,87
Aldicarbe sulfóxido	0,002	0,0061	135,59	Imzasulfurom	0,002	0,0066	97,45
Ametrina	0,003	0,0076	150,13	Imibenconazol	0,002	0,0069	1089,06
Amicarbazona	0,003	0,0075	231,64	Imidacloprido	0,002	0,0068	262,17
Aminocarbe	0,002	0,0070	702,12	Indoxacarbe	0,002	0,0066	711,38
Atrazina*	0,004	0,0128	185,64	<b>loxinil</b>	-----	-----	<b>17,58</b>
Azaconazol	0,003	0,0075	16,31	lprovalicarbe	0,002	0,0069	39,89
Azametifós	0,003	0,0075	1524,85	Isocarbamida	0,002	0,0067	41,65
Azinfós etílico	0,002	0,0067	136,2	Isocarbofós	0,001	0,0037	15,6
Azinfós metílico	0,002	0,0068	7185,22	Isofenofós	0,002	0,0072	884,91
Azoxistrobina*	0,004	0,0128	261,63	Isoprocarbe	0,002	0,0074	68,53
Benalaxil	0,002	0,0070	78,2	Isoprotiolona	0,003	0,0076	54,08
Bendiocarbe	0,002	0,0073	133,59	Isoproturom	0,002	0,0071	46,47
<b>Benfuracarbe</b>	-----	-----	-----	Isoxaflutol*	0,003	0,0093	90,2
Benzoato de emamectina**	0,008	0,0242	1042,86	Isoxationa	0,002	0,0063	405,17
Bifenazate*	0,005	0,0140	25,18	Ivermectina*	0,005	0,0140	90,31
Bitertanol*	0,004	0,0127	104,45	Lactofem	0,002	0,0073	53,18
Boscalida*	0,004	0,0130	82,5	Linurom	0,003	0,0075	11,61
<b>Bromuconazol</b>	-----	-----	-----	<b>Lufenurom</b>	-----	-----	-----
Bupirimato	0,003	0,0075	17,31	Malationa	0,002	0,0066	13,23
Buprofenzina	0,002	0,0071	556,5	Mandipropamida	0,002	0,0070	62,52
Butacloro	0,003	0,0075	16,97	Mefanacete	0,002	0,0071	96,95
<b>Butocarboxim*</b>	<b>0,005</b>	<b>0,0140</b>	-----	Mefosfolam	0,003	0,0076	2008,45
Butocarboxim sulfóxido	0,002	0,0069	1008,96	Mepanipirim	0,002	0,0074	25,24
Cadusafós*	0,003	0,0102	35,03	Mepronil	0,002	0,0069	72,69
Carbaril*	0,004	0,0126	48,46	Mesotriona	0,002	0,0072	87,18
Carbendazim	0,003	0,0075	92,45	Metalaxil-M	0,002	0,0074	348,21
Carbetamida	0,003	0,0075	3131,68	Metamidofós	0,002	0,0059	143,26
Carbofurano	0,002	0,0060	507,89	Metconazol	0,002	0,0071	410,42
Carboxina	0,002	0,0067	5115,35	Metfuroxam	0,001	0,0033	67,18
Carbutilato	0,003	0,0077	598,83	Metidationa	0,002	0,0074	2273,55
Carfentrazona etílica	0,002	0,0072	695,73	Metiocarbe	0,002	0,0071	875,68
Carpropamida	0,002	0,0060	134,21	Metiocarbe sulfona	0,003	0,0078	992,53
Ciazofamida*	0,004	0,0134	2202,85	Metiocarbe sulfóxido	0,003	0,0075	233,31
Cicloxidine	0,003	0,0075	21,29	Metobromurom*	0,004	0,0126	253,93
Ciflufenamida	0,002	0,0072	54,06	Metomil	0,002	0,0063	192,26
Cihexatina	0,002	0,0059	39,49	Metoprene*	0,005	0,0141	45,26
Cimoxanil*	0,005	0,0145	955,96	Metoxifenosida	0,002	0,0070	205,7
<b>Ciproconazol</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0082</b>	<b>7,71</b>	Metoxurom	0,002	0,0069	67,19
Ciprodinil*	0,004	0,0129	227,1	Metrafenona	0,002	0,0067	2655,76
Ciromazina	0,002	0,0047	160,2	Metribuzim	0,002	0,0066	11,43
Cletodim	0,003	0,0094	51,22	Metroprotrina	0,003	0,0075	62,43
Clofentezina*	0,004	0,0110	670,84	Metsulfurom metílico	0,002	0,0073	1617,84
Clorantranilprople	0,002	0,0073	481,55	Mevinfós	0,002	0,0073	109,39
Clorbromurom*	0,004	0,0130	362,82	Miclobutanil	0,002	0,0072	572,02
Clorfenvinfós	0,002	0,0066	64,67	Molinato	0,002	0,0068	30,87

Tabela 9 – (Continuação) Valores de LD, LQ e razão sinal/ruído calculados para a matriz laranja

Substância	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	Razão Sinal/Ruído (LQ)	Substância	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	Razão Sinal/Ruído (LQ)
Clorfluazurom*	0,004	0,0125	713,62	Monalida	0,002	0,0069	114,18
Clorimuron etílico**	0,007	0,0215	-----	Mocrotofós	0,002	0,0073	179,1
Cloroxurom	0,002	0,0074	685,82	Monolinurom	0,002	0,0066	1101,08
Clorpirifós	0,003	0,0088	14,86	Moxidectina	0,002	0,0064	304,85
<b>Clorpirifós metílico</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0099</b>	<b>3,73</b>	Neburom	0,002	0,0069	125,9
Clotianidina	0,002	0,0064	70,43	Nitenpiram	0,002	0,0073	488,41
Coumafós	0,002	0,0071	278,55	Norflurazom	0,003	0,0075	29,85
Cresoxim metílico	0,002	0,0073	3842,25	<b>Novalurom</b>	-----	-----	-----
<b>Cumiluron**</b>	<b>0,007</b>	<b>0,0215</b>	-----	Nuarimol*	0,004	0,0122	94,9
Daimuron	0,002	0,0072	14,39	Ometoato	0,003	0,0075	1886,42
Demeton-S-metílico	0,003	0,0075	163,09	<b>Oxadiargil</b>	-----	-----	-----
Desmedifam	0,002	0,0072	2963,84	Oxadixil	0,002	0,0066	32,55
Diafentiurom	0,002	0,0045	67,8	Oxamil	0,002	0,0070	2250,8
Diazinona	0,002	0,0068	5343,09	Oxamil oxima	0,002	0,0071	19,52
Diclofuanida	0,002	0,0058	24,12	Oxicarboxina	0,002	0,0070	46,13
Diclorvós	0,002	0,0069	48,51	Paclobutrazol*	0,004	0,0129	72,91
Dicrotofós	0,002	0,0056	278,09	<b>Parationa etílica</b>	-----	-----	-----
Dietofencarbe*	0,004	0,0131	337,98	Pencicuro	0,002	0,0069	410,64
Difenoconazol	0,002	0,0072	67,93	Penconazol	0,002	0,0073	605,86
<b>Difenoaxurom</b>	-----	-----	-----	Pendimetalina	0,003	0,0077	458,06
Dilfubenzuron	0,002	0,007	15,09	Picoxistrobina	0,002	0,0070	617,39
Dimetenamida	0,002	0,0074	146,53	Pimetrozina	0,002	0,0057	262,16
Dimetoato	0,002	0,0069	118,26	Piperonil butóxido	0,002	0,0074	122,92
Dimetomorfe	0,002	0,007	63,18	Piraclostrobina	0,002	0,0071	387,75
Dimoxistrobina	0,002	0,0069	139,93	Pirazofós	0,002	0,0065	81,18
Diniconazol	0,002	0,0065	41,17	Piridabem	0,002	0,0073	125,84
<b>Dinotefuram</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0092</b>	-----	Piridafentiona	0,002	0,0066	67,99
Dioxacarbe	0,003	0,0076	50,92	Pirifenox*	0,005	0,0138	39,77
Dissulfotom	0,002	0,0065	156,6	Pirimetanil	0,002	0,0073	30,14
DMSA	0,004	0,0125	48,12	Pirimicarbe	0,002	0,0074	85,93
DMST	0,003	0,0076	271,66	Pirimicarbe desmetil	0,003	0,0075	85,93
Dodemorfe	0,003	0,0076	6077,94	Pirimifós etílico	0,003	0,0075	585,63
Dodine	0,002	0,0067	185,02	Pirimifós metílico	0,002	0,0072	99,48
Doramectina	0,003	0,0077	200,85	Piriproximem	0,002	0,0073	283,1
Epoxiconazol*	0,004	0,0127	195,62	Procloraz	0,002	0,0068	30,99
Eprinomectina	0,002	0,0074	19,86	<b>Profam</b>	<b>0,005</b>	<b>0,0135</b>	-----
EPTC*	0,005	0,0137	80,5	Profenofós	0,002	0,0073	602,41
Espineteram	0,002	0,0071	479,09	Prometom	0,002	0,0073	33,16
Espinosade A	0,002	0,007	27819,41	Prometrina	0,003	0,0075	234,48
Espinosade D	0,003	0,0075	3079,39	<b>Propanil</b>	-----	-----	-----
Espirodiclofeno	0,002	0,0071	1776,44	Propargito	0,002	0,0066	117,45
Espiromesifeno	0,003	0,0075	1979,09	Propazina*	0,005	0,0144	135,78
Espirotetramato	0,003	0,0078	59,89	Propiconazol*	0,004	0,0133	14,71
Espiroxamina*	0,004	0,0130	883,63	Propizamida*	0,004	0,0131	464,92
Esprocarbe	0,002	0,0066	1408,97	Propoxur	0,002	0,0074	36,54
Etidimuro	0,002	0,0066	50,49	Proquinazide	0,002	0,0071	1084,67
Etiofencarbe	0,003	0,0075	52,47	<b>Protioconazol</b>	-----	-----	-----
Etiofencarbe sulfona	0,003	0,0078	43,54	Quinalfós	0,002	0,0065	637,36
Etiofencarbe sulfóxido	0,002	0,0074	148,85	Quinoxifem	0,002	0,0069	522,03
Etiona	0,002	0,0068	730,28	Quizalofope etílico	0,002	0,0063	1003,42
Etiprole	0,002	0,0068	76,89	Rotenona	0,003	0,0077	495,1
Etirimol	0,002	0,0068	295,78	Sebutilazina	0,002	0,0071	19,91
Etobenzanida	0,002	0,0074	270,63	Sidurom*	0,004	0,0131	1989,63
Etofenproxi	0,002	0,0061	62,17	Simazina	0,002	0,0071	138,56
Etofumesato	0,003	0,0077	99,1	Simetrina	0,002	0,0073	662,73
Etoprofós	0,002	0,0071	49,45	Sulfentrazona	0,002	0,0053	87,62
Etoxazol	0,002	0,0071	225,44	Tebuconazol	0,002	0,0067	150,8
Etrinifós*	0,005	0,0139	14,02	Tebufenozida	0,002	0,0062	1565,87
Famoxadona*	0,004	0,0128	354,54	Tebufenpirade	0,002	0,0067	97,1
Fenamidona	0,003	0,0076	120,09	Tebutiuro	0,002	0,0072	1501,62
Fenamifós	0,002	0,0072	861,13	Temefós	0,002	0,0066	1075,37
Fenarimol*	0,003	0,0103	619,43	Tepraloxidim 1	0,002	0,0065	29,98
Fenazaquina	0,002	0,0066	115,41	Tepraloxidim 2*	0,005	0,0135	94,17
Fenbuconazol*	0,004	0,0134	120,19	Terbufós	0,002	0,0062	299,86
Fenhexamida	0,003	0,0076	26,14	Terbutetom	0,002	0,0067	13,91
Fenmedifam	0,003	0,0075	48,08	Terbutrina*	0,004	0,0131	1584,25
Fenobucarbe	0,003	0,0076	14,26	Tetraconazol*	0,004	0,0127	281,38
Fenoxicarbe	0,002	0,0063	185,32	Tiabendazol	0,002	0,0067	163,87

Tabela 9 – (Continuação) Valores de LD, LQ e razão sinal/ruído calculados para a matriz laranja

Substância	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	Razão Sinal/Ruído (LQ)	Substância	LD (mg.kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg.kg <sup>-1</sup> )	Razão Sinal/Ruído (LQ)
Fenpiroximato	0,003	0,0076	370,96	Tiacloprido	0,003	0,0075	428,01
Fenpropidina*	0,004	0,0123	158,07	Tiametoxam	0,002	0,0060	3062,62
Fenpropimorfe	0,003	0,0075	262,73	Tiobencarbe	0,002	0,0049	27,77
Fentiona**	0,007	0,0210	92,07	Tiodicarbe	0,002	0,0069	2496,62
Fentiona sulfóxido	0,002	0,0073	38,02	Tiofanato metílico	0,002	0,0070	112,09
Fentoato	0,002	0,0067	345,05	Tiofanox	0,002	0,0071	518,45
Fenurom	0,002	0,0073	596,98	Tiofanox sulfona	0,002	0,0071	1502,28
Flonicamida*	0,004	0,0119	13,95	Tiofanox sulfóxido	0,002	0,0071	52,68
Fluazifope-P-butílico	0,002	0,0069	4774,87	<b>Tolclofós metílico</b>	-----	-----	-----
<b>Flubendiamida</b>	-----	-----	-----	Tolilfluorida	0,002	0,0056	110,9
Flufenacete	0,002	0,0065	226,43	Triadimefom*	0,005	0,0136	2844,31
Flufenoxurom	0,002	0,0064	632,99	Triadimenol*	0,004	0,0130	28,83
Fluoxastrobina	0,003	0,0076	44,64	Triazofós	0,002	0,0071	390,32
Fluquinconazol*	0,005	0,0146	373,81	Triciclazol	0,003	0,0075	112,35
Flusilazol	0,002	0,007	1539,88	Triclorfom	0,002	0,0069	265,15
<b>Flusulfamida</b>	-----	-----	-----	Tridemorfe	0,003	0,0076	37,07
Flutiacete metílico*	0,005	0,0138	192,21	Trifloxistrobina	0,003	0,0077	2179,84
Flutolanil	0,002	0,0069	89,45	Triflumizol*	0,004	0,0127	92,79
Flutriafol	0,002	0,0068	90,15	Triflumurom	0,002	0,0057	15,67
Fluxapiroxade*	0,005	0,0150	122,82	Triflulsulfuron metílico	0,002	0,0071	898,34
Forclorfenurom*	0,004	0,0129	63,77	Triforina	0,002	0,0074	63,82
Fosalona	0,002	0,0063	139,45	Triticonazol	0,002	0,0073	510,68
Fosfamidona*	0,004	0,0125	1469,43	Vamidotiona	0,002	0,0074	4727,37
Fosmete	0,002	0,0072	1139,21	Zoxamida	0,002	0,0064	314,97
Foxim	0,002	0,0069	394,93	-	-	-	-

**Nota:** agrotóxicos em fonte em negrito não tiveram a razão sinal/ruído dentro do valor aceitável; \*será considerada dentro da faixa de aceitação a partir do nível 2; \*\*será considerada dentro da faixa de aceitação a partir do nível 3.

Fonte: Do autor, 2019.

A maioria das substâncias apresentaram uma razão S/R maior do que 10 no nível de concentração estudado, conforme os resultados apresentados na Tabela 9, o que indica que seria possível alcançar valores de LQ menores (exceto para o Ciproconazol que apresentou uma Razão menor do que 10). Entretanto, essas alterações não foram realizadas, de modo a padronizar as concentrações da faixa linear para as 311 substâncias analisadas, sendo definido adotar como referência a concentração do ponto mais baixo (nível 1) para o estabelecimento dos valores da relação S/R.

Foi possível estabelecer o LQ para as substâncias no nível 1 de fortificação estudado (especificado na tabela), pois elas apresentaram uma razão S/R maior que 10, exceto para a substância Ciproconazol.

Não foi possível estabelecer o LQ para as seguintes substâncias, principalmente devido a presença de possíveis interferentes: Acibenzolar-s-metílico, Benfuracarbe, Bromuconazol, Butocarboxim, Ciproconazol, Clorimuron etílico, Clorpirifós metílico, Cumiluron, Difenoxurom, Diniconazol, Dinotefuram, Flubendiamida, Flusulfamida, Ioxinil, Lufenurom, Novalurom, Oxadiargil, Parationa etílica, Profam, Propanil, Protioconazol e Tolclofós metílico.



#### 4.1.1.4 Exatidão (taxa de recuperação) e precisão (repetibilidade)

As amostras foram fortificadas em três níveis, conforme a Tabela 10. Cada um dos níveis foi injetado 10 vezes (cada uma das cinco replicatas independentes foram injetadas duas vezes).

Tabela 10 – Concentrações estudadas nos diferentes níveis de fortificação

	Concentração original teórica ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	Concentração após diluição 1:1 com MeOH ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	Concentração correspondente na amostra ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
Nível 1	0,0060	0,00323	0,0067
Nível 2	0,0125	0,00625	0,0133
Nível 3	0,0235	0,01176	0,0266

Fonte: Do autor, 2019.

As médias dos resultados de exatidão (taxas de recuperação) e precisão (coeficientes de variação), dos três níveis de fortificação estudados, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores da exatidão-recuperação e precisão-repetibilidade obtidos dos três níveis de fortificação estudados na matriz laranja

Substância	Nível 1			Nível 2			Nível 3		
	Conc. ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Rec. (%)	Precisão Critério $\leq 20\%$	Conc. ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Rec. (%)	Precisão Critério $\leq 20\%$	Conc. ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Rec. (%)	Precisão Critério $\leq 20\%$
2,6-diclorobenzamida	0,0071	109	17	0,0111	89	24	0,0167	71	24
3-OH-Carbofurano	0,0068	104	4	0,0114	91	5	0,0201	86	4
<b>Abamectina*</b>	0,0090	<b>140</b>	13	0,0133	106	11	0,0226	96	6
Acefato	0,0063	98	3	0,0106	85	3	0,0184	78	2
Acetamiprido	0,0068	106	4	0,0118	94	3	0,0199	85	3
<b>Acetocloro*</b>	0,0079	<b>123</b>	<b>25</b>	0,0123	99	13	0,0214	91	15
<b>Acibenzolar-s-metílico</b>	<b>0,0093</b>	<b>144</b>	9	0,0101	81	18	<b>0,0141</b>	<b>60</b>	<b>37</b>
Alacloro 1	0,0075	117	4	0,0131	105	4	0,0220	93	3
Alacloro 2	0,0069	107	7	0,0120	96	5	0,0213	91	3
Alanicarbe	0,0068	106	8	0,0111	89	8	0,0188	80	8
<b>Aldicarbe*</b>	0,0082	<b>127</b>	9	0,0120	96	7	0,0189	80	6
Aldicarbe sulfona	0,0074	115	6	0,0118	94	3	0,0198	84	3
Aldicarbe sulfóxido	0,0061	94	5	0,0106	84	3	0,0187	79	4
Ametrina	0,0076	118	2	0,0123	96	3	0,0208	88	3
Amicarbazona	0,0075	115	3	0,012	96	3	0,0199	85	2
Aminocarbe	0,0070	109	3	0,0115	92	3	0,0189	80	4
<b>Atrazina*</b>	0,0080	<b>124</b>	7	0,0128	103	2	0,0211	90	4
Azaconazol	0,0075	116	5	0,0125	100	5	0,0207	88	2
Azametifós	0,0075	117	3	0,0122	97	3	0,0201	85	3
Azinfós etílico	0,0067	104	7	0,0114	92	9	0,0201	86	4
Azinfós metílico	0,0068	105	7	0,012	96	4	0,0203	86	3
<b>Azoxistrobina*</b>	0,0079	<b>122</b>	4	0,0128	102	6	0,0214	91	2
Benalaxil	0,0070	108	4	0,0123	99	2	0,0210	89	1
Bendiocarbe	0,0073	114	4	0,0122	98	3	0,0209	89	4
<b>Benzoato de emamectina**</b>	0,0099	<b>153</b>	6	0,0156	<b>124</b>	6	0,0242	103	6
<b>Bifenazate*</b>	0,0082	<b>128</b>	9	0,0140	112	8	0,0232	99	6
<b>Bitertanol*</b>	0,0082	<b>127</b>	14	0,0127	102	9	0,0203	86	7
<b>Boscalida*</b>	0,0083	<b>129</b>	12	0,0130	104	6	0,0219	93	10
Bupirimato	0,0075	116	3	0,0132	106	6	0,0219	93	3
Buprofenzina	0,0071	111	2	0,0123	98	2	0,0207	88	1
Butacloro	0,0075	117	6	0,0123	99	7	0,0210	89	6
<b>Butocarboxim*</b>	0,0109	<b>169</b>	9	0,0135	108	13	0,0189	81	14
Butocarboxim sulfóxido	0,0069	106	3	0,0113	91	3	0,0194	82	3
<b>Cadusafós*</b>	0,0036	<b>56</b>	<b>29</b>	0,0102	82	18	0,0193	82	17
<b>Carbaril*</b>	0,0078	<b>122</b>	3	0,0126	100	3	0,0208	89	2

Tabela 11 – (Continuação) Valores da exatidão-recuperação e precisão-repetibilidade obtidos dos três níveis de fortificação estudados na matriz laranja

Substância	Nível 1			Nível 2			Nível 3		
	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério ≤20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério ≤20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério ≤20%
Carbendazim	0,0075	117	2	0,0122	97	3	0,0197	84	4
Carbetamida	0,0075	116	3	0,0124	99	3	0,0204	87	4
Carbofurano	0,0060	93	4	0,0111	89	2	0,0196	83	3
Carboxina	0,0067	105	4	0,0114	91	3	0,0198	84	2
Carbutilato	0,0077	120	10	0,0129	103	8	0,0214	91	7
Carfentrazona etilica	0,0072	112	5	0,0123	98	5	0,0203	86	6
Carpropamida	0,0060	94	4	0,0115	92	4	0,0203	86	3
<b>Ciazofamida*</b>	0,0078	<b>122</b>	9	0,0134	108	5	0,0226	96	6
Cicloxidine	0,0075	116	6	0,0116	93	9	0,0201	85	5
Ciflufenamida	0,0072	111	10	0,0123	99	6	0,0207	88	7
<b>Cihexatina</b>	0,0059	92	<b>34</b>	0,0059	<b>47</b>	<b>48</b>	0,0075	<b>32</b>	<b>21</b>
<b>Cimoxanil*</b>	0,0106	<b>165</b>	9	0,0145	116	15	0,0214	91	12
<b>Ciproconazol**</b>	0,0082	<b>127</b>	<b>32</b>	0,0177	<b>141</b>	<b>82</b>	0,0210	89	<b>30</b>
<b>Ciprodinil*</b>	0,0078	<b>121</b>	5	0,0129	103	4	0,0207	88	5
<b>Ciromazina</b>	0,0047	72	11	0,0074	<b>59</b>	8	0,0125	<b>53</b>	5
<b>Cletodim*</b>	0,0094	<b>145</b>	10	0,0142	113	<b>22</b>	0,0214	91	<b>28</b>
Clofentezina	0,0069	107	<b>21</b>	0,0110	88	15	0,0197	84	16
Clorantraniliprole	0,0073	113	14	0,0113	90	12	0,0187	79	8
<b>Clorbromurom*</b>	0,0080	<b>124</b>	11	0,0130	104	11	0,0213	91	8
Clorfenvinfós	0,0066	102	17	0,0120	96	4	0,0204	87	4
<b>Clorfluazurom*</b>	0,0084	<b>130</b>	8	0,0125	100	13	0,0211	90	9
<b>Clorimuron etílico**</b>	0,0157	<b>243</b>	-	0,0164	<b>132</b>	8	0,0189	80	10
Cloroxurom	0,0074	114	3	0,0126	101	5	0,0208	89	3
<b>Clorpirifós*</b>	0,0088	<b>136</b>	7	0,0129	103	8	0,0211	90	8
<b>Clorpirifós metílico*</b>	0,0099	<b>153</b>	14	0,0140	112	<b>21</b>	0,0219	93	16
Clotianidina	0,0064	100	6	0,0120	96	6	0,0195	83	7
Coumafós	0,0071	111	7	0,0121	97	7	0,0210	89	8
Cresoxim metílico	0,0073	114	6	0,0125	100	5	0,0211	90	5
<b>Cumiluron*</b>	0,0142	<b>221</b>	5	0,0163	<b>131</b>	9	0,0215	91	9
Daimuron	0,0072	112	7	0,0121	97	7	0,0221	94	3
Demeton-S-metílico	0,0075	117	8	0,0128	103	8	0,0214	91	5
Desmedifam	0,0072	112	4	0,0128	102	4	0,0212	90	3
<b>Diafentiurum</b>	0,0045	70	3	0,0080	<b>64</b>	4	0,0129	<b>55</b>	5
Diazinona	0,0068	105	3	0,0117	94	5	0,0204	87	2
Diclofuanida	0,0058	90	12	0,0115	92	6	0,0183	78	11
Diclorvós	0,0069	106	6	0,0117	93	4	0,0208	88	4
Dicrotofós	0,0056	87	5	0,0108	86	2	0,0192	87	2
<b>Dietofencarbe*</b>	0,0079	<b>122</b>	5	0,0131	105	5	0,0216	92	5
Difenoconazol	0,0072	112	6	0,0124	99	5	0,0205	87	5
<b>Difenoxurom</b>	1,5870	<b>21524</b>	<b>56</b>	2,3699	<b>13542</b>	<b>70</b>	0,8429	<b>1343</b>	<b>140</b>
Dilfubenzuron	0,0070	108	17	0,0123	98	7	0,0197	84	6
Dimetenamida	0,0074	114	4	0,0122	97	5	0,0208	89	2
Dimetoato	0,0069	107	4	0,0120	96	3	0,0200	85	3
Dimetomorfe	0,0070	109	<b>48</b>	0,0140	112	<b>43</b>	0,0214	91	<b>23</b>
Dimoxistrobina	0,0069	107	3	0,0120	96	3	0,0207	88	2
Diniconazol	0,0065	101	<b>21</b>	0,0114	92	19	0,0199	85	13
<b>Dinotefuram*</b>	0,0092	<b>143</b>	<b>35</b>	0,0113	90	<b>37</b>	0,0113	<b>50</b>	<b>44</b>
Dioxacarbe	0,0076	118	3	0,0124	99	3	0,0204	87	3
Dissulfotom	0,0065	100	<b>22</b>	0,0114	92	19	0,0199	85	13
<b>DMSA</b>	0,0125	<b>193</b>	11	0,0199	<b>160</b>	15	0,0321	<b>137</b>	13
DMST	0,0076	117	4	0,0122	98	5	0,0211	90	3
Dodemorfe	0,0076	118	2	0,0124	99	2	0,0209	89	1
Dodine	0,0067	104	4	0,0108	87	5	0,0180	77	5
Doramectina	0,0077	119	7	0,0128	102	5	0,0208	89	11
<b>Epoxiconazol*</b>	0,0080	<b>124</b>	5	0,0127	102	4	0,0206	88	4
Eprinomectina	0,0074	115	15	0,0121	97	8	0,0223	95	8
<b>EPTC*</b>	0,0088	<b>136</b>	10	0,0137	110	10	0,0213	90	10
Espinetoram	0,0071	109	4	0,0120	96	3	0,0205	95	3
Espinosade A	0,0070	108	3	0,0121	97	3	0,0206	88	2
Espinosade D	0,0075	116	3	0,0125	100	3	0,0217	92	3
Espirodiclofeno	0,0071	110	5	0,0117	94	4	0,0199	85	4
Espiromesifeno	0,0075	116	3	0,0126	101	2	0,0205	87	3
Espirotriamato	0,0078	120	7	0,0134	107	4	0,0209	89	6
<b>Espiroxamina*</b>	0,0081	<b>125</b>	4	0,0130	104	4	0,0217	92	3
Esprocarbe	0,0066	103	1	0,0119	96	2	0,0206	88	2
Etidimurum	0,0066	102	5	0,0117	94	5	0,0197	84	2
Etiofencarbe	0,0075	116	3	0,0123	98	6	0,0205	87	3
Etiofencarbe sulfona	0,0078	120	2	0,0121	97	4	0,0198	84	5
Etiofencarbe sulfóxido	0,0074	115	3	0,0124	99	3	0,0201	86	1
Etiona	0,0068	105	4	0,0120	96	3	0,0204	87	3
Etiprole	0,0068	105	11	0,0127	102	15	0,0213	90	8
Etimol	0,0068	106	4	0,0109	87	2	0,0186	79	3
Etobenzanida	0,0074	115	12	0,0130	104	15	0,0226	96	6
Etopenproxi	0,0061	95	14	0,0102	81	10	0,0182	77	8

Tabela 11 – (Continuação) Valores da exatidão-recuperação e precisão-repetibilidade obtidos dos três níveis de fortificação estudados na matriz laranja

Substância	Nível 1			Nível 2			Nível 3		
	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério ≤20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério ≤20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério ≤20%
Etofumesato	0,0077	119	6	0,0128	102	6	0,0211	90	6
Etoprofós	0,0071	109	4	0,0125	100	4	0,0210	89	2
Etoxazol	0,0071	110	2	0,0121	97	3	0,0204	87	1
<b>Etrinfós*</b>	0,0088	<b>137</b>	19	0,0139	111	17	0,0200	85	7
<b>Famoxadona*</b>	0,0083	<b>128</b>	8	0,0128	103	8	0,0223	95	10
Fenamidona	0,0076	118	6	0,0123	98	12	0,0212	90	8
Fenamifós	0,0072	112	2	0,0124	99	2	0,0202	86	1
Fenarimol	0,0062	96	<b>22</b>	0,0103	82	17	0,0197	84	6
Fenazaquina	0,0066	102	2	0,0114	92	2	0,0197	84	1
<b>Fenbuconazol*</b>	0,0082	<b>127</b>	8	0,0134	107	5	0,0222	94	4
Fenhexamida	0,0076	118	7	0,0133	106	5	0,0217	92	7
Fenmedifam	0,0075	117	9	0,0120	96	8	0,0204	87	5
Fenobucarbe	0,0076	117	3	0,0124	99	3	0,0217	92	2
Fenoxicarbe	0,0063	97	6	0,0115	92	4	0,0202	86	3
Fenpiroximato	0,0076	119	4	0,0126	101	2	0,0206	88	3
<b>Fenpropidina*</b>	0,0078	<b>121</b>	4	0,0123	98	14	0,0213	90	3
Fenpropimorfe	0,0075	117	4	0,0124	99	3	0,0209	89	1
Fentiona	0,0070	108	<b>22</b>	0,0112	90	<b>30</b>	0,0210	89	19
Fentiona sulfóxido	0,0073	113	3	0,0121	97	4	0,0205	87	3
Fentoato	0,0067	103	5	0,0120	96	3	0,0211	90	2
Fenurom	0,0073	113	3	0,0124	99	2	0,0205	87	4
<b>Flonicamida*</b>	0,0078	<b>121</b>	13	0,0119	95	17	0,0203	86	9
Fluazifope-P-butílico	0,0069	107	5	0,0123	99	3	0,0211	90	2
<b>Flubendiamida**</b>	0,0240	<b>372</b>	-	0,0236	<b>189</b>	<b>34</b>	0,0252	107	<b>24</b>
Flufenacete	0,0065	101	6	0,0122	98	7	0,0208	88	3
Flufenoxurom	0,0064	100	9	0,0110	88	5	0,0194	82	6
Fluoxastrobina	0,0076	118	4	0,0130	104	7	0,0208	89	4
<b>Fluquinconazol*</b>	0,0096	<b>148</b>	13	0,0146	116	14	0,0220	94	18
Flusilazol	0,0070	108	4	0,0121	97	5	0,0206	87	3
<b>Flusulfamida*</b>	0,0122	<b>188</b>	5	0,0154	123	<b>33</b>	0,0210	89	<b>21</b>
<b>Flutiacete metílico*</b>	0,0089	<b>139</b>	20	0,0138	110	17	0,0217	92	14
Flutolanil	0,0069	107	5	0,0122	98	8	0,0218	93	4
Flutriafol	0,0068	106	5	0,0118	94	3	0,0206	87	4
<b>Fluxaproxade*</b>	0,0093	<b>145</b>	10	0,0150	120	19	0,0200	85	10
<b>Forclorfenurom*</b>	0,0084	<b>130</b>	5	0,0129	103	5	0,0213	91	5
Fosalona	0,0063	98	3	0,0118	94	5	0,0206	87	2
<b>Fosfamidona*</b>	0,0078	<b>121</b>	5	0,0125	100	3	0,0204	87	3
Fosmete	0,0072	112	6	0,0121	97	6	0,0215	91	3
Foxim	0,0069	107	9	0,0123	98	4	0,0218	93	4
Fuberidazol	0,0075	116	3	0,0118	94	3	0,0191	81	3
Furalaxil	0,0077	119	3	0,0126	101	2	0,0207	88	2
Furatiocarbe	0,0070	109	3	0,0123	98	2	0,0207	88	2
Halofenozídeo	0,0066	102	10	0,0125	100	8	0,0212	90	7
Heptenofós	0,0069	107	4	0,0118	94	3	0,0208	88	3
Hexaconazol	0,0077	119	7	0,0121	97	7	0,0205	87	6
Hexitiazox	0,0083	129	8	0,0125	100	10	0,0210	89	12
Imazalil	0,0079	122	6	0,0126	101	6	0,0203	87	5
Imazapique	0,0068	105	4	0,0100	80	6	0,0171	73	5
<b>Imazapir</b>	0,0046	72	6	0,0068	<b>54</b>	6	0,0120	<b>51</b>	7
Imazaquim	0,0074	115	7	0,0115	92	8	0,0195	83	6
Imazetapir	0,0075	115	3	0,0110	88	5	0,0179	76	4
Imzasulfurom	0,0066	102	15	0,0118	94	16	0,0213	90	14
Imibenconazol	0,0069	107	17	0,0116	93	8	0,0213	91	6
Imidacloprido	0,0068	106	5	0,0117	94	8	0,0200	85	3
Indoxacarbe	0,0066	102	9	0,0119	95	11	0,0203	86	6
<b>loxinil**</b>	-----	-----	-----	0,0211	<b>169</b>	0	0,0252	107	18
lprovalicarbe	0,0069	107	3	0,0120	96	3	0,0211	90	2
Isocarbamida	0,0067	103	4	0,0110	88	4	0,0198	84	3
<b>Isocarbofós**</b>	0,0037	<b>40</b>	<b>129</b>	0,0067	<b>54</b>	<b>35</b>	0,0166	71	<b>24</b>
Isufenofós	0,0072	112	6	0,0122	97	4	0,0207	88	3
Isoprocabe	0,0074	115	3	0,0117	94	4	0,0192	82	4
Isoprotiolona	0,0076	118	8	0,0126	101	4	0,0220	94	3
Isoproturom	0,0071	110	3	0,0121	97	3	0,0210	89	3
Isoxaflutol	0,0044	69	<b>62</b>	0,0093	74	18	0,0178	76	14
Isoxationa	0,0063	97	5	0,0119	95	4	0,0208	88	3
Ivermectina	0,0093	145	8	0,0140	112	17	0,0216	92	12
Lactofem	0,0073	113	5	0,0116	93	4	0,0206	88	4
Linurom	0,0075	117	9	0,0129	103	8	0,0217	92	10
<b>Lufenurom</b>	0,1144	<b>1773</b>	<b>32</b>	0,1461	<b>1169</b>	<b>38</b>	0,1323	<b>562</b>	17
Malationa	0,0066	102	5	0,0113	90	6	0,0215	91	5
Mandipropamida	0,0070	109	8	0,0122	98	6	0,0221	94	5
Mefanacete	0,0071	110	4	0,0124	99	3	0,0219	93	4
Mefosfolam	0,0076	118	3	0,0122	98	5	0,0199	85	4
Mepanipirim	0,0074	114	5	0,0124	99	6	0,0211	90	2

Tabela 11 – (Continuação) Valores da exatidão-recuperação e precisão-repetibilidade obtidos dos três níveis de fortificação estudados na matriz laranja

Substância	Nível 1			Nível 2			Nível 3		
	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério<20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério<20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério<20%
Mepronil	0,0069	106	3	0,0123	98	6	0,0220	94	2
Mesotriona	0,0072	112	5	0,0116	93	4	0,0205	87	5
Metalaxil-M	0,0074	115	4	0,0125	100	3	0,0212	90	2
Metamidofós	0,0059	92	6	0,0102	82	3	0,0175	74	3
Metconazol	0,0071	109	3	0,0119	95	8	0,0207	88	4
<b>Metfuroxam</b>	0,0033	<b>51</b>	<b>11</b>	0,0077	<b>61</b>	<b>11</b>	0,0144	<b>61</b>	<b>7</b>
Metidationa	0,0074	115	3	0,0125	100	4	0,0215	91	2
Metiocarbe	0,0071	110	3	0,0122	98	2	0,0213	90	2
Metiocarbe sulfona	0,0078	120	4	0,0124	100	4	0,0199	85	3
Metiocarbe sulfóxido	0,0075	116	5	0,0119	96	3	0,0203	86	2
<b>Metobromurom*</b>	0,0079	<b>122</b>	<b>5</b>	0,0126	100	<b>3</b>	0,0205	87	<b>4</b>
Metomil	0,0063	97	6	0,0112	90	2	0,0195	83	3
<b>Metoprene*</b>	0,0092	<b>143</b>	<b>3</b>	0,0141	113	<b>3</b>	0,0216	92	<b>3</b>
Metoxifenosida	0,0070	108	7	0,0122	97	5	0,0214	91	4
Metoxurom	0,0069	107	7	0,0118	94	5	0,0199	84	3
Metrafenona	0,0067	105	8	0,0121	96	3	0,0207	88	4
Metribuzim	0,0066	102	20	0,0114	91	14	0,0201	86	9
Metropotrina	0,0075	116	6	0,0125	100	3	0,0209	89	4
Metsulfurom metílico	0,0073	113	4	0,0122	98	4	0,0213	91	3
Mevinfós	0,0073	112	3	0,0118	95	2	0,0189	81	3
Miclobutanil	0,0072	111	6	0,0114	91	8	0,0206	87	6
Molinato	0,0068	106	16	0,0125	100	6	0,0219	93	10
Monalida	0,0069	107	7	0,0116	93	5	0,0209	89	5
Mocrotofós	0,0073	113	3	0,0114	91	3	0,0196	84	2
Monolinurom	0,0066	103	6	0,0118	94	7	0,0204	87	4
Moxidectina	0,0064	99	10	0,0120	96	6	0,0194	82	12
Neburom	0,0069	107	5	0,0120	96	4	0,0207	88	3
Nitenpiram	0,0073	113	11	0,0111	89	8	0,0180	76	5
Norflurazom	0,0075	117	9	0,0119	95	7	0,0217	92	4
<b>Novalurom*</b>	0,0078	<b>121</b>	<b>47</b>	0,0136	108	<b>26</b>	0,0194	82	<b>22</b>
<b>Nuarimol*</b>	0,0081	<b>125</b>	<b>10</b>	0,0122	98	<b>14</b>	0,0196	83	<b>10</b>
Ormetoato	0,0075	117	5	0,0119	95	3	0,0191	81	3
<b>Oxadiargil</b>	0,0119	<b>185</b>	<b>35</b>	0,0114	91	<b>29</b>	0,0162	<b>69</b>	<b>33</b>
Oxadixil	0,0066	101	11	0,0116	93	2	0,0196	83	3
Oxamil	0,0070	109	4	0,0116	93	3	0,0193	82	3
Oxamil oxima	0,0071	110	3	0,0115	92	3	0,0197	84	2
Oxicarboxina	0,0070	109	5	0,0124	99	2	0,0220	93	3
<b>Paclobutrazol*</b>	0,0081	<b>126</b>	<b>6</b>	0,0129	103	<b>10</b>	0,0214	91	<b>9</b>
<b>Parationa etílica</b>	0,1487	<b>2863</b>	<b>16</b>	0,2104	<b>1683</b>	<b>14</b>	0,2095	<b>890</b>	<b>11</b>
Pencicurom	0,0069	106	2	0,0120	96	1	0,0210	90	2
Penconazol	0,0073	113	3	0,0123	99	3	0,0204	87	4
Pendimetalina	0,0077	120	6	0,0117	94	9	0,0195	83	6
Picoxistrobina	0,0070	108	3	0,0120	96	2	0,0203	86	1
Pimetrozina	0,0057	88	4	0,0106	85	3	0,020	85	3
Piperonil butóxido	0,0074	115	1	0,0125	100	1	0,0212	90	1
Piraclostrobina	0,0071	110	4	0,0123	98	3	0,0207	88	2
Pirazofós	0,0065	101	5	0,0117	93	5	0,0204	87	5
Piridabem	0,0073	113	3	0,0118	94	2	0,0198	84	3
Piridafentiona	0,0066	102	10	0,0118	94	8	0,0212	90	5
<b>Pirifenox*</b>	0,0109	<b>169</b>	<b>8</b>	0,0138	111	<b>18</b>	0,0194	83	<b>11</b>
Pirimetaniol	0,0073	113	4	0,0116	93	5	0,0196	83	2
Pirimicarbe	0,0074	115	5	0,0122	98	2	0,0202	86	2
Pirimicarbe desmetil	0,0075	117	3	0,0122	97	2	0,0202	86	2
Pirimifós etílico	0,0075	116	3	0,0126	101	1	0,0212	90	2
Pirimifós metílico	0,0072	111	4	0,0122	97	2	0,0206	88	1
Piriproximem	0,0073	113	2	0,0123	98	3	0,0209	89	1
Procloraz	0,0068	105	8	0,0119	95	4	0,0202	86	3
<b>Profam**</b>	0,0135	<b>209</b>	<b>30</b>	0,0166	<b>133</b>	<b>35</b>	0,0235	100	<b>30</b>
Profenofós	0,0073	113	6	0,0120	96	12	0,0197	84	6
Prometom	0,0073	113	4	0,0123	98	3	0,0208	88	3
Prometrina	0,0075	116	2	0,0124	99	2	0,0212	90	1
<b>Propanil*</b>	0,0093	<b>144</b>	<b>21</b>	0,0121	97	<b>33</b>	0,0211	90	<b>37</b>
Propargito	0,0066	103	2	0,0111	89	3	0,0191	81	3
<b>Propazina*</b>	0,0098	<b>151</b>	<b>8</b>	0,0144	115	<b>4</b>	0,0232	98	<b>3</b>
<b>Propiconazol*</b>	0,0089	<b>138</b>	<b>4</b>	0,0133	106	<b>7</b>	0,0216	92	<b>4</b>
<b>Propizamida*</b>	0,0091	<b>141</b>	<b>12</b>	0,0131	105	<b>15</b>	0,0215	91	<b>10</b>
Propoxur	0,0074	115	3	0,0123	98	4	0,0204	87	2
Proquinazide	0,0071	110	7	0,0117	94	7	0,0195	83	5
<b>Protioconazol**</b>	0,0103	<b>160</b>	<b>36</b>	0,0210	<b>168</b>	<b>38</b>	0,0255	108	<b>30</b>
Quinalfós	0,0065	101	6	0,0115	92	5	0,0201	85	4
Quinoxifem	0,0069	107	5	0,0118	95	4	0,0205	87	3
Quizalofope etílico	0,0063	97	10	0,0113	90	4	0,0200	85	5
Rotenona	0,0077	120	8	0,0122	98	6	0,0203	86	5
Sebutilazina	0,0071	110	7	0,0119	95	4	0,0207	88	5
<b>Sidurom*</b>	0,0078	<b>121</b>	<b>3</b>	0,0131	105	<b>7</b>	0,0212	90	<b>3</b>

Tabela 11 – (Continuação) Valores da exatidão-recuperação e precisão-repetibilidade obtidos dos três níveis de fortificação estudados na matriz laranja

Substância	Nível 1			Nível 2			Nível 3		
	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério <20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério <20%	Conc. (mg.kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Precisão Critério <20%
Simazina	0,0071	110	3	0,0118	94	3	0,0200	85	10
Simetrina	0,0073	113	3	0,0121	97	3	0,0205	87	3
Sulfentrazona	0,0053	82	10	0,0100	80	13	0,0172	73	10
Tebuconazol	0,0067	104	6	0,0124	99	4	0,0194	83	9
Tebufenozida	0,0062	95	4	0,0112	89	5	0,0198	84	3
Tebufenpirade	0,0067	104	4	0,0117	94	5	0,0205	87	2
Tebutirom	0,0072	111	4	0,0116	93	3	0,0201	85	4
Temefós	0,0066	101	6	0,0118	94	5	0,0203	86	5
Tepraloxidim 1	0,0065	101	10	0,0119	95	10	0,0219	93	5
<b>Tepraloxidim 2*</b>	0,0080	<b>124</b>	12	0,0135	108	8	0,0199	84	12
Terbufós	0,0062	96	19	0,0105	84	7	0,0205	87	9
Terbumetom	0,0067	103	2	0,0116	93	3	0,0202	86	3
<b>Terbutrina*</b>	0,0079	<b>122</b>	3	0,0131	105	4	0,0213	91	2
<b>Tetraconazol*</b>	0,0084	<b>130</b>	13	0,0127	101	18	0,0194	83	6
Tiabendazol	0,0067	103	5	0,0111	89	3	0,0189	80	3
Tiacloprido	0,0075	116	2	0,0126	101	1	0,0211	90	1
Tiametoxam	0,0060	93	4	0,0106	85	4	0,0189	80	3
Tiobencarbe	0,0049	77	7	0,0106	85	5	0,0191	81	8
Tiodicarbe	0,0069	108	4	0,0119	95	4	0,0203	86	3
Tiofanato metílico	0,0070	108	3	0,0119	95	1	0,0205	87	2
Tiofanox	0,0071	110	7	0,0121	97	7	0,0200	85	6
Tiofanox sulfona	0,0071	110	5	0,0117	94	5	0,0195	83	4
Tiofanox sulfóxido	0,0071	111	3	0,0118	95	3	0,0196	83	2
<b>Tolclofós metílico*</b>	0,0524	<b>406</b>	<b>135</b>	0,0323	103	<b>233</b>	0,0413	105	<b>150</b>
Tolilfluánida	0,0056	87	9	0,0114	91	6	0,0193	82	3
<b>Triadimefom*</b>	0,0102	<b>158</b>	8	0,0136	108	10	0,0210	89	10
<b>Triadimenol*</b>	0,0078	<b>121</b>	8	0,013	104	6	0,0209	89	5
Triazofós	0,0071	109	4	0,0123	98	2	0,0211	90	1
Triciclazol	0,0075	117	3	0,0124	99	3	0,0202	86	3
Triclorfom	0,0069	107	8	0,0112	89	6	0,0194	83	6
Tridemorfe	0,0076	117	8	0,0127	102	7	0,0214	91	4
Trifloxistrobina	0,0077	119	2	0,0127	102	2	0,0210	89	2
<b>Triflumizol*</b>	0,0080	<b>124</b>	3	0,0127	102	3	0,0210	89	2
Triflumumom	0,0057	89	<b>26</b>	0,0101	81	<b>23</b>	0,0208	88	<b>24</b>
Triflurosulfuron metílico	0,0071	110	10	0,0125	100	9	0,0230	98	5
Triforina	0,0074	114	10	0,0105	84	<b>30</b>	0,0194	82	<b>30</b>
Triticonazol	0,0073	113	6	0,0123	98	4	0,0207	88	3
Vamidotiona	0,0074	115	4	0,0121	97	3	0,0202	86	3
Zoxamida	0,0064	99	6	0,0117	93	7	0,0207	88	4

**Nota:** as substâncias em negrito não estão dentro dos limites aceitáveis permitidos.

Fonte: Do autor, 2019.

Agrotóxicos como o Difenoxurom, Lufenuron e Parationa metílica apresentaram valores de recuperação bem maiores que a faixa aceitável (70 - 120 %, European Commission, 2018), o que pode demonstrar a presença de algum interferente na matriz que faz com que o resultado nessas substâncias apresente um valor muito acima do real. Por outro lado, substâncias como Cihexatina, Ciromazina, Imazapir, Isocarbofós e Metfuroxam tiveram seu sinal suprimido possivelmente devido à presença de algum interferente. Esses resultados reforçam a necessidade de levar em consideração o efeito que a matriz exerce na substância e também o porquê da utilização de métodos devidamente validados.

Para o parâmetro exatidão (recuperação), os seguintes agrotóxicos não atenderam aos critérios de aceitação (70 % a 120 % - European Commission, 2018) não sendo considerados validados para o método: Cihexatina, Difenoxurom, DMSA, Imazapir, Lufenuron, Metfuroxam e Parationa etílica.

Os IAs Benzoato de emamectina e Fentiona não foram considerados como validados para análises quantitativas por terem passado pelos critérios em apenas um único nível de fortificação no presente estudo. Entretanto, como perspectiva futura pode se pensar em avaliar uma faixa linear diferente da proposta para esses IAs.

Já para a precisão (repetibilidade), as seguintes substâncias: Cihexatina, Ciproconazol, Cletodim, Difenofoxuron, Dimetomorfe, Dinotefuram, Diurom, Flubendiamida, Flusulfamida, Isocarbofós, Novalurom, Oxadiargil, Profam, Propanil, Protioconazol, Tolclofós metílico, Trifenomorfe, Triflumuro e Triflorina não obtiveram resultados satisfatórios, dentro dos limites permitidos e estabelecidos (CV  $\leq$  20 % - European Commission, 2018) no nível avaliado.

Com os resultados obtidos, o método foi considerado validado para 260 agrotóxicos na matriz laranja, como listado no Quadro 13, com os seus valores correspondentes de LQ (mg.kg<sup>-1</sup>).

Quadro 13 Substâncias validadas na matriz Laranja (260 agrotóxicos) com seus respectivos limites de quantificação (mg.kg<sup>-1</sup>)

3-OH-Carbofurano (0,007)	Daimuron (0,007)	Fenpiroximato (0,008)	Mepanipirim (0,007)	Piriproximem (0,007)
Abamectina* (0,013)	Demeton-S-metílico (0,008)	Fenpropidina* (0,012)	Mepronil (0,007)	Procloraz (0,007)
Acefato (0,006)	Desmedifam (0,007)	Fenpropimorfe (0,008)	Mesotriona (0,007)	Profenofós (0,007)
Acetamiprido (0,007)	Diazinona (0,007)	Fentiona sulfóxido (0,007)	Metalaxil-M (0,007)	Prometom (0,007)
Acetocloro* (0,012)	Diclofluanida (0,006)	Fentoato (0,007)	Metamidofós (0,006)	Prometrina (0,008)
Alacloro (0,007)	Diclorvós (0,007)	Fenurom (0,007)	Metconazol (0,007)	Propargito (0,007)
Alanicarbe (0,007)	Dicrotofós (0,006)	Flonicamida* (0,012)	Metidationa (0,007)	Propazina* (0,014)
Aldicarbe* (0,012)	Dietofencarbe* (0,013)	Fluazifope-p-butílico (0,007)	Metiocarbe (0,007)	Propiconazol* (0,013)
Aldicarbe sulfona (0,007)	Difenoconazol (0,007)	Flufenacete (0,007)	Metiocarbe sulfona (0,008)	Propizamida* (0,013)
Aldicarbe sulfóxido (0,006)	Dilfubenzurom (0,007)	Flufenoxurom (0,006)	Metiocarbe sulfóxido (0,008)	Propoxur (0,007)
Ametrina (0,008)	Dimetenamida (0,007)	Fluoxastrobina (0,008)	Metobromurom* (0,013)	Proquinazida (0,007)
Amicarbazona (0,008)	Dimetoato (0,007)	Fluquinconazol* (0,015)	Metomil (0,006)	Quinalfós (0,007)
Aminocarbe (0,007)	Dimoxistrobina (0,007)	Flusilazol (0,007)	Metoprene* (0,014)	Quinoxifem (0,007)
Atrazina* (0,013)	Dioxacarbe (0,008)	Flutiacete metílico* (0,014)	Metoxifenosida (0,007)	Quizalofope etílico (0,006)
Azaconazol (0,008)	Dissulfotom (0,007)	Flutolanil (0,007)	Metoxurom (0,007)	Rotenona (0,008)
Azametifós (0,008)	DMST (0,008)	Flutriafol (0,007)	Metrafenona (0,007)	Sebutilazina (0,007)
Azinfós etílico (0,007)	Dodemorfe (0,008)	Fluxapiraxade* (0,015)	Metribuzim (0,007)	Sidurom* (0,013)
Azinfós metílico (0,007)	Dodine (0,007)	Forclorfenurom* (0,013)	Metroprotrina (0,008)	Simazina (0,007)
Azoxistrobina* (0,013)	Doramectina (0,008)	Fosalona (0,006)	Metsulfuron metílico (0,007)	Simetrina (0,007)
Benalaxil (0,007)	Epoxiconazol* (0,013)	Fosfamidona* (0,013)	Mevinfós (0,007)	Sulfentrazona (0,005)

Quadro 13 (Continuação) Substâncias validadas na matriz Laranja (260 agrotóxicos) com seus respectivos limites de quantificação (mg.kg<sup>-1</sup>)

Bendiocarbe (0,007)	Eprinomectina (0,007)	Fosmete (0,007)	Microbutanil (0,007)	Tebuconazol (0,007)
Bifenazate* (0,014)	EPTC* (0,014)	Foxim (0,007)	Molinato (0,007)	Tebufenosida (0,006)
Bitertanol* (0,013)	Espinetoram (0,007)	Fuberidazol (0,008)	Monalida (0,007)	Tebufenpirade (0,007)
Boscalida (0,013)	Espinosade (0,007)	Furalaxil (0,008)	Mocrotófos (0,007)	Tebutiurum (0,007)
Bupirinato (0,008)	Espirodiclofeno (0,007)	Furatiocarbe (0,007)	Monolinurum (0,007)	Temefós (0,007)
Buprofezina (0,007)	Espiromesifeno (0,008)	Halofenozídeo (0,007)	Moxidectina (0,006)	Tepraloxidim (0,007)
Butacloro (0,008)	Espirotetramato (0,013)	Heptenofós (0,007)	Neburom (0,007)	Terbufós (0,006)
Butocarboxim sulfóxido (0,007)	Espiroxamina* (0,013)	Hexaconazol (0,008)	Nitenpiram (0,007)	Terbumetom (0,007)
Cadusafós* (0,010)	Esprocarbe (0,007)	Hexitiazox* (0,013)	Norflurazom (0,008)	Terbutrina* (0,013)
Carbaril* (0,013)	Etidimurum (0,007)	Imazalil* (0,013)	Nuarimol* (0,012)	Tetraconazol* (0,013)
Carbendazim (0,008)	Etiofencarbe (0,008)	Imazapique (0,007)	Ometoato (0,008)	Tiabendazol (0,007)
Carbetamida (0,008)	Etiofencarbe sulfona (0,012)	Imazaquim (0,007)	Oxadixil (0,007)	Tiacloprido (0,008)
Carbofurano (0,006)	Etiofencarbe sulfóxido (0,007)	Imazetapir (0,008)	Oxamil (0,007)	Tiametoxam (0,006)
Carboxina (0,007)	Etiona (0,007)	Imazosulfurum (0,007)	Oxamil oxima (0,007)	Tiobencarbe (0,005)
Carbutilato (0,008)	Etiprole (0,007)	Imibenconazol (0,007)	Oxicarboxina (0,007)	Tiodicarbe (0,007)
Carfentrazona etílica (0,007)	Etirimol (0,007)	Imidacloprido (0,007)	Paclobutrazol* (0,013)	Tiofanato metílico (0,007)
Carpropamida (0,006)	Etobenzanida (0,007)	Indoxacarbe (0,007)	Pencicurum (0,007)	Tiofanox (0,007)
Ciazofamida* (0,013)	Etofenproxi (0,006)	Iprovalicarbe (0,007)	Penconazol (0,007)	Tiofanox sulfona (0,007)
Cicloxidine (0,008)	Etofumesato (0,008)	Isocarbamida (0,007)	Pendimetalina (0,008)	Tiofanox sulfóxido (0,007)
Ciflufenamida (0,007)	Etoprofós (0,007)	Isofenofós (0,007)	Picoxistrobina (0,007)	Tolifluanida (0,006)
Cimoxanil* (0,015)	Etoxazol (0,007)	Isoprocarbe (0,007)	Pimetrozina (0,006)	Triadimefom* (0,014)
Ciprodinil (0,013)	Etrinfós* (0,014)	Isoprotiolona (0,008)	Piperonil butóxido (0,007)	Triadimenol* (0,013)
Clofentezina* (0,011)	Famoxadona* (0,013)	Isoproturum (0,007)	Piraclostrobina (0,007)	Triazofós (0,007)
Clorantraniliprole (0,007)	Fenamidona (0,008)	Isoxaflutol* (0,009)	Pirazofós (0,007)	Triciclazol (0,008)
Clorbromurum* (0,013)	Fenamifós (0,007)	Isoxationa (0,006)	Piridabem (0,007)	Triclorfom (0,007)
Clorfenvifós (0,007)	Fenarinol* (0,010)	Ivermectina* (0,014)	Piridafentona (0,007)	Tridemorfe (0,008)
Clorfluazurum* (0,013)	Fenazaquina (0,007)	Lactofem (0,007)	Pirifenox* (0,014)	Trifloxistrobina (0,008)
Cloroxuron (0,007)	Fenbuconazol* (0,013)	Linurum (0,008)	Pirimetanil (0,007)	Triflumizol* (0,013)
Clorpirifós* (0,013)	Fenhexamida (0,008)	Malationa (0,007)	Pirimicarbe (0,007)	Triflurosulfurum metílico (0,007)
Clotianidina (0,006)	Fenmedifam (0,008)	Mandipropamida (0,007)	Pirimicarbe desmetil (0,008)	Triticonazol (0,007)
Coumafós (0,007)	Fenobucarbe (0,008)	Mefanacete (0,007)	Pirimifós etílico (0,008)	Vamidotiona (0,007)
Cresoxim metílico (0,007)	Fenoxicarbe (0,006)	Mefosfolam (0,008)	Pirimifós metílico (0,007)	Zoxamida (0,006)

**Observação:** Os IAs assinalados com \* foram validados nos níveis 2 e 3.

No estudo de Rizzette *et al.* (2016), foi utilizado em sua validação o método de extração QuEChERS e UHPLC-MS/MS (Waters, Milford, USA) para a determinação de 74 substâncias, tendo como diferencial a etapa de limpeza ou

*clean-up*, com valores de LD e LQ entre 3,0 a 7,6  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 4,9 a 26,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente, para a recuperação foram encontrados resultados entre 70-118 % e para precisão o desvio entre os resultados foi menor do que 19 %. Já Reichert *et al.* (2015) utilizaram na sua validação a extração pelo método mini-Luke (uso de reagentes como acetona, sulfato de sódio anidro, éter de petróleo e diclorometano) e UPLC-MS/MS (Waters, Milford, USA) para a determinação de nove fungicidas. O LQ encontrado estava entre 10-50  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  e as recuperações e o desvio no menor nível foi de 7,7-141,2 % e 2,6-55,1 %, respectivamente.

Os resultados obtidos com a validação na matriz laranja são promissores, levando em consideração o número maior de agrotóxicos, de diferentes grupos químicos que foram contemplados (aumentando assim o número de substâncias monitoradas nesses alimentos), e também por não incluir a etapa de limpeza, o que diminui as etapas e consequentemente os gastos com solventes.

#### 4.1.2 Validação do método para Suco de Laranja

##### 4.1.2.1 Seletividade

Amostra de suco de laranja integral, adquirida na cidade do Rio de Janeiro foi testada para avaliar a seletividade e mostrou-se livre de resíduos dos 311 agrotóxicos avaliados, e também livre de qualquer interferente, podendo assim ser considerada como 'branco'.

O parâmetro da linearidade não foi estabelecido, já que para o suco de laranja foi realizada uma validação no nível mais baixo, com concentração de fortificação pontual, correspondente a 0,004  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ .

##### 4.1.2.2 Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), taxa de recuperação (exatidão) e precisão (repetibilidade)

Para a matriz suco de laranja, os resultados dos parâmetros: LD, LQ, Razão S/R, recuperação e precisão estão na Tabela 12.



Tabela 12 – Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja

Substância	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	Razão Sinal/Ruído	Recuperação (Critério: 70-120 %)		Precisão
				Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Critério: ≤20 %
3-OH-Carbofurano	0,002	0,006	659,05	0,006	87	8
Abamectina	0,003	0,010	267,79	<b>0,01</b>	<b>136</b>	<b>26</b>
Acefato	0,002	0,006	666,08	0,006	89	5
Acetamiprido	0,002	0,006	1412,56	0,006	92	4
Acetocloro	0,002	0,006	1802,43	0,006	94	18
Acibenzolar-s-metilico	0,002	0,005	416,93	0,005	68	<b>30</b>
Alacloro 1	0,002	0,007	212,6	0,007	95	5
Alacloro 2	0,002	0,006	273,71	0,006	83	9
Aldicarbe sulfona	0,002	0,006	176,31	0,006	88	6
Aldicarbe sulfóxido	0,002	0,006	1421,24	0,006	84	8
Ametrina	0,002	0,006	4020	0,006	90	4
Aminocarbe	0,002	0,006	811,41	0,006	92	3
Atrazina	0,002	0,006	6123,27	0,006	89	4
Azaconazol	0,002	0,006	1163,79	0,006	85	5
Azametifós	0,000	0,001	3366,64	0,001	89	4
Azinfós etílico	0,001	0,004	672,35	<b>0,004</b>	<b>66</b>	17
Azinfós metílico	0,002	0,005	168,15	<b>0,005</b>	<b>69</b>	11
Azoxistrobina	0,002	0,006	24524,59	0,006	91	5
Benalaxil	0,002	0,006	90447,39	0,006	87	5
Bendiocarbe	0,002	0,006	3237,3	0,006	91	4
Benzoato de emamectina	0,002	0,007	471,3	0,007	100	14
<b>Bitertanol</b>	0,002	<b>0,006</b>	-	0,006	86	18
Boscalida	0,002	0,006	408,4	0,006	83	9
<b>Bromuconazol</b>	0,002	<b>0,006</b>	-	0,006	81	12
Bupirimato	0,002	0,006	4185,83	0,006	88	5
Buprofenzina	0,002	0,006	11721,48	0,006	90	3
Butacloro	0,002	0,006	4088,48	0,006	88	18
Butocarboxim sulfóxido	0,002	0,006	2940,53	0,006	87	5
Cadusafós	0,002	0,007	238,17	0,007	96	12
Carbaril	0,002	0,006	334,29	0,006	90	4
Carbendazim	0,002	0,006	196,44	0,006	87	4
Carbetamida	0,002	0,006	2802,13	0,006	92	5
Carbofurano	0,002	0,006	1898,6	0,006	88	3
Carboxina	0,002	0,006	12022,29	0,006	90	4
Carpropamida	0,002	0,007	663,75	0,007	99	7
Ciazofamida	0,002	0,006	6186,72	0,006	93	9
Cicloxadine	0,002	0,006	509,97	0,006	85	11
Ciflufenamida	0,002	0,006	807,04	0,006	91	11
Cihexatina	0,002	0,006	46,14	0,006	92	<b>41</b>
Cimoxanil	0,002	0,006	617,79	0,006	90	8
Ciproconazol	0,002	0,006	211,55	0,006	87	9
Ciprodinil	0,002	0,006	326,85	0,006	86	5
Ciromazina	0,001	0,004	302,25	<b>0,004</b>	<b>58</b>	19
Clodimeforme	0,002	0,006	648,78	0,006	80	12
Clofentezina	0,002	0,005	1894,74	0,005	70	14
Clorantraniliprole	0,002	0,006	366,22	0,006	83	14
Clorbromurom	0,002	0,006	1271,56	0,006	89	14
Clorfenvinfós	0,002	0,006	1942,79	0,006	85	6
Clorfluazurum	0,002	0,007	1433,89	0,007	99	11
<b>Clorimurom etílico</b>	0,002	<b>0,005</b>	-	0,005	81	<b>37</b>
Cloroxurom	0,002	0,006	5878	0,006	83	5
Clorpirifós	0,002	0,006	527,89	0,006	87	10

Tabela 12 – (Continuação) Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja

Substância	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	Razão Sinal/Ruído	Recuperação (Critério: 70-120 %)		Precisão
				Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Critério: ≤20 %
Clotianidina	0,002	0,006	870,16	0,006	90	15
Coumafós	0,002	0,006	7079,18	0,006	88	3
Cresoxim metílico	0,002	0,006	964,9	0,006	85	16
Cumilurum	0,002	0,007	63,65	0,007	107	<b>64</b>
Daimuron	0,002	0,006	6190,89	0,006	93	5
Demeton-S-metílico	0,002	0,006	500,16	0,006	90	13
Desmedifam	0,002	0,006	3349,94	0,006	88	3
Diafentiurom	0,002	0,006	2043,83	0,006	94	8
Diazinona	0,002	0,006	297,4	0,006	93	3
Diclofuanida	0,002	0,005	1208,36	0,005	72	9
Diclorvós	0,002	0,006	59,8	0,006	81	3
Dicrotofós	0,002	0,006	1550,44	0,006	88	3
Dietofencarbe	0,002	0,006	2664,33	0,006	85	6
Difenoconazol	0,002	0,007	958,82	0,007	96	10
Dilfubenzuron	0,002	0,007	9180,01	0,007	98	13
Dimetenamida	0,002	0,006	1043,39	0,006	90	3
Dimetoato	0,002	0,006	1642,08	0,006	90	5
Dimetomorfe	0,002	0,006	819,83	0,006	92	9
Dimoxistrobina	0,002	0,006	2642,08	0,006	85	4
Diniconazol	0,002	0,006	275,22	0,006	81	12
Dioxacarbe	0,002	0,006	2055,93	0,006	85	4
<b>Dissulfotom</b>	0,002	<b>0,005</b>	-	0,005	80	<b>31</b>
DMSA	0,003	0,009	237,06	<b>0,009</b>	<b>134</b>	<b>23</b>
DMST	0,002	0,006	1412,43	0,006	88	6
Dodemorfe	0,002	0,006	1532,8	<b>0,006</b>	<b>60</b>	3
Dodine	0,002	0,007	236,95	0,007	91	7
<b>Doramectina</b>	0,003	0,009	-	0,009	124	<b>43</b>
Epoxiconazol	0,002	0,006	77,53	0,006	84	10
Eprinomectina	0,003	0,01	490,27	<b>0,01</b>	<b>143</b>	<b>42</b>
EPTC	0,002	0,006	42,52	0,006	87	14
Espineteram	0,002	0,007	4716,21	0,007	99	5
Espinosade A	0,002	0,007	2042,96	0,007	99	5
Espinosade D	0,002	0,007	8125,87	0,007	96	7
Espirodiclofeno	0,002	0,006	754,17	0,006	84	6
Espiromesifeno	0,002	0,006	10747,2	0,006	88	<b>25</b>
Espirotriamato	0,002	0,006	2324,97	0,006	83	13
Espiroxamina	0,002	0,006	29662,12	0,006	90	4
Esprocarbe	0,002	0,006	1862,55	0,006	87	3
Etidimurum	0,002	0,007	435,32	0,007	93	7
Etiofencarbe	0,002	0,006	632,48	0,006	91	5
Etiofencarbe sulfona	0,002	0,006	95,51	0,006	89	3
Etiofencarbe sulfóxido	0,002	0,006	212	0,006	93	4
Etiona	0,002	0,006	1024,42	0,006	84	5
Etiprole	0,002	0,005	595,43	0,005	76	17
Etrimol	0,002	0,006	4116,77	0,006	87	4
Etobenzanida	0,002	0,007	3161,89	0,007	94	16
<b>Etofenproxi</b>	0,003	<b>0,01</b>	-	<b>0,01</b>	<b>138</b>	4
Etofumesato	0,002	0,006	280,17	0,006	87	7
Etoprofós	0,002	0,006	327,35	0,006	85	3
Etoxazol	0,002	0,006	5142,03	0,006	85	2
Etrinofós	0,002	0,006	211,8	0,006	84	12
Famoxadona	0,003	0,008	9199,2	0,008	106	<b>22</b>

Tabela 12 – (Continuação) Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja

Substância	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	Razão Sinal/Ruído	Recuperação (Critério: 70-120 %)		Precisão
				Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Critério: ≤20 %
Fenamidona	0,002	0,006	2838,41	0,006	86	7
Fenamifós	0,002	0,006	21214,31	0,006	87	2
<b>Fenarimol</b>	0,002	<b>0,005</b>	-	<b>0,005</b>	<b>69</b>	<b>29</b>
Fenzaquina	0,002	0,006	679,23	0,006	86	3
Fenbuconazol	0,002	0,007	1219,98	0,007	100	7
Fenhexamida	0,002	0,006	3982,98	0,006	83	13
Fenmedifam	0,002	0,006	1492,62	0,006	83	4
Fenobucarbe	0,002	0,006	1505,06	0,006	88	3
Fenoxicarbe	0,002	0,006	16723,16	0,006	86	6
Fenpiroximato	0,002	0,006	31334,49	0,006	86	4
Fenpropidina	0,002	0,006	1622,44	0,006	89	6
Fenpropimorfe	0,002	0,006	253,82	0,006	84	4
Fentiona	0,002	0,006	1061,16	0,006	82	<b>28</b>
Fentiona sulfóxido	0,002	0,006	1373,69	0,006	88	5
Fentoato	0,002	0,006	32191,25	0,006	92	4
Fenurom	0,002	0,006	1686,68	0,006	92	5
Fonicamida	0,002	0,005	2982,31	0,005	77	13
Fluazifope-P-butílico	0,002	0,006	32223,84	0,006	83	4
Flufenacete	0,002	0,006	22219,88	0,006	86	4
Flufenoxurom	0,002	0,006	18271,07	0,006	84	10
Fluoxastrobina	0,002	0,006	55,46	0,006	85	6
Fluquinconazol	0,002	0,007	1723,21	0,007	100	17
Flusilazol	0,002	0,006	16475,66	0,006	84	5
<b>Flutiacete metílico</b>	0,001	<b>0,004</b>	-	<b>0,004</b>	<b>59</b>	<b>44</b>
Flutolanil	0,002	0,006	10352,59	0,006	90	4
Flutriafol	0,002	0,006	2316,64	0,006	85	12
Fluxapiraxade	0,002	0,006	687,41	0,006	91	7
Forclorfenurom	0,002	0,006	647,08	0,006	81	7
Fosalona	0,002	0,007	45984,39	0,007	95	6
Fosfamidona	0,002	0,006	3545,15	0,006	90	6
Fosmete	0,002	0,006	4629,84	0,006	93	4
Foxim	0,002	0,006	14393,59	0,006	92	<b>22</b>
Fuberidazol	0,002	0,006	2856,74	0,006	89	3
Furalaxil	0,002	0,006	806,81	0,006	87	3
Furatiocarbe	0,002	0,006	5805,52	0,006	85	4
Halofenozídeo	0,002	0,007	1809,73	0,007	94	<b>23</b>
Heptenofós	0,002	0,007	1404	0,007	86	4
Hexaconazol	0,002	0,007	3937,87	0,007	107	<b>23</b>
Hexitiazox	0,002	0,006	40094,07	0,006	88	5
Imazalil	0,002	0,006	71,02	0,006	86	10
Imazapique	0,002	0,005	398,36	0,005	74	7
Imazapir	0,001	0,003	243,45	<b>0,003</b>	<b>50</b>	17
Imazaquim	0,002	0,006	1399,55	0,006	80	15
Imazetapir	0,002	0,005	259,6	0,005	76	8
Imzasulfurom	0,002	0,005	625,59	0,005	74	<b>30</b>
Imibenconazol	0,002	0,006	1954,53	0,006	82	16
Imidacloprido	0,002	0,006	215,76	0,006	84	10
Indoxacarbe	0,002	0,006	2725,1	0,006	81	11
Iprovalicarbe	0,002	0,006	3074,7	0,006	82	6
Isocarbamida	0,002	0,006	1518,34	0,006	89	2
Isocarbofós	0,002	0,006	128,61	0,006	89	9
Isofenofós	0,002	0,006	12658,07	0,006	80	10

Tabela 12 – (Continuação) Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja

Substância	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	Razão Sinal/Ruído	Recuperação (Critério: 70-120 %)		Precisão
				Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Critério: ≤20 %
Isoprocabe	0,002	0,006	6897,31	0,006	84	4
Isoprotiolona	0,002	0,006	3290,25	0,006	90	5
Isoproturom	0,002	0,006	206,39	0,006	88	3
Isoxationa	0,002	0,006	528,92	0,006	89	6
Lactofem	0,002	0,006	1707,34	0,006	81	11
Linurom	0,002	0,006	2162,89	0,006	87	8
<b>Lufenurom</b>	0,003	<b>0,009</b>	-	0,009	<b>128</b>	10
Malationa	0,002	0,006	5662,7	0,006	92	3
Mandipropamida	0,002	0,006	11483,73	0,006	83	7
Mefanacete	0,002	0,006	5276,62	0,006	92	3
Mefosfolam	0,002	0,006	2989,93	0,006	84	4
Mepanipirim	0,002	0,007	3864,16	0,007	95	6
Mepronil	0,002	0,006	664,52	0,006	84	3
Mesotriona	0,002	0,005	1041	0,005	76	17
Metalaxil-M	0,002	0,006	3194,45	0,006	85	4
Metamidofós	0,002	0,005	4870,64	0,005	73	6
Metconazol	0,002	0,006	27140,47	0,006	87	12
Metfuroxam	0,002	0,006	179,39	0,006	90	2
Metidationa	0,002	0,006	1061,42	0,006	85	3
Metiocarbe	0,002	0,006	1418,42	0,006	88	3
Metiocarbe sulfona	0,002	0,006	268,66	0,006	89	6
Metiocarbe sulfóxido	0,002	0,006	4266,36	0,006	91	3
Metobromurom	0,002	0,006	1894,05	0,006	87	8
Metomil	0,002	0,006	2915,87	0,006	92	7
Metoprene	0,002	0,006	25,19	0,006	80	<b>24</b>
Metoxifenosida	0,002	0,007	1649,41	0,007	93	6
Metoxurom	0,002	0,006	399,44	0,006	84	6
Metrafenona	0,002	0,006	18413,49	0,006	85	7
Metribuzim	0,002	0,006	42,32	0,006	90	14
Metroprotrina	0,002	0,006	23025,88	0,006	87	4
Metsulfurom metílico	0,002	0,006	2612,84	0,006	86	17
Mevinfós	0,002	0,006	139,45	0,006	85	3
Miclobutanil	0,002	0,007	423,55	0,007	94	11
Molinato	0,002	0,006	1232,13	0,006	92	12
Monalida	0,002	0,006	50189,52	0,006	91	10
Mocrotofós	0,002	0,006	2440,13	0,006	84	4
Monolinurom	0,002	0,006	3688,62	0,006	90	9
Moxidectina	0,001	0,004	283,58	<b>0,004</b>	<b>57</b>	<b>27</b>
Neburom	0,002	0,006	6518,3	0,006	93	5
<b>Nitenpiram</b>	0,002	<b>0,005</b>	-	0,005	72	<b>24</b>
Norflurazom	0,002	0,006	270,85	0,006	93	9
Novalurom	0,002	0,006	870,79	0,006	93	<b>21</b>
Nuarimol	0,002	0,006	2210,73	0,006	80	19
Ometoato	0,002	0,006	176,35	0,006	82	6
Oxadiargil	0,002	0,005	232,98	0,005	77	<b>32</b>
Oxadixil	0,002	0,005	168,67	0,005	79	4
Oxamil	0,002	0,006	2142,53	0,006	87	2
Oxamil oxima	0,002	0,006	931,37	0,006	93	4
Oxicarboxina	0,002	0,006	185,53	0,006	88	3
Paclobutrazol	0,002	0,006	7397,33	0,006	82	6
<b>Parationa etílica</b>	0,003	<b>0,008</b>	-	0,008	118	3
Pencicurom	0,002	0,006	682,62	0,006	91	7

Tabela 12 – (Continuação) Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja

Substância	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	Razão Sinal/Ruído	Recuperação (Critério: 70-120 %)		Precisão
				Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Critério: ≤20 %
Penconazol	0,002	0,006	11100,46	0,006	89	4
Pendimetalina	0,002	0,006	917,36	0,006	90	7
Picoxistrobina	0,002	0,006	72610,53	0,006	89	2
Pimetrozina	0,002	0,006	141,82	0,006	83	5
Piperonil butóxido	0,002	0,006	1022,03	0,006	87	5
Piraclostrobina	0,002	0,006	63615,04	0,006	89	4
Pirazofós	0,002	0,006	19753,11	0,006	93	11
Piridabem	0,002	0,006	1925,58	0,006	88	6
Piridafentiona	0,002	0,005	1229,79	0,005	79	6
<b>Pirifeno</b>	0,002	<b>0,006</b>	-	0,006	84	5
Pirimetanil	0,002	0,006	1375,59	0,006	85	5
Pirimicarbe	0,002	0,006	1867,85	0,006	88	3
Pirimicarbe desmetil	0,002	0,006	1809,31	0,006	91	5
Pirimifós etílico	0,002	0,006	2766,8	0,006	86	4
Pirimifós metílico	0,002	0,006	1017,09	0,006	93	4
Piriproxifem	0,002	0,006	6922,33	0,006	88	3
Procloraz	0,002	0,006	1549,22	0,006	87	11
Profenofós	0,002	0,007	4855,87	0,007	97	10
Prometom	0,002	0,006	734,63	0,006	89	2
Prometrina	0,002	0,006	33110,47	0,006	83	4
Propargito	0,002	0,006	896,31	0,006	92	3
Propazina	0,002	0,006	2118,14	0,006	87	4
Propiconazol	0,002	0,007	69,68	0,007	99	11
Propizamida	0,002	0,006	1793,43	0,006	94	11
Propoxur	0,002	0,006	1520,04	0,006	90	2
<b>Protioconazol</b>	-	-	-	-	-	-
Quinalfós	0,002	0,006	475,49	0,006	90	4
Quinoxifem	0,002	0,006	7750,12	0,006	87	5
Quizalofope etílico	0,002	0,005	2939,96	0,005	77	18
Rotenona	0,002	0,006	4561,09	0,006	95	15
Sebutilazina	0,002	0,006	4594,64	0,006	85	1
Sidurom	0,002	0,006	16625,84	0,006	83	8
Simazina	0,002	0,006	780,22	0,006	84	9
Simetrina	0,002	0,006	232,17	0,006	90	2
Sulfentrazone	0,001	0,004	104,98	<b>0,004</b>	<b>57</b>	<b>34</b>
Tebuconazol	0,002	0,006	33750,34	0,006	86	8
Tebufenozida	0,002	0,006	1232,24	0,006	86	10
Tebufenpirade	0,002	0,006	5335,46	0,006	88	11
Tebutirom	0,002	0,006	3242,45	0,006	86	2
<b>Teflubenzurom</b>	0,003	<b>0,008</b>	-	0,008	118	5
Temefós	0,002	0,006	4973,77	0,006	87	9
Tepraloxidim 1	0,002	0,006	382,66	0,006	86	20
Tepraloxidim 2	0,002	0,005	1779,2	<b>0,005</b>	<b>67</b>	19
Terbufós	0,002	0,005	4716,06	0,005	80	13
Terbumentom	0,002	0,006	6562,99	0,006	90	3
Terbutrina	0,002	0,006	9504,45	0,006	89	5
Tetraconazol	0,002	0,006	457,64	0,006	89	10
Tiabendazol	0,002	0,006	179,66	0,006	89	5
Tiacloprido	0,002	0,006	1041,82	0,006	86	2
Tiametoxam	0,002	0,006	6990,27	0,006	86	7
Tiobencarbe	0,001	0,004	462,02	<b>0,004</b>	<b>63</b>	16
Tiodicarbe	0,002	0,005	10940,35	0,005	73	4

Tabela 12 – (Continuação) Resultados dos parâmetros LD, LQ, Razão S/R, Recuperação e Precisão obtidos para o suco de laranja

Substância	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	Razão Sinal/Ruído	Recuperação (Critério: 70-120 %)		Precisão
				Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Critério: ≤20 %
Tiofanato metílico	0,002	0,005	3241,85	<b>0,005</b>	<b>65</b>	<b>40</b>
Tiofanox sulfona	0,002	0,006	3003	0,006	94	8
Tiofanox sulfóxido	0,002	0,006	262,51	0,006	89	9
Tolclofós metílico	0,003	0,008	12,65	0,008	110	<b>30</b>
Tolilfluanida	0,002	0,006	5603,79	0,006	83	16
<b>Triadimefom</b>	0,002	<b>0,006</b>	-	0,006	87	14
Triadimenol	0,002	0,006	727,56	0,006	84	12
Triazofós	0,002	0,006	13319,31	0,006	88	3
Triciclazol	0,002	0,006	535,04	0,006	83	5
Triclorfom	0,002	0,006	568,59	0,006	85	6
Tridemorfe	0,002	0,006	74,66	0,006	92	9
Trifloxistrobina	0,002	0,006	4014,7	0,006	87	3
Triflumizol	0,002	0,006	727,56	0,006	89	5
Triflumurom	0,002	0,006	38,46	0,006	83	14
Triflusaluron metílico	0,002	0,006	4367,95	0,006	83	7
Triticonazol	0,002	0,006	117,37	0,006	87	16
Vamidotiona	0,002	0,006	401,47	0,006	88	5
Zoxamida	0,002	0,006	17634,87	0,006	86	6

**Nota:** as substâncias em negrito não estão dentro dos limites aceitáveis permitidos.

Fonte: Do autor, 2019.

A determinação do LD e LQ foi possível para todas as substâncias estudadas, exceto: Bitertanol, Bromuconazol, Clorimurom etílico, Dissulfotom, Doramectina, Etofenproxi, Fenarimol, Flutiacete metílico, Lufenurom, Nitenpiram, Parationa etílica, Pirifenox, Protioconazol, Teflubenzurom, Tolclofós metílico e Triadimefom.

As substâncias avaliadas apresentaram uma razão S/R maior do que 10 no nível de concentração estudado, o que indica a possibilidade de serem alcançados valores mais baixos de LQ. Entretanto, buscando uma padronização das concentrações para as 311 substâncias analisadas, essas alterações não foram realizadas.

A calibração para quantificação de nível único ou pontual é possível, desde que a resposta do analito no extrato da amostra esteja entre  $\pm 30\%$  da resposta de calibração de nível único (European Commission, 2018).

Os agrotóxicos que não atenderam aos critérios de aceitação para a taxa de recuperação de 70 % a 120 % não sendo considerados validados foram: Abamectina, Azinfós etílico, Azinfós metílico, Ciromazina, DMSA, Eprinomectina, Etofenproxi, Fenarimol, Flutiacete metílico, Imazapir, Lufenurom, Moxidectina, Protioconazol, Sulfentrazona, Tepraloxidim 2, Tiobencarbe e Tiofanato metílico, os resultados da recuperação estão na Tabela 12.

Para a precisão (repetibilidade), não foram satisfatórios: Abamectina, Acibenzolar-s-metílico, Clorimurom etílico, Cumiluro, Dissulfotom, DMSA, Doramectina, Eprinomectina, Espiromesifeno, Famoxadona, Fenarimol, Fentiona, Flutiacete metílico, Foxim, Halofenozídeo, Hexaconazol, Imzasulfurom, Metoprene, Moxidectina, Nitenpiram, Novalurom, Oxadiargil, Protioconazol, Sulfentrazona, Tiofanato metílico e Tolclofós metílico, os resultados encontram-se na Tabela 12.

A partir dos resultados obtidos para a validação pontual, foram considerados validados 235 agrotóxicos para a matriz suco de laranja, listados no Quadro 14, com seus valores de LQ correspondente.

Quadro 14 Substâncias validadas na matriz suco de Laranja (235 agrotóxicos) e seus respectivos limites de quantificação (mg.kg-1)

3-OH-Carbofurano (0,006)	Demeton-S-metílico (0,006)	Fenpropidina (0,006)	Mesotriona (0,005)	Piriproxifem (0,006)
Acefato (0,006)	Desmedifam (0,006)	Fenpropimorfe (0,006)	Metalaxil-M (0,006)	Procloraz (0,006)
Acetamiprido (0,006)	Diafentiurom (0,006)	Fentiona sulfóxido (0,006)	Metamidofós (0,005)	Profenofós (0,007)
Acetocloro (0,006)	Diazinona (0,006)	Fentoato (0,006)	Metconazol (0,006)	Prometom (0,006)
Alacloro (0,006)	Diclofluanida (0,005)	Fenurom (0,006)	Metfuroxam (0,006)	Prometrina (0,006)
Aldicarbe sulfona (0,006)	Diclorvós (0,006)	Flonicamida (0,005)	Metidationa (0,006)	Propargito (0,006)
Aldicarbe sulfóxido (0,006)	Dicrotofós (0,006)	Fluazifope-p-butílico (0,006)	Metiocarbe (0,006)	Propazina (0,006)
Ametrina (0,006)	Dietofencarbe (0,006)	Flufenacete (0,006)	Metiocarbe sulfona (0,006)	Propiconazol (0,007)
Aminocarbe (0,006)	Difenoconazol (0,007)	Flufenoxurom (0,006)	Metiocarbe sulfóxido (0,006)	Propizamida (0,006)
Atrazina (0,006)	Dilfubenzurom (0,007)	Fluoxastrobina (0,006)	Metobromurom (0,006)	Propoxur (0,006)
Azaconazol (0,006)	Dimetenamida (0,006)	Fluquinconazol (0,007)	Metomil (0,006)	Quinalfós (0,006)
Azametifós (0,001)	Dimetoato (0,006)	Flusilazol (0,006)	Metoxifenosida (0,007)	Quinoxifem (0,006)
Azoxistrobina (0,006)	Dimetomorfe (0,006)	Flutolanil (0,006)	Metoxurom (0,006)	Quizalfope etílico (0,005)
Benalaxil (0,006)	Dimoxistrobina (0,006)	Flutriafol (0,006)	Metrafenona (0,006)	Rotenona (0,006)
Bendiocarbe (0,006)	Diniconazol (0,006)	Fluxapiraxade (0,006)	Metribuzim (0,006)	Sebutilazina (0,006)
Benzoato de emamectina (0,007)	Dioxacarbe (0,006)	Forclorfenurom (0,006)	Metroprotrina (0,006)	Sidurom (0,006)
Boscalida (0,006)	DMST (0,006)	Fosalona (0,007)	Metsulfuron metílico (0,006)	Simazina (0,006)
Bromuconazol (0,006)	Dodine (0,007)	Fosfamidona (0,006)	Mevinfós (0,006)	Simetrina (0,006)
Bupirimato (0,006)	Epoxiconazol (0,006)	Fosmete (0,006)	Microbutanil (0,007)	Tebuconazol (0,006)
Buprofezina (0,006)	EPTC (0,006)	Fuberidazol (0,006)	Molinato (0,006)	Tebufenozida (0,006)
Butacloro (0,006)	Espineteram (0,007)	Furalaxil (0,006)	Monalida (0,006)	Tebufenpirade (0,006)
Butocarboxim sulfóxido (0,006)	Espinosade (0,007)	Furatiocarbe (0,006)	Mocrotofós (0,006)	Tebutiuro (0,006)
Cadusafós (0,007)	Espirodiclofeno (0,006)	Heptenofós (0,007)	Monolinurom (0,006)	Temefós (0,006)
Carbaril (0,006)	Espirotetramato (0,006)	Hexitiazox (0,006)	Neburom (0,006)	Tepraloxidim (0,006)
Carbendazim (0,006)	Espiroxamina (0,006)	Imazalil (0,006)	Norflurazom (0,006)	Terbufós (0,005)
Carbetamida (0,006)	Esprocarbe (0,006)	Imazapique (0,005)	Nuarimol (0,006)	Terbumetom (0,006)
Carbofurano (0,006)	Etidimuro (0,007)	Imazaquim (0,006)	Ometoato (0,006)	Terbutrina (0,006)
Carboxina (0,006)	Etiofencarbe (0,006)	Imazetapir (0,005)	Oxadixil (0,005)	Tetraconazol (0,006)
Carpropamida (0,007)	Etiofencarbe sulfona (0,006)	Imibenconazol (0,006)	Oxamil (0,006)	Tiabendazol (0,006)
Ciazofamida (0,006)	Etiofencarbe sulfóxido (0,006)	Imidacloprido (0,006)	Oxamil oxima (0,006)	Tiacloprido (0,006)

Quadro 14 (Continuação) Substâncias validadas na matriz suco de Laranja (235 agrotóxicos) e seus respectivos limites de quantificação (mg.kg<sup>-1</sup>)

Cicloxidina (0,006)	Etiona (0,006)	Indoxacarbe (0,006)	Oxicarboxina (0,006)	Tiametoxam (0,006)
Ciflufenamida (0,006)	Etiprole (0,005)	lprovalicarbe (0,006)	Paclbutrazol (0,006)	Tiodicarbe (0,005)
Cimoxanil (0,006)	Etirimol (0,006)	Isocarbamida (0,006)	Pencicuirom (0,006)	Tiofanox sulfona (0,006)
Ciproconazol (0,006)	Etobenzanida (0,007)	Isocarbofós (0,006)	Penconazol (0,006)	Tiofanox sulfóxido (0,006)
Ciprodinil (0,006)	Etofumesato (0,006)	Isofenofós (0,006)	Pendimetalina (0,006)	Tolifluanida (0,006)
Clodimeforme (0,006)	Etoprofós (0,006)	Isoprocarbe (0,006)	Picoxistrobina (0,006)	Triadimenol (0,006)
Clofentezina (0,005)	Etoxazol (0,006)	Isoprotiolona (0,006)	Pimetrozina (0,006)	Triazofós (0,006)
Clorantranilprole (0,006)	Etrinós (0,006)	Isoproturom (0,006)	Piperonil butóxido (0,006)	Triciclazol (0,006)
Clorbromurom (0,006)	Fenamidona (0,006)	Isoxationa (0,006)	Piraclostrobina (0,006)	Triclorfom (0,006)
Clorfenvinós (0,006)	Fenamifós (0,006)	Lactofem (0,006)	Pirazofós (0,006)	Tridemorfe (0,006)
Clorfluazurom (0,007)	Fenazaquina (0,006)	Linurom (0,006)	Piridabem (0,006)	Trifloxistrobina (0,006)
Cloroxurom (0,006)	Fenbuconazol (0,007)	Malationa (0,006)	Piridafentiona (0,005)	Triflumizol (0,006)
Clorpirifós (0,006)	Fenhexamida (0,006)	Mandipropamida (0,006)	Pirimetanil (0,006)	Triflumurom (0,006)
Clotianidina (0,006)	Fenmedifam (0,006)	Mefanacete (0,006)	Pirimicarbe (0,006)	Triflusuflurom metílico (0,006)
Coumafós (0,006)	Fenobucarbe (0,006)	Mefosfolam (0,006)	Pirimicarbe desmetil (0,006)	Triticonazol (0,006)
Cresoxim metílico (0,006)	Fenoxicarbe (0,006)	Mepanipirim (0,007)	Pirimifós etílico (0,006)	Vamidotiona (0,006)
Daimuron (0,006)	Fenpiroximato (0,006)	Mepronil (0,006)	Pirimifós metílico (0,006)	Zoxamida (0,006)

Fazendo um comparativo das duas validações, e levando em consideração a diferença de IAs validados, uma possível resposta para essa diferença é devido a algumas substâncias que não apresentaram um bom resultado no nível mais baixo (no suco de laranja, por ser uma validação pontual), por outro lado puderam ser validadas no segundo e terceiro nível na laranja (quando os parâmetros estavam de acordo com o estabelecido). Uma outra possível resposta para essa diferença seria a maior afinidade de alguns agrotóxicos pela casca da laranja, ficando retido nessa parte da fruta.

## 4.2 Análise das amostras

### 4.2.1 Análise das amostras de cultivo orgânico

As amostras comercializadas como orgânicas, que possuem o selo de qualidade de produto orgânico não podem apresentar resíduos de agrotóxicos, mesmo aqueles permitidos para a cultura (BRASIL, 2003).

Os resultados obtidos para as amostras de laranja orgânicas estão mostrados na Tabela 13.



Tabela 13 – Resultado das amostras de citrus provenientes do cultivo orgânico

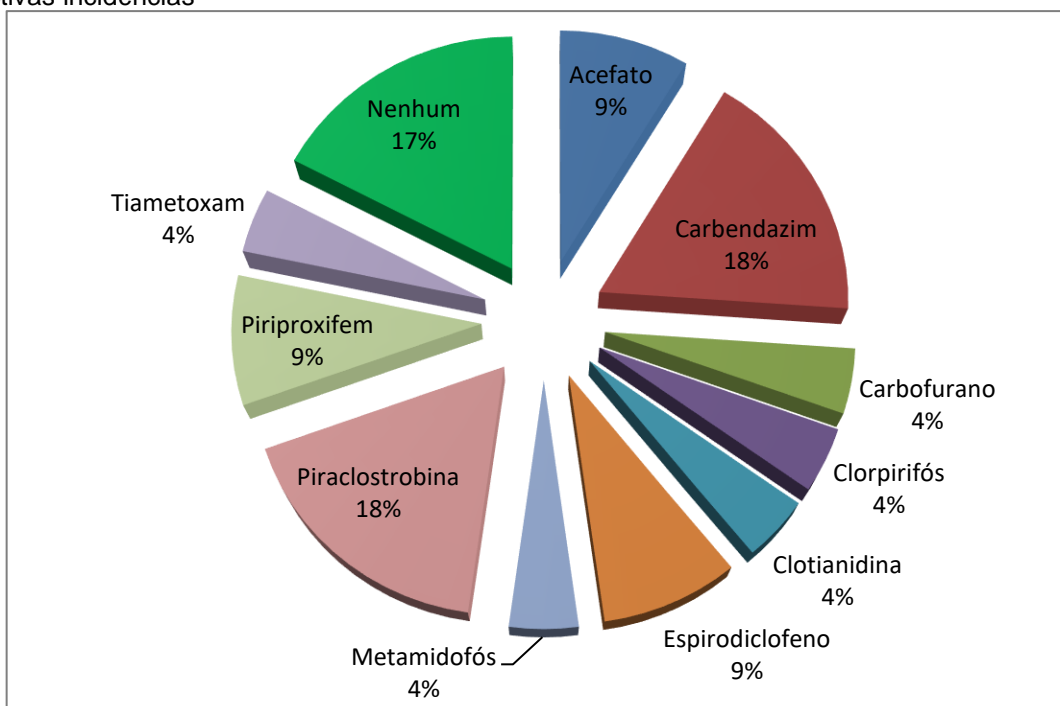
<b>Código de identificação da amostra</b>	<b>Matriz</b>	<b>Resultado (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
Cit_org_1	Laranja seleta	Acefato: 0,03 Carbofurano: traços Espirodiclofeno: traços Piriproxifem: 0,01
Cit_org_2	Tangerina Pokan	Acefato: 0,08 Carbendazim: traço Clorpirifós: 0,03 Espirodiclofeno: traços Metamidofós: 0,01 Piriproxifem: 0,02
<b>Cit_org_3</b>	<b>Laranja seleta</b>	<b>NENHUM</b>
Cit_org_4	Laranja lima	Carbendazim: 0,01 Piraclostrobina: 0,02
<b>Cit_org_5</b>	<b>Laranja Pêra</b>	<b>NENHUM</b>
Cit_org_6	Laranja Seleta	Carbendazim: traços Piraclostrobina: traços
Cit_org_7	Laranja Lima	Carbendazim: 0,01 Piraclostrobina: 0,02
<b>Cit_org_8</b>	<b>Tangerina</b>	<b>NENHUM</b>
<b>Cit_org_9</b>	<b>Tangerina Pokan</b>	<b>NENHUM</b>
Cit_org_10	Laranja	Clotianidina: traços Piraclostrobina: 0,04 Tiametoxam: Traços

Das dez amostras analisadas, apenas quatro delas foram satisfatórias como cultivo orgânico, já nas demais amostras foram encontrados valores traços (sendo considerados valores traço aqueles abaixo do LQ) e também alguns quantificáveis para alguns agrotóxicos pesquisados. Esses resultados vêm de encontro com os encontrados por Reichert *et al.* (2015), que encontraram nas amostras de produtos orgânicos resíduos dos fungicidas piraclostrobina, tebuconazol e trifloxistrobina. É importante lembrar que para esse tipo de agricultura, traços de substâncias encontradas já tornam a amostra insatisfatória, podendo acarretar em uma série de penalizações para o produtor (multa e até perda do selo de produtor orgânico).

A Figura 8 mostra um gráfico com os resultados dos resíduos encontrados nas amostras de procedência orgânica, sendo os fungicidas carbendazim e a piraclostrobina os mais encontrados nessas amostras – 18% (cada um deles). Também vale ressaltar que foram encontrados traços de carbofurano, um IA proibido no Brasil pela RDC nº 185, de 18 de outubro de 2017 (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA, 2017a) e metamidofós, IA proibido no Brasil pela RDC nº 1, de 14 de janeiro de 2011 (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA, 2011).

Nas amostras do PARA (2017-2018) a presença do carbofurano foi encontrada em aproximadamente 7 % das amostras de laranja analisadas (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA, 2019d).

Figura 8 Resíduos de agrotóxicos encontrados na matriz laranja, de cultivo orgânico, com as respectivas incidências



Fonte: Do autor, 2019.

Uma possível justificativa para esses valores traços encontrado pode ser devido a alguma contaminação não intencional do produtor, podendo esses resíduos ser carregados pelo ambiente (água, vento ou solo).

#### 4.2.2 Análise das amostras de cultivo tradicional

Os resultados das amostras de *Citrus* tradicionais, adquiridas em hortifrutigranjeiros, mercados e feiras livres são mostrados na Tabela 14.

Para ser quantificável nas amostras, o resultado encontrado deve ser igual ou maior que o LQ da substância, porém se o resultado é menor que o LD, então ele não pode ser avaliado como uma substância presente (visto que está abaixo do LD estabelecido).

Os resultados das amostras tradicionais apresentaram valores quantificáveis (acima do LQ) e alguns não quantificáveis (abaixo do LD - traços).

Tabela 14 – Resultado das amostras de citrus de cultivo convencional e seus LMRs

<b>Código de identificação da amostra</b>	<b>Matriz</b>	<b>Resultado (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>LMR ANVISA (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
Cit_trad_1	Limão galego	<b>NENHUM</b>	<b>Satisfatório</b> -
Cit_trad_2	Laranja Pêra	Carbendazim - traços	5,00
		Clorpirifós - traços	2,00
		Diflubenzurom - 0,027	0,20
		Espiromesifeno - 0,042	0,07
		Fosmete - 0,077	1,00
		Imidacloprido - traços	1,00
		Propargito - traços	5,00
		Tebufenosida - 0,008	0,50
		Tiofanato metílico - 0,004	5,00
		Trifloxistrobina - traços	0,20
Cit_trad_3	Laranja Lima	Carbendazim - 0,017	5,00
		Clorpirifós - 0,010	2,00
		Diflubenzuron - 0,036	0,20
		Dimetoato - 0,004	2,00
		Imidacloprido - 0,005	1,00
		Ometoato - traços	ENR
		Piraclostrobina - 0,073	0,50
		Propargito - 0,120	5,00
		Tiametoxam - traços	1,00
		Triflumurom - 0,009	0,50
Cit_trad_4	Laranja Pêra	Diflubenzuron - 0,179	0,20
		Piraclostrobina - 0,045	0,50
		Tebuconazol - 0,007	5,00
		Trifloxistrobina - traços	0,20
Cit_trad_5	Laranja Pêra	Carbendazim - traços	5,00
		Espiromesifeno - traços	0,07
		Imidacloprido - 0,013	1,00
		Pirimetanil - traços	2,00
Cit_trad_6	Laranja seleta	Piraclostrobina - 0,006	0,50
		Propargito - traços	5,00
Cit_trad_7	Tangerina paulista	Carbofurano - traços	ENR
		Difenoconazol - 0,003	0,50
		Imidacloprido - 0,024	1,00
		Piraclostrobina - 0,020	0,50
Cit_trad_8	Limão galego	Ametrina - traços	Satisfatório 0,02
Cit_trad_9	Laranja Lima	Ametrina - traços	0,02
		Clorpirifós - traços	2,00
		Clotianidina - traços	0,30
		Espiromesifeno - traços	0,07
		Etofenprox - 0,012	0,20
		Fosmete - 0,007	1,00
		Imazalil - traços	5,00
		Imidacloprido - 0,008	1,00
		Piraclostrobina - 0,060	0,50
		Tebuconazol - 0,003	5,00
		Tiametoxam - traços	1,00
		Trifloxistrobina - 0,003	0,20

Tabela 14 – (Continuação) Resultado das amostras de citrus de cultivo convencional e seus LMRs

Código de identificação da amostra	Matriz	Resultado (mg.kg <sup>-1</sup> )	LMR ANVISA (mg.kg <sup>-1</sup> )
Cit_trad_10	Laranja Lima	Carbendazim - 0,003	5,00
		Diflubenzurom - 0,017	0,20
		Piraclostrobina - 0,028	0,50
		Piriproxifem - traços	1,00
		Propargito - traços	5,00
		Tebuconazol - 0,004	5,00
Satisfatório			

LQ: limite de quantificação; ENR: excluído ou não registrado no Brasil.

Fonte: Do autor, 2019.

Um ponto importante é a presença de substância Ometoato na amostra 'Cit\_trad\_3', uma substância sem monografia própria e com a indicação para que seus resultados não devem ser reportados isoladamente, já que de acordo com a monografia do agrotóxico Dimetoato o seu LMR é referente à soma de Dimetoato e Ometoato expressos como Dimetoato, dessa forma mesmo somando os dois valores, a concentração encontrada não ultrapassa o LMR estipulado, sendo uma amostra satisfatória.

A presença de traços da substância Carbofurano na amostra 'Cit\_trad\_7' demonstra um resultado insatisfatório, isto porque de acordo com Resolução RDC nº 185, de 18 de outubro de 2017 (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA, 2017a), esse IA foi proibido no Brasil devido a reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa.

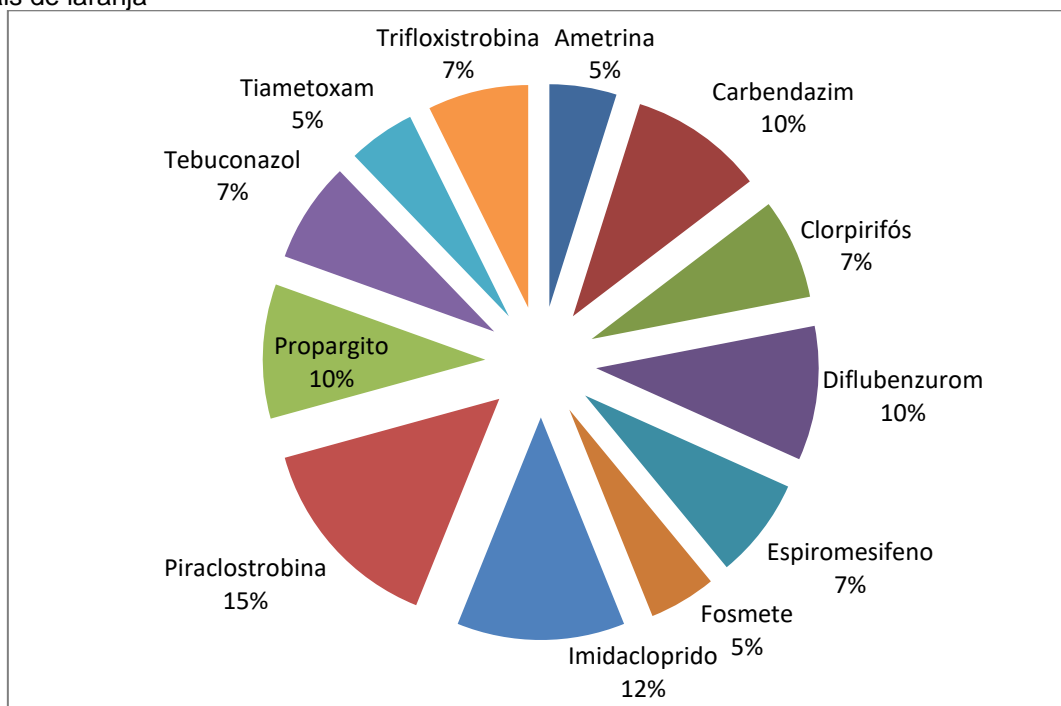
É possível observar que para as amostras tradicionais analisadas 90 % delas foram consideradas satisfatórias, desde aquelas sem resíduos dos agrotóxicos pesquisados e também aquelas com a presença de resíduos permitidos com LMR dentro do estabelecido para a cultura de *Citrus* e 10 % insatisfatório devido a presença de traços de um IA não permitido no Brasil.

Das detecções feitas, as substâncias mais encontradas nas amostras, com mais de uma detecção foram: Piraclostrobina (fungicida), Imidacloprido (inseticida), Carbendazim (fungicida) e Propargito (acaricida), conforme o gráfico mostrado na Figura 9.

A presença do IA Imidacloprido corrobora com a sua posição no ranking como um dos 10 IA mais vendidos no ano de 2018. Esses resultados encontrados estão de acordo com os resultados do PARA (2017-2018), cujos ativos mais encontrados foram: imidacloprido, piraclostrobina e tebuconazol (AGENCIA NACIONAL DE

VIGILANCIA SANITARIA, 2019d). Esse alto índice de detecções tanto nas amostras analisadas pelo PARA e também no presente estudo podem ser devido ao intenso ataque de insetos e fungos nas lavouras de *citrus*, o que leva o agricultor a utilizar essas substâncias para não diminuir a produtividade da lavoura.

Figura 9 Porcentagem das substâncias com mais de uma detecção encontrada nas amostras tradicionais de laranja



Fonte: Do autor, 2019.

Assim como nos produtos orgânicos, uma possível justificativa para esses valores traços encontrados nas amostras de cultivo convencional pode ser devido a algum tipo de contaminação que pode carrear esses resíduos pelo ambiente (água, vento ou solo).

#### 4.2.3 Análise das amostras de suco de laranja

Os resultados para as diferentes amostras de suco de laranja produzidas em estabelecimentos ou industrializadas (integral) estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultado das amostras de suco de laranja e seus LMRs

Código de identificação da amostra	Resultado (mg.kg <sup>-1</sup> )	LMR ANVISA (mg.kg <sup>-1</sup> )	
Suco_1	Carbendazim - traços	5,00	
	Clorpirifós - traços	2,00	
	Dimetoato - traços	2,00	
	Fosmete - traços	1,00	
	Imazalil - 0,047	Satisfatório	5,00
	Imidacloprido - traços	1,00	
	Ometoato - traços	ENR	
	Piraclostrobina - traços	0,50	
	Trifloxistrobina - traços	0,20	
Suco_2	Azoxistrobina - traços	0,50	
	Imazalil - 0,039	Insatisfatório	5,00
	Imidacloprido - traços	1,00	
	Pirimifós metílico - traços	NA	
<b>Suco_3</b>	<b>NENHUM</b>	<b>Satisfatório</b>	-
Suco_4	Propargito - traços	Satisfatório	5,00
Suco_5	Dimetoato - traços	Satisfatório	2,00
	Ometoato - traços		ENR
<b>Suco_6</b>	<b>NENHUM</b>	<b>Satisfatório</b>	-
Suco_7	Carbendazim - traços		5,00
	Piperonil butóxido - traços	Insatisfatório	ENR
	Trifloxistrobina - traços		0,20
Suco_8	Carbendazim - traços		5,00
	Fluazifope-p-butílico - traços		0,05
	Piperonil butóxido - traços		ENR
	Piraclostrobina - traços	Insatisfatório	0,50
	Piridabem - traços		0,05
	Pirimifós etílico - traços		NA
	Trifloxistrobina - traços		0,20
Suco_9	Carbendazim - 0,033		5,00
	Carbofurano - traços		ENR
	Fosmete - traços		1,00
	Imazalil - 0,023	Insatisfatório	5,00
	Imidacloprido - traços		1,00
	Piraclostrobina - traços		0,50
Suco_10	Azoxistrobina - traços		0,50
	Picoxistrobina - traços	Insatisfatório	NA
	Piraclostrobina - traços		0,50

LQ: limite de quantificação; ENR: excluído ou não registrado no Brasil; NA: não autorizado para a cultura.

Fonte: (do autor, 2019).

De acordo com os resultados encontrados, apenas 50 % dos sucos foram satisfatórios, por não apresentarem nenhum dos resíduos pesquisados ou resíduos dentro do limite permitido. No caso das amostras 'Suco\_1' e 'Suco\_5', que apresentaram resíduos de Ometoato, um metabólito do Dimetoato, sendo expresso como Dimetoato, um agrotóxico permitido para a cultura, sendo satisfatórias.

Substâncias como o Piperonil butóxido (não é registrado no Brasil como agrotóxico, mas nos EUA é classificado como sinergista (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2020) e o Pirimifós etílico (organofosforado)

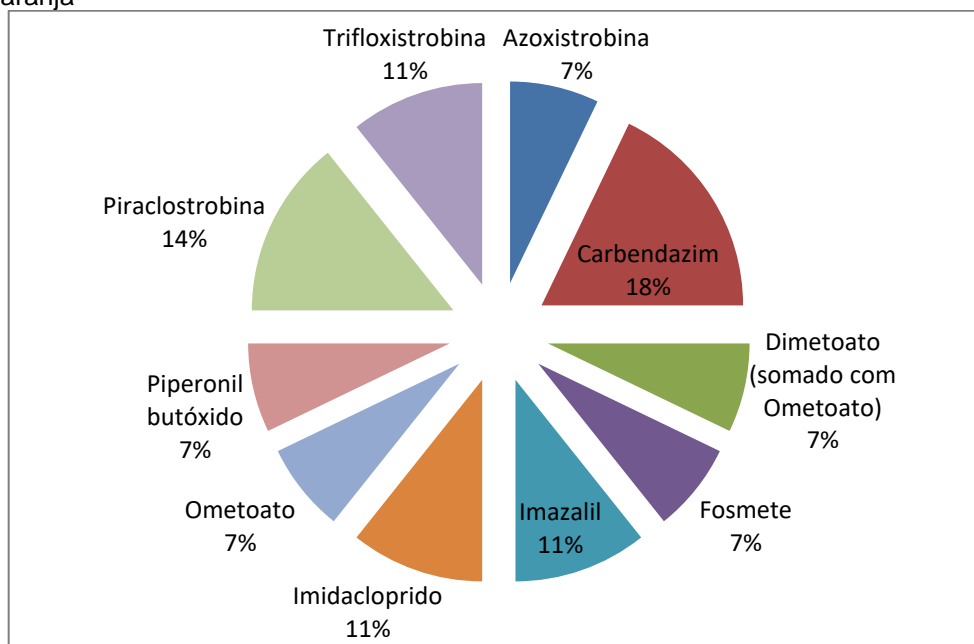
não possuem monografias publicadas no Brasil, por esse motivo são consideradas insatisfatórias.

As demais amostras foram insatisfatórias devido a presença de resíduos de agrotóxicos não permitidos para a cultura.

O suco de laranja apresentou uma maior quantidade de amostras insatisfatórias no estudo, quando comparado com as amostras de *Citrus* tradicionais (fruta inteira). Uma justificativa para esse resultado é devido a não padronização da produção desses sucos, uma vez que em alguns estabelecimentos a laranja é batida ou espremida por inteiro (manualmente ou em máquinas) e sem passar por uma higienização prévia (em alguns casos), o que pode acarretar na presença de resíduos que estavam na casca em baixos níveis de concentração.

As detecções mais frequentes nas amostras de suco de laranja foram dos IAs: Carbendazim (fungicida), Piraclostrobina (fungicida), Imazalil (fungicida), Imidacloprido (inseticida), e Trifloxistrobina (fungicida), mostrado no gráfico da Figura 10.

Figura 10 Porcentagem das substâncias com mais de uma detecção encontrada nas amostras de suco de laranja



Fonte: Do autor, 2019.

Uma possível justificativa para o maior número de detecções serem de IAs da classe dos fungicidas, tanto nas amostras orgânicas, tradicionais e nos sucos de

laranja é devido ao grande ataque dos fungos nessas plantações, o que leva à sua grande utilização para não diminuir a produtividade da lavoura.

#### 4.2.4 Comparação dos resultados das amostras de laranja (orgânica e tradicional) e suco de laranja

Fazendo um comparativo da fruta inteira com o suco, em ambos as detecções mais frequentes foram: Carbendazim (fungicida), Imidacloprido (inseticida) e Piraclostrobina (fungicida). Com relação a valores encontrados, na laranja tradicional a maior concentração foi a de Diflubenzuron (inseticida e acaricida) ( $0,179\text{mg.kg}^{-1}$ ) e no suco foi de Imazalil (fungicida) ( $0,047\text{ mg.kg}^{-1}$ ), ambos permitidos para cultura.

Os resultados encontrados no PARA no ano de 2016 (AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2016a) indicaram um risco agudo para a laranja, especialmente pelos testes serem realizados com a fruta inteira, o que sugere a baixa permeabilidade dessas substâncias no interior das frutas. Por outro lado, existem preparações (desde alimentos a óleos essenciais) que utilizam apenas a casca da laranja, o que aumenta a preocupação com esse controle da fruta.

Um estudo de Cabrera *et al.* (2014) falando a respeito de processos de preparo dos alimentos e seu impacto na redução de resíduos de agrotóxicos mostrou que a lavagem e descascamento são efetivos para substâncias que não possuem efeito sistêmico no alimento.

Por outro lado, não existe uma padronização no preparo dos sucos de fruta, sendo alguns preparados em máquinas sem a prévia lavagem correta das frutas.



## 5 CONCLUSÕES

O método analítico, baseado na extração QuEChERS e identificação e quantificação por CLUE-EM/EM, foi validado nas duas matrizes: laranja - *Citrus* (validação completa) e suco de laranja (validação pontual), permitindo a determinação simultânea de 260 e 235 IAs respectivamente, sendo a validação adequada para os principais IAs utilizados em *Citrus*. Esse método se mostrou eficiente de acordo com os critérios estabelecidos para resíduos de agrotóxicos pela legislação nacional vigente.

As amostras de laranja de cultivo orgânico, tradicional e os sucos, adquiridos no Estado do RJ foram analisadas pelo método validado, verificando-se que nas amostras de cultivo orgânico, as insatisfatórias foram devido à presença de traços (acima do LD) de substâncias autorizadas para a cultura, mas não para o tipo de cultivo no Brasil. Das amostras de cultivo tradicional, apenas uma delas teve resultado insatisfatório devido à presença de traços (< LD) da substância carbofurano (substância não registrada no Brasil). Já as amostras satisfatórias apresentaram resíduos de nenhum ou até 12 agrotóxicos em concentrações abaixo do LMR.

Já nos sucos analisados, 50 % foram insatisfatórios devido à presença de resíduos não autorizados para a cultura, ou pela presença de substâncias não registradas no Brasil (pirimifós-metílico e carbofurano).

Pode-se concluir que o método proposto mostrou-se adequado para a detecção simultânea de diferentes resíduos de agrotóxicos nas amostras de laranja (cultivo orgânico e tradicional) e seus sucos, podendo ser usado como uma ferramenta para o monitoramento desse alimento amplamente consumido tanto no mercado interno quanto no externo.

Diante desse cenário e tendo em vista o alto consumo de laranjas e sucos nas faixas etárias em nível nacional e internacional (exportação) faz-se necessária a elaboração de políticas públicas mais eficientes para o controle e monitoramento do uso de agrotóxicos, além de medidas relacionadas aos produtores (orientação para adoção das boas práticas agrícolas) a fim de serem fornecidos alimentos seguros.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Agrotóxicos em alimentos**. O que é o PARA?. Brasília: ANVISA, 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/duvidas-sobre-agrotoxicos-em-alimentos>. Acesso em: 04 jun. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Anvisa aprova novo marco regulatório para agrotóxicos**. Brasília: ANVISA, 2019a. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset\\_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201](http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/219201). Acesso em 30 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Codex Alimentarius**. Brasília: ANVISA, 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388701/Codex+Alimentarius/10d276cf-99d0-47c1-80a5-14de564aa6d3>. Acesso em: 05 ago. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Consultas Públicas**. Brasília: ANVISA, 2019c. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/consultas-publicas/#/>. Acesso em: 23 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Guia nº 12, de 19 de janeiro de 2018. **Guia para Elaboração de Rótulo e Bula de Agrotóxico, Afins e Preservativos de Madeira**. v. 1. Brasília: ANVISA, 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/4016300/GUIA++Elabora%C3%A7%C3%A3o+de+R%C3%B3tulo+e+Bula++vers%C3%A3o+28-9-2017+DIARE.pdf/85a0fb5f-a18b-478c-b6ea-e6ae58d9202a?version=1.0>. Acesso em: 15 maio 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Painel de Monografia de Agrotóxicos**. Brasília: ANVISA, 2019c. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiNTU0Y2FhYmItYjM1MC00ODgyLThlYmItMzFkMjl1YWU4MGNkIiwidCI6ImI2N2FmMjNmLWZjZjMtNGQzNS04MGM3LWI3MDg1ZjVIZGQ4MSJ9>. Acesso em: 21 nov. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**: Apresentação dos Resultados (2013-2015). Brasília: ANVISA, 2016a. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/PARA+-+Apresenta%C3%A7%C3%A3o+dos+resultados+-+2013+a+2015.pdf/f22c936a-4796-464c-9680-916c29b2bb5c>. Acesso em: 15 mar. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**: Relatório de Atividades de 2013 – 2015. Gerência Geral de Toxicologia. Brasília: ANVISA, 2016b.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**: Relatório das Amostras Analisadas no período de 2017-2018. Primeiro ciclo do Plano Plurianual 2017-2020. Brasília: ANVISA, 2019d. Disponível em:

[http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93+PARA+2017-2018\\_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9](http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93+PARA+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9). Acesso em: 15 dez. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC Nº 1 de 14 de janeiro de 2011. Regulamento técnico para o ingrediente ativo Metamidofós em decorrência da reavaliação toxicológica. **Diário Oficial da União**, Brasília: ANVISA, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC Nº 60 de 04 de fevereiro de 2016. Dispõe sobre a proibição da utilização do ingrediente ativo Procloraz em produtos agrotóxicos, em decorrência da sua reavaliação toxicológica, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília: ANVISA, 2016c.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC Nº 166 de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília: ANVISA, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC Nº 185 de 18 de outubro de 2017. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Carbofurano em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de descontinuação de seu uso nas culturas de banana, café e cana-de-açúcar. **Diário Oficial da União**, Brasília: ANVISA, 2017a.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Regularização de Produtos**. Agrotóxicos. Monografias de Agrotóxicos. Brasília: ANVISA, 2019e. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>. Acesso em: 10 abr. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Regularização de Produtos**. Agrotóxicos. Registro de Produtos. Brasília: ANVISA, 2019f. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/registro>. Acesso em: 10 abr. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 40, n. 2, p. 361-363. 2006. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0034-89102006000200028&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102006000200028&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 03 jun. 2019.

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

ARANHA, F. Q. *et al.* O papel da vitamina C sobre as alterações orgânicas no idoso. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 89-97, 2000.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS (Brasil). **A Fruta.Laranja e Suco**. São Paulo: CitrusBr, 2019. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/laranjaesuco/?ins=20>. Acesso em: 11 set. 2019.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 jan. 2002. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2002/d4074.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm). Acesso em: 30 ago. 2018.

BRASIL. Lei nº. 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 27 jan. 1999.

BRASIL. Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/2003/L10.831.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2003/L10.831.htm). Acesso em 30 dez. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº1, de 7 de janeiro de 2000. Regulamento técnico geral para fixação dos padrões de identidade e qualidade para suco de fruta. **Diário Oficial da União**. Brasília: MAPA. 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Instrução Normativa Conjunta nº 2, de 7 de fevereiro de 2018. Define os procedimentos para a aplicação da rastreabilidade ao longo da cadeia produtiva de produtos vegetais frescos destinados à alimentação humana, para fins de monitoramento e controle de resíduos de agrotóxicos, em todo o território nacional, na forma desta Instrução Normativa Conjunta e dos seus Anexos I a III. **Diário Oficial da União**. Brasília: MAPA; ANVISA, 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROFIT 2019 – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Apresenta informações sobre produtos fitossanitários. Brasília: MAPA, 2019. Disponível em: [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Acesso em: 31 ago. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 267, de 11 de dezembro de 2019. O Secretário de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pelo art. 21, do Anexo I, do Decreto no 9.667, de 2 de janeiro de 2019, tendo em vista o disposto no art. 3º do Decreto 4.074 de 04 de janeiro de 2002, na Instrução Normativa nº 42, de 31 de dezembro de 2008, na Instrução Normativa nº 21, de 21 de setembro de 2015, na Instrução Normativa nº 11, de 25 de julho de

2016, na Instrução Normativa nº 12, de 30 de maio de 2017, na Instrução Normativa nº 48 de 12 de dezembro de 2017, e CONSIDERANDO o constante dos autos do processo nº 21000.054596/2019-56, resolve: **Diário Oficial da União**. Brasília: MAPA, 2019a. Disponível em: <http://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-n-267-de-11-de-dezembro-de-2019-233738781>. Acesso em: 07 jan. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal - PNCRC/Vegetal**. Brasília: MAPA, 2017. Disponível em: [http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/copy\\_of\\_pncrc-vegetal](http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/copy_of_pncrc-vegetal). Acesso em: 09 abr. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Desenvolvimento da Fruticultura**. Brasília: MAPA, 2018a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Oswaldo Cruz. **Sistema Nacional de Informações Toxicofarmacológicas**. Dados de intoxicação [Internet]. Rio de Janeiro. 2019b. Disponível em: <https://sinitox.icict.fiocruz.br/dados-nacionais>. Acesso em: 21 out. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde. Brasília. 2018b. Disponível em: [http://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/publicacoes/relatorio\\_nacional\\_vigilancia\\_populacoes\\_expostas\\_agrotoxicos.pdf](http://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/publicacoes/relatorio_nacional_vigilancia_populacoes_expostas_agrotoxicos.pdf). Acesso em: 07 ago. 2019.

CARDOSO, M. H. W. M. *et al.* Validação de método para determinação de resíduos de agrotóxicos em tomate: uma experiência laboratorial. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 30, supl. 1, p. 63-72, 2010.

CARNEIRO, F. F. *et al.* **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro. 2012. pt. 1: agrotóxicos, segurança alimentar e saúde, 88 p.

CODEX ALIMENTARIUS. **Pesticides**. FAO Rome, Codex, 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/thematic-areas/pesticides/en/#c452840>. Acesso em: 03 jun. 2019.

CODEX ALIMENTARIUS. **Recommended methods of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs**. CAC/GL 33. FAO Rome, 1999.

COMPANHIA DE ENTREPÓSITOS E ARMAZÉNS GERAIS DE SÃO PAULO (Brasil). **Normas de Classificação de Citros de Mesa**. Programa Brasileiro para Modernização da Horticultura. 12p. São Paulo: CEAGESP, 2011.

DREASSI, E. *et al.* Lc/Esi/Ms/Ms determination of postharvest fungicide residues in citrus juices. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 1301-1306. 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Base de Dados dos Produtos**. Estatísticas Brasileiras. Laranja: Produção Brasileira – Principais Estados Produtores. Brasília: EMBRAPA, 2016. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_pdf/brasil/laranja/laranja\\_brasil\\_producao\\_estados.htm](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/brasil/laranja/laranja_brasil_producao_estados.htm). Acesso em: 30 ago. 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Base de Dados dos Produtos**. Estatísticas Mundiais. Laranja: Produção Mundial. Brasília: EMBRAPA, 2016a. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_pdf/dados/mundo/laranja/w1\\_laranja.pdf](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/mundo/laranja/w1_laranja.pdf). Acesso em: 30 ago. 2018.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Base de Dados dos Produtos**. Laranja: Exportações Mundiais. Brasília: EMBRAPA, 2016b. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_pdf/mundo/laranja/laranja\\_mundo\\_mercado\\_exportacoes.htm](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/mundo/laranja/laranja_mundo_mercado_exportacoes.htm). Acesso em: 06 jan. 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Base de Dados dos Produtos**. Laranja: Exportações Mundiais. Brasília: EMBRAPA, 2017. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_xls/mundo/laranja/laranja\\_mundo.htm](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_xls/mundo/laranja/laranja_mundo.htm). Acesso em: 06 jan. 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Base de Dados dos Produtos**. Laranja: Produtos Exportados. Brasília: EMBRAPA, 2017a. Disponível em: [http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_pdf/brasil/laranja/laranja\\_brasil\\_exportacoes\\_produtos.htm](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/brasil/laranja/laranja_brasil_exportacoes_produtos.htm). Acesso em: 06 jan. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. DG-SANTE. **Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed**. Europe, 01 jan. 2018. 42 f. Document nº SANTE/11813/2017.

FERNANDES, B. C. **Desenvolvimento histórico da citricultura**. 2010. 49f. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Ciências e Letras – Departamento de Economia. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara. 2010.

FERRAZ, T. **Pesquisa revela o perfil de consumo de frutas e verduras do brasileiro**. 2019. Disponível em: <https://www.nacaoagro.com.br/hortalicas/pesquisa-revela-o-perfil-de-consumo-de-frutas-e-verduras-do-brasileiro/?cadastro=true>. Acesso em: 19 jul. 2019.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Pesticide Residue Monitoring Program Fiscal Year 2017 Pesticide Report**. United States: FDA, 2018. Disponível em: <https://www.fda.gov/media/130291/download>. Acesso em: 18 set. 2019.

FUNDO DE DEFESA DA CITRUCULTURA. **Doenças e Pragas**. São Paulo: Fundecitrus, 2019. Disponível em: <https://www.fundecitrus.com.br/>. Acesso em: 12 nov. 2019.

FUNDO DE DEFESA DA CITRUCULTURA. **Lista PIC**. São Paulo: Fundecitrus, 2019a. Disponível em: <https://www.fundecitrus.com.br/listapic>. Acesso em: 12 nov. 2019.

GERAGE, J. M. **Exposição aos resíduos de agrotóxicos por meio do consumo alimentar da população brasileira**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-05012017-175050/>. Acesso em: 25 out. 2017.

GOUVÊA, A. V. *et al.* Avaliação da contaminação de amostras de soja com resíduos de agrotóxicos pelo método QuEChERS acetato com análise por meio de CLAE-EM/EM. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 3, p. 225 - 238, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Agrotóxicos**. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Boletim 2018. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos. Brasília: Ibama, 2019. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em: 03 jun. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Agrotóxicos**. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Histórico de comercialização. Gráfico do histórico de comercialização 2000 - 2017. Brasília: Ibama, 2019a. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>. Acesso em: 03 jun. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Tabela 6588 - Série histórica da estimativa anual da área plantada, área colhida, produção e rendimento médio dos produtos das lavouras: laranja. Rio de Janeiro: IBGE, 2019. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588#notas-tabela>. Acesso em: 20 mar. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Sidra: sistema IBGE de recuperação automática. Rio de Janeiro: IBGE, 2019a. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso em 08 abr. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Sidra: sistema IBGE de recuperação automática**. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Rio de Janeiro: IBGE, 2019b. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso em 08 abr. 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (Brasil). **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos - DOQ-CGCRE-008**. 2018. Rev. 07. 28 f. Brasília: INMETRO, 2018.

KIST, B. B. *et al.* Anuário brasileiro da fruticultura 2018. **Editora Gazeta**. Santa Cruz, 2018.

LAWAL, A. *et al.* Multi-pesticide Residues Determination in Samples of Fruits and Vegetables Using Chemometrics Approach to QuEChERS-dSPE Coupled with Ionic Liquid-Based DLLME and LC-MS/MS. **Chomatographia**, p. 759-768, 2018.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde debate**, Rio de Janeiro, v. 42, n. 117, p. 518-534. 2018. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-11042018000200518&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-11042018000200518&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 20 março 2019.

LÓPEZ, B.G. *et al.* Study on the occurrence of pesticide residues in fruit-based soft drinks from the EU market and morocco using liquid chromatography mass spectrometry. **FoodControl**, v.26, p. 341-346, 2012.

MATTOS JUNIOR, D. *et al.* **CITROS: principais informações e recomendações de cultivo**. Instituto Agrônômico. 2005. Disponível em: [http://www.iac.sp.gov.br/imagem\\_informacoestecnologicas/43.pdf](http://www.iac.sp.gov.br/imagem_informacoestecnologicas/43.pdf). Acesso em: 22 out. 2017.

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

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Database. Piperonyl butoxide, CID=5794. United States, 2020. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Piperonyl-butoxide>. Acesso em: 22 jan. 2020.

ORGANIZAÇÃO PANAMERICANA DA SAÚDE/ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Representação do Brasil. Brasília: OPAS/OMS, 1996. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/livro2.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2019.

PEREIRA, G. A. P. *et al.* Cálcio dietético: estratégias para otimizar o consumo. **Rev. Bras. Reumatol.**, São Paulo, v. 49, n. 2, p. 164-171. 2009.

PINHO, G. P. *et al.* Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 987-995, 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000400030&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000400030&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 23 jun. 2019.



REICHERT, J. F. *et al.* Determinação de nove fungicidas em suco de laranja por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas tandem e extração mini-Luke. **Scientia Chromatographica**, v. 7, p. 251-259. 2015.

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIGOTTO, R. M. *et al.* Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 7, p. 1360-1362. 2014. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2014000701360&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2014000701360&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 20 março 2019.

RIZZETTI, T. *et al.* Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 196, p. 25-33, 2016.

SANTOS FILHO, H. P. *et al.* **Citros: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. 2005. Disponível em: <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/busca-de-publicacoes/-/publicacao/653731/citros-o-produtor-pergunta-a-embrapa-responde>. Acesso em: 20 jul. 2018.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Agronegócio – Fruticultura**. Brasília: SEBRAE, 2015. Disponível em: [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/64ab878c176e5103877bfd3f92a2a68f/\\$File/5791.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/64ab878c176e5103877bfd3f92a2a68f/$File/5791.pdf). Acesso em: 20 jul. 2019.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Fruticultura**. Brasília: SEBRAE, 2016. Disponível em: [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS\\_CHRONUS/bds/bds.nsf/e93e6e44c0b1ec9bed5f9ed186ab6b7e/\\$File/6083.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/e93e6e44c0b1ec9bed5f9ed186ab6b7e/$File/6083.pdf). Acesso em: 20 jul. 2019.

SEVERO, J. *et al.* Aspectos Metabólicos e Nutricionais do Magnésio. **Nutr. clín. diet. hosp.**, Piauí, v. 35, n. 2, p. 67-74. 2015.

SOUZA, G. B.; SOBRINHO, M. R.; BOZA, Y. Validação de métodos para análise de alimentos: enfoque em análise centesimal. 1 ed. São Paulo. 2016.

SPISSO, B. F.; NOBREGA, A. W.; MARQUES, M. A. S. Resíduos e contaminantes químicos em alimentos de origem animal no Brasil: histórico, legislação e atuação da vigilância sanitária e demais sistemas regulatórios. **Ciênc. saúde coletiva**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 6, p. 2091-2106. 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (Brasil). **A Feira - Principais produtos derivados da laranja**. Rio Grande do Sul: UFRGS, 2017. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/frutas/laranja/principais-produtos-derivados-da-laranja>. Acesso em: 22 out. 2017.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. **Tabela brasileira de composição de alimentos - TACO**. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: UNICAMP/NEPA, 2011. 161 p. Disponível em: <http://www.cfn.org.br/wp->

content/uploads/2017/03/taco\_4\_edicao\_ampliada\_e\_revisada.pdf. Acesso em: 11 jun. 2019.