

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO PEDRO POLITO IVANOFF

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DO MÉTODO
QUECHERS NA ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE AGROTÓXICOS EM
HORTIGRANJEIROS**

Porto Alegre, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO PEDRO POLITO IVANOFF

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DO MÉTODO
QUECHERS NA ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE AGROTÓXICOS EM
HORTIGRANJEIROS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto
à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do
Curso de Química Industrial, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Químico
Industrial.

Prof^ª. Dra. Tânia Mara Pizzolato
Orientador

Prof^ª. Dra. Carla Sirtori
Co-orientador

Porto Alegre, 2011

RESUMO

Considerando a grande dependência do setor agrícola frente ao uso de agrotóxicos e a falta de critério de quem os aplica é cada vez mais importante a escolha de métodos analíticos eficientes para o controle de resíduos de agrotóxicos em hortigranjeiros. Em virtude da enorme diversidade de agrotóxicos existentes no mercado e das cobranças da sociedade moderna torna-se necessária a utilização de métodos multirresíduo de análise nos laboratórios públicos de controle. No entanto, os métodos de análise devem estar em constante aperfeiçoamento e ter condições de cumprir a legislação vigente. A confiabilidade dos resultados e o tempo das análises são fatores que os laboratórios também consideram quando estão desenvolvendo uma metodologia. O presente trabalho tem como objetivo, avaliar a viabilidade de se utilizar o método *Quechers* no LACEN-RS, que é o Laboratório de controle do estado o Rio Grande do Sul, no que diz respeito a resíduos de agrotóxicos em hortigranjeiros. Para isso, considerou-se a rapidez no preparo das amostras e o consumo de solventes e reagentes pelo método em estudo. Foram apresentados dados comparativos entre o atual método utilizado, *Van Zoonen*, e o método *Quechers*, utilizado atualmente na União Européia.

Palavras-chave: resíduos de agrotóxicos, multirresíduo, hortigranjeiros, métodos cromatográficos de análise.

LISTA DE ABREVIATURAS

AENDA – Associação Brasileira dos Defensivos Genéricos

ANDEF – Associação Nacional de Defesa Vegetal

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CE – Comunidade Europeia

DL 50 – (Dose Letal 50%)

EFSA – European Food Safety Authority (Autoridades Europeias para a Segurança dos Alimentos)

FDA – Food and Drug Administration

GC – Cromatografia a Gás

GPC – Cromatografia por Permeação em Gel

HPLC – High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

LC – Cromatografia Líquida

LMR – Limites Máximos de Resíduos

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

PARA – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	5
2 REFERENCIAL TEÓRICO	7
2.1 HISTÓRIA DOS AGROTÓXICOS	7
2.2 USO DOS AGROTÓXICOS NA ATUALIDADE	8
2.3 METODOLOGIAS COMUMENTE EMPREGADAS NA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS	14
2.4 LEGISLAÇÃO EUROPEIA SOBRE O USO E IDENTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICOS	16
2.5 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE O USO E IDENTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICOS	17
3 OBJETIVOS	21
4 PROPOSTA TECNOLÓGICA	22
5 METODOLOGIA	23
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6.1 ASPECTOS LEGAIS ENVOLVIDOS NA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS	26
6.2 METODOLOGIAS ANALÍTICAS	27
6.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS MÉTODOS EM ANÁLISE	29
6.3.1 Equipamentos	29
6.3.2 Método Van Zoonen	29
6.3.3 Método Quechers	29
6.4 PRINCIPAL CONTRIBUIÇÃO DA PROPOSTA TECNOLÓGICA PARA O LABORATÓRIO CENTRAL DO RIO GRANDE DO SUL	29
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS	32
ANEXOS	34

1 APRESENTAÇÃO

Os agrotóxicos, desde o seu desenvolvimento, desempenham um papel importante no crescimento da agricultura moderna. A utilização destes compostos químicos gera benefícios, mas também é responsável pela contaminação do solo, água e alimentos (PRESTES *et al.*, 2009).

A legislação brasileira define agrotóxicos e afins como sendo 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 plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou 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, 2002).

Nos últimos 50 anos, laboratórios públicos e particulares vêm desenvolvendo métodos para a determinação de resíduos de agrotóxicos, principalmente em alimentos. No entanto, os métodos de análises utilizados estão longe do considerado ideal. Os métodos de análises precisam ser rápidos, sensíveis e com respostas inquestionáveis (VIDAL *et al.*, 2006).

A determinação de resíduos de agrotóxicos desempenha um papel importante para a estimativa da exposição humana e do meio ambiente a estes compostos, permitindo avaliar a conformidade da produção agrícola com as Boas Práticas Agrícolas, possibilitando decisões regulatórias comerciais visando garantir a segurança alimentar. Atualmente, ações governamentais e também do setor privado, estabelecem uma maior importância para a análise de resíduos de agrotóxicos, sendo que há uma pressão crescente para o aperfeiçoamento do desempenho analítico, exigindo aumento da eficiência e diminuição do custo e do tempo das análises.

Produtos agrícolas como frutas, vegetais e cereais são as matrizes mais analisadas em laboratórios de rotina, apresentando frequentemente resíduos de agrotóxicos de diversas classes. Assim, é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos multirresíduo de agrotóxicos para a determinação neste tipo de alimentos. A diferença das propriedades

químicas entre estes compostos e a diversidade de matrizes são algumas das adversidades a serem contornadas no desenvolvimento deste método, os quais frequentemente apresentam etapas laboriosas que demandam tempo, grande custo de material e geram grandes quantidades de resíduos tóxicos (PRESTES et al. 2009).

De acordo com Hercegová (citado por PRESTES et al., 2009) um método multirresíduo de preparo de amostra para a análise de agrotóxicos deve apresentar as seguintes propriedades: incluir o maior número de agrotóxicos possíveis, recuperações próximas a 100%, remover os possíveis compostos interferentes da amostra, boa precisão e robustez, baixo custo, rapidez, facilidade e segurança (utilizar pequenos volumes de solventes de baixa toxicidade).

Neste trabalho será feita uma comparação entre os métodos de análise multirresíduo utilizados no Brasil e os métodos de análise multirresíduo utilizados na União Europeia.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 HISTÓRIA DOS AGROTÓXICOS

Os historiadores atribuem ao tempo de Homero (1000 AC) as primeiras utilizações de inseticidas da história, porém foi Plínio (23-79 DC) na sua História Natural que registrou pela primeira vez a sua utilização. Mais tarde, passou-se a encontrar grande variedade de materiais usados com resultados questionáveis, como extrato de pimenta e tabaco, água com sabão, cal, vinagre (SANTOS, 2002).

Na história não há registros do uso de agrotóxicos em grandes proporções até 1840. Nessa época, a Irlanda, que utilizava a batata como produto básico de sua alimentação, importou grande quantidade desse produto do Peru. Na batata peruana existia o patógeno *Phytophthora infestans*. Esse patógeno destruiu os batatais irlandeses e impossibilitou novos plantios devido à infestação nos solos. Por causa disto, um milhão de pessoas morreu e outras tantas migraram para os Estados Unidos. Essa crise ocorrida na Irlanda despertou o interesse na pesquisa e, posteriormente, no uso dos agrotóxicos no continente europeu (FAVORETO, 2009). Anos mais tarde, por volta de 1865, acontece o primeiro grande marco na história dos agrotóxicos sintéticos com a descoberta do Kerosene e do Verde de Paris para combater um inseto, o escaravelho da batata (SANTOS, 2002).

Na Segunda Guerra Mundial foi introduzido o conceito de controle químico das pestes com o reconhecimento das propriedades inseticidas dos hidrocarbonetos clorados, dos quais o DDT [1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano] é o mais conhecido. O DDT, sintetizado pela primeira vez em 1874 pelo químico alemão Zeidler, permaneceu guardado durante 65 anos até as suas propriedades inseticidas serem descobertas em 1939. Atualmente é um agrotóxico proscrito devido aos seus devastadores efeitos ambientais. Por outro lado, alguns pesquisadores atribuem ao DDT um papel importante na prevenção da febre tifoide na Itália e pela erradicação da malária na Europa e na América do Norte. (SANTOS, 2002)

No esforço de produzir armas químicas poderosas durante a Segunda Guerra Mundial surgiram duas classes de inseticidas usados atualmente: os carbamatos e os organofosforados. Foi com a introdução maciça dos organofosforados e carbamatos que começaram a surgir os primeiros alarmes quanto à toxicidade destas duas classes de agrotóxicos. Por essa razão, os

esforços começaram a centrar-se no desenvolvimento de novos agrotóxicos menos agressivos para o homem e o meio ambiente (SANTOS, 2002).

Destaca-se a valiosa contribuição de Raquel Carson em sua obra *Primavera Silenciosa* (Silent Spring, 1962) ao detalhar os efeitos adversos da utilização dos agrotóxicos iniciando o debate acerca das implicações da atividade humana sobre o ambiente e o custo ambiental dessa contaminação para a sociedade humana (PLANETA ORGÂNICO, 2011).

2.2 USO DOS AGROTÓXICOS NA ATUALIDADE

O uso de agrotóxicos no Brasil e no mundo movimentam bilhões de dólares e qualquer estudo nessa área deve começar pelos elementos básicos como a classificação desses produtos.

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com quatro critérios que são: o alvo da ação, o grupo químico, a toxicidade e a periculosidade ambiental. Consoante o organismo alvo que se pretende atingir, os agrotóxicos costumam ser classificados em: inseticidas, herbicidas, fungicidas e acaricidas. Na Figura 1, foi elaborada uma representação esquemática da classificação dos agrotóxicos de acordo com o alvo de ação ao qual está destinado.

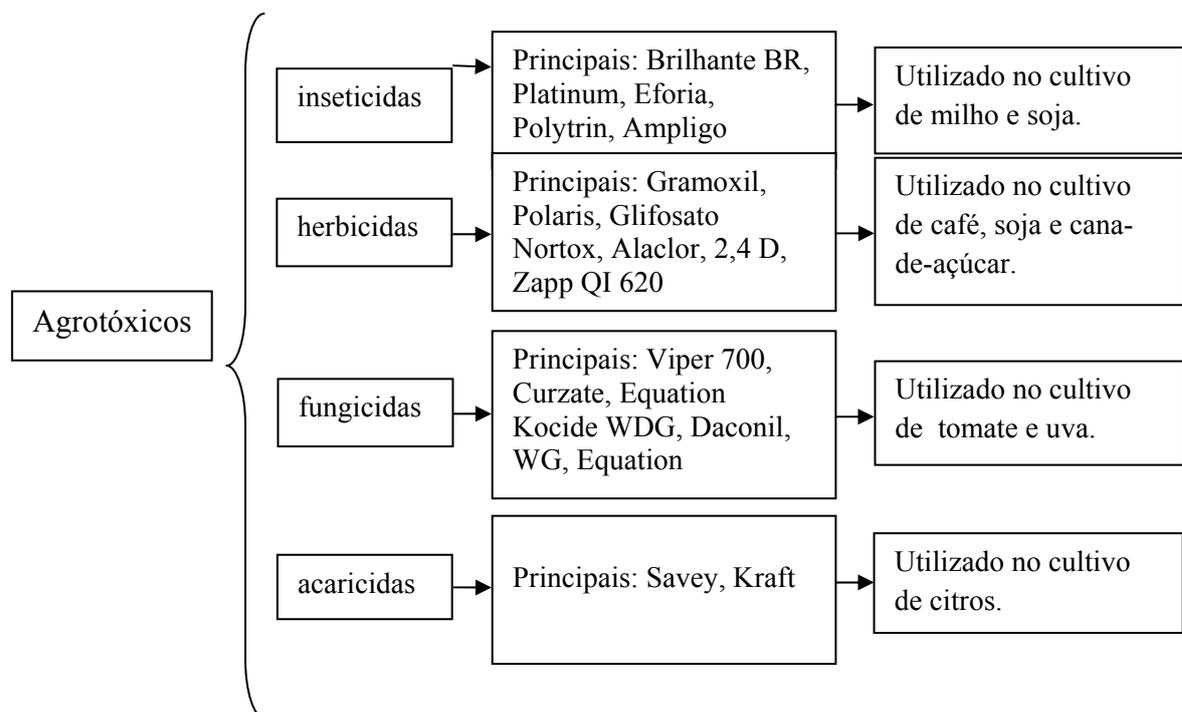


Figura 1 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com o alvo de ação.

Os inseticidas tornaram-se muito populares após a Segunda Guerra Mundial, mas não ocupam mais o primeiro lugar em vendas entre os agrotóxicos no Brasil.

Os inseticidas pertencem a quatro grupos químicos distintos segundo a ANVISA (1996):

- 1) *organofosforados* – representados pelos compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, tiofosfórico ou do ácido ditiofosfórico;
- 2) *carbamatos* – são derivados do ácido carbâmico;
- 3) *organoclorados* – compreendem os compostos à base de carbono, com radicais de cloro, os derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou do ciclodieno;
- 4) *piretroides* – compostos sintéticos com estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthemum (pyrethrum) cinenariaefolium*.

Os herbicidas são os agrotóxicos mais vendidos no Brasil e tornaram-se uma grande preocupação para os ambientalistas, pois são usados em grandes proporções em culturas como soja e arroz. Preocupa-se muito com os impactos ambientais que isso pode ocasionar.

Os herbicidas combatem plantas infestantes popularmente conhecidas como ervas daninhas (BARBOSA *et al*, 2004; ANVISA, 1996). Eles bloqueiam a germinação das sementes ou o estabelecimento das mudas. (MONQUERO *et al.*, 2011). São divididos em: paraquat, glifosato, pentaclorofenol, derivados do ácido fenoxiacético e dinitrofenóis.

Os fungicidas, segundo a AENDA (2011), ocupam a terceira colocação entre os agrotóxicos mais vendidos no Brasil. A sua utilização é maior nas regiões onde a temperatura é mais baixa.

Os fungicidas são compostos químicos empregados no controle de doenças de plantas causadas por fungos. Os fungicidas podem ser de contato, quando atingem os fungos na superfície da planta, ou sistêmicos, quando são absorvidos pelas raízes e pelas folhas, sendo posteriormente translocados pelo sistema condutor da planta via xilema ou floema. Translocação é o movimento do composto químico dentro do corpo da planta para tecidos distantes do local de composição. Os principais grupos químicos são: etileno-bis-ditiocarbonatos, trifetil estânico, captan, hexaclorobenzeno (ANVISA, 1996).

Os acaricidas, segundo a ANVISA (1996), destinam-se ao combate dos ácaros. Os principais grupos químicos são: difeniloxazolina e os sulfitos de alquila.

Através do grupo químico é possível separar os agrotóxicos dentro da classificação pelo alvo da ação e ainda ter uma ideia sobre os grupos funcionais utilizados nos compostos.

Na figura 2, pode-se observar uma representação esquemática da classificação dos agrotóxicos de acordo com o grupo químico (ANVISA, 1996; ANVISA, 2011).

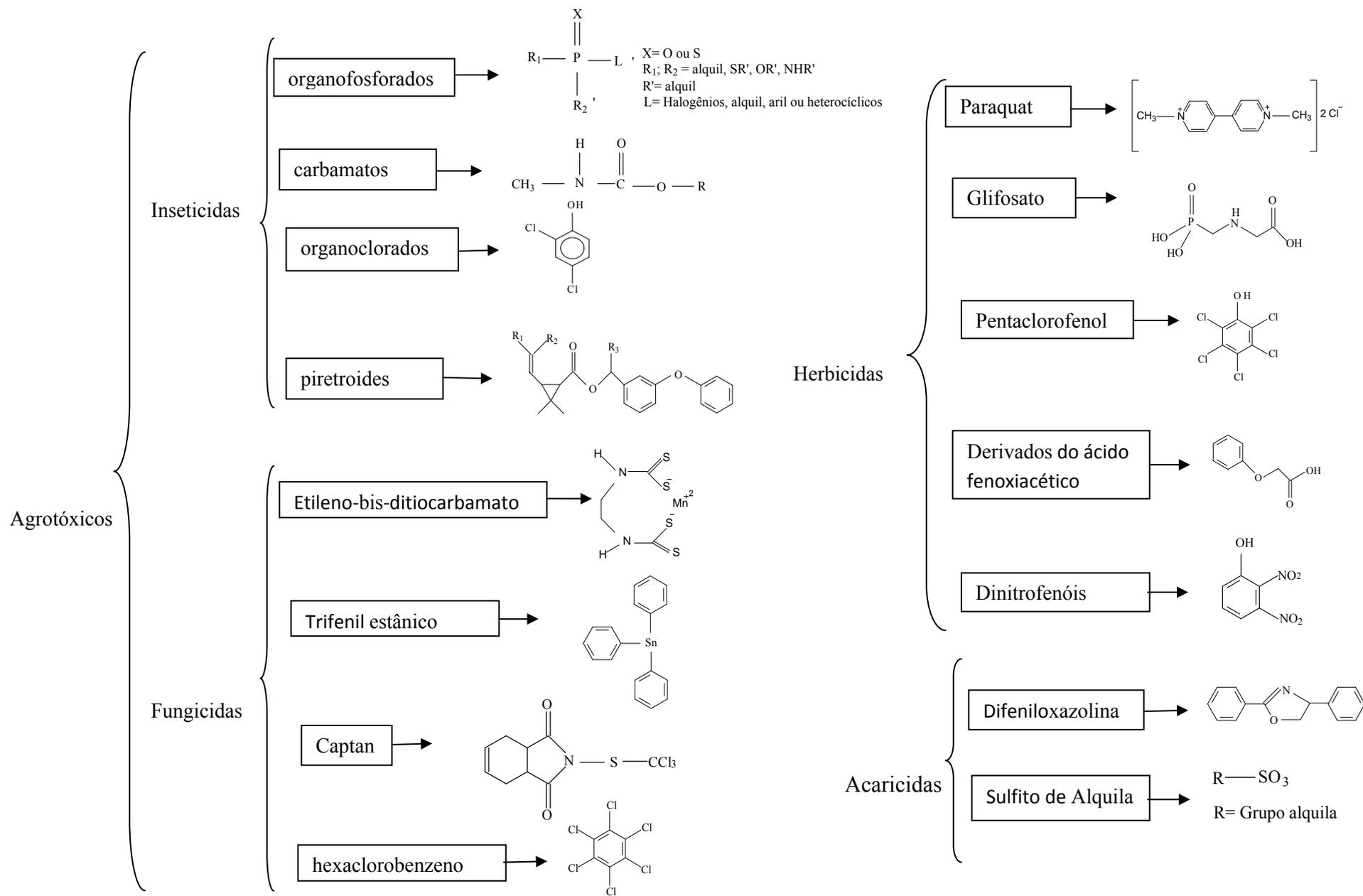


Figura 2 – Representação esquemática da classificação dos agrotóxicos de acordo com o grupo químico
 Fonte: Santos et al. (2007); ANVISA, (1996)

A toxicidade segundo o IBAMA (2011) é a capacidade inerente e potencial do agente tóxico de provocar efeitos nocivos em organismos vivos. O efeito tóxico é geralmente proporcional à concentração do agente tóxico no nível do sítio de ação (tecido alvo). Deste modo, os agrotóxicos que, formulados, provocarem corrosão, ulceração ou opacidade da córnea, irreversível dentro de sete dias após a aplicação nas conjuntivas dos animais testados, serão submetidos a estudo especial pelo Ministério da Saúde para concessão ou não de classificação toxicológica.

Para ajudar na identificação da toxicidade de cada agrotóxico, foi criada uma cor que é associada a cada classe toxicológica. Deste modo, os agrotóxicos que contém uma tarja vermelha na embalagem são aqueles classificados como extremamente tóxicos. Os que apresentam um tarja de cor amarela são classificados de muito tóxicos e assim sucessivamente conforme descrito na Tabela 3.

O grau de toxicidade é expresso através da DL 50 (Dose Letal 50%) ou dose letal média de uma substância. Esta corresponde à doses que provocam a morte de 50% dos animais de um lote utilizados no bioensaio. Os valores são calculados estatisticamente a partir de dados obtido experimentalmente. Com base nas DL 50 de várias substâncias é que são estabelecidas as classes toxicológicas de produtos químicos e farmacológicos. Em relação à toxicidade os agrotóxicos classificam-se conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Classe Toxicológica	Descrição	Faixa indicativa de cor
I	Extremamente tóxicos (DL ₅₀ < 40 mg/kg)	Vermelho vivo
II	Muito tóxicos (DL ₅₀ -40 a 400 mg/kg)	Amarelo intenso
III	Medianamente tóxicos (DL ₅₀ -400 a 4000 mg/kg)	Azul intenso
IV	Pouco tóxicos (DL ₅₀ > 4000 mg/kg)	Verde intenso

Fonte: Portaria nº 3, Ministério da Saúde de 16/01/92.

A Portaria 84/96 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA, 1996) baseia-se nos parâmetros de bioacumulação (processo em que os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas em seu organismo), toxicidade frente a diversos organismos, potencial mutagênico (possibilidade de induzir mutações às células), potencial

teratogênico (possibilidade de causar dano ao embrião ou feto durante a gestação), e, finalmente, quanto ao potencial carcinogênico (possibilidade de causar câncer). Todos estes parâmetros descritos anteriormente são utilizados para classificar os agrotóxicos quanto ao potencial de periculosidade ambiental. De acordo com esta classificação as substâncias podem formar parte da Classe I – quando o produto é altamente perigoso, Classe II – destinada aos produtos muito perigosos, Classe III – quando o produto é dito perigoso e, por último, Classe IV – destinada a produtos pouco perigosos (AENDA, 2011; IBAMA, 2011).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) até o ano de 2008 no Brasil havia o registro de 1174 agrotóxicos. O programa de reavaliação desses compostos químicos em operação desde 2001, realizado em parceria com a Fundação Osvaldo Cruz - Fiocruz proibiu cinco ingredientes ativos que entram na fabricação direta de 80 agrotóxicos e restringiu o uso de outros 27 ingredientes ativos usados em cerca de 210 agrotóxicos. Os cinco ingredientes ativos proibidos são : Benomil, Heptacloro Monocrotofós, Lindano, Pentaclorofenol (ROHLFS, 2010).

Em fevereiro de 2010, a ANVISA recomendou o banimento dos agrotóxicos metamidofós e triclorfôm e a restrição de uso para o fosmete, propondo a alteração de sua ingestão diária aceitável (IDA) de $0,01\text{mg kg}^{-1}$ para $0,005\text{ mg kg}^{-1}$ e sua classificação toxicológica passando para extremamente tóxico. Além disso, a sua aplicação na lavoura passou a ser feita somente por meio de trator (ANVISA, 2009).

Em levantamento encomendado pela Associação Nacional de Defesa Vegetal (ANDEF, 2011) o Brasil em 2008 foi o maior mercado do mundo em agrotóxicos e movimentou US\$ 7,1 bilhões. O consumo de agrotóxicos por hectare ainda é pequeno se comparado com outros países. Enquanto no Brasil gasta-se US\$ 87,83, na França esse valor é de US\$ 196,79 e no Japão US\$ 851,04. Conforme dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) o volume de vendas no Brasil em 2009 foi dividido em: 19% inseticidas, 59,2% herbicidas, 1,7% acaricidas, 12% fungicidas e 7,7% outros. Nesses 7,7 % aparecem subdivisões do mercado como raticidas, moluscicidas e nematocidas.

2.3 METODOLOGIAS COMUMENTE EMPREGADAS NA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS

Muitos fatores contribuíram para colocar em lugar de destaque o desenvolvimento e, conseqüentemente o emprego de metodologias analíticas para a determinação de agrotóxicos em amostras, tais como, frutas, verduras e legumes. Primeiramente pode-se destacar a ampla utilização dos mesmos nos mais variados cultivos e a associação de efeitos nocivos ao organismo humano tanto em ensaios de toxicidade aguda quanto crônica (AENDA, 2011; IBAMA, 2011).

Neste contexto, pode-se destacar que o primeiro método multirresíduo para extração de agrotóxicos foi desenvolvido por Mills *et al.* (citado por PRESTES *et al.*, 2009) na década de 1960, nos laboratórios do *U. S. Food and Drug Administration* (FDA). O método baseou-se em uma extração com acetonitrila (MeCN) sendo utilizado basicamente na determinação de compostos organoclorados apolares em amostras não-gordurosas. O método de Mills consiste na adição de água ao extrato, seguida de uma etapa subsequente de partição, promovida através da adição de solventes apolares (éter de petróleo ou hexano). Além da água, açúcares e sais também são removidos do extrato nesta etapa.

O desenvolvimento e aplicação de agrotóxicos com características mais polares, como por exemplo, organofosforados e organonitrogenados, demandou o desenvolvimento de novos métodos de extração multirresíduo que permitissem a determinação destes compostos. Em 1975, Luke e colaboradores (Luke, 1975) desenvolveram o denominado método de Luke, que consiste em uma etapa com extração de 100 g de amostra e acetona (200 mL), seguida de uma partição líquido-líquido com solventes apolares (éter de petróleo e diclorometano). Com o objetivo de obter maiores percentuais de recuperação para os compostos polares, foi adicionado (NaCl) na fase aquosa para favorecer a transferência destes para a fase orgânica.

Krijgsman *et al.* (citado por PRESTES *et al.*, 2009), com o intuito de melhorar os resultados obtidos com o método Luke, propuseram a extração de agrotóxicos utilizando acetato de etila com subsequente adição de sulfato de sódio, anidro, o que levou à maior rapidez, simplicidade, limpeza dos extratos e melhores valores de recuperação para os compostos polares, quando comparado ao método de Luke. Devido à imiscibilidade do sistema acetato de etila-água tornou desnecessária a adição de solventes apolares. Estas vantagens fizeram com que este método se tornasse oficial para extração multirresíduo de

agrotóxicos em vários países europeus. Uma das desvantagens do método é a quantidade de co-extrativos apolares tais como, lipídios e ceras, fazendo-se necessário uma etapa adicional de *clean-up* por cromatografia por permeação em gel (GPC), aumentando significativamente o tempo e o custo do preparo da amostra.

Na década de 1980, o *Food and Consumer - Product Safety Authority* da Holanda desenvolvam em seu laboratório o método de extração mini-Luke, o qual é a miniaturização do método de extração Luke original, retirando a etapa de particionamento com NaCl. O método consiste na extração de 15 g de frutas ou vegetais já processados, adicionando-se acetona (30 mL) seguida de agitação em homogeneizador por cerca de 30 s, sendo posteriormente adicionados éter de petróleo (30 mL) e diclometano (30 mL), agitando-se novamente por cerca de 30 s. A miniaturização deste método possibilitou a redução da quantidade de amostra, bem como de solventes utilizados, porém baixos valores de recuperação (<70%) foram obtidos para agrotóxicos polares, como metamidofós, ometoato, monocrotófos entre outros. Como um método de extração alternativo desenvolveu-se uma modificação do método de extração mini-Luke dos anos 90, onde foi adicionado sulfato de sódio anidro na etapa de extração levando, assim, a uma melhor extração dos agrotóxicos polares.

Durante os anos 90, devido às fortes pressões de ambientalistas e também a fatores relacionados com a saúde humana, ocorreu um grande desenvolvimento de métodos alternativos de extração baseados na redução do volume de solvente utilizado na etapa de extração (PRESTES *et al.*, 2009).

Em 2003 Anastassiades e colaboradores (Anastassiades, 2003), propôs um método que tinha por objetivo ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Esse método ficou conhecido como QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged e Safe), caracteriza-se por utilizar pouca quantidade de amostra e solvente na análise.

O método consiste na extração de 10 g de amostra, adicionando-se 10 mL de acetonitrila e agitando-se vigorosamente por 1 minuto. Posteriormente adiciona-se uma mistura de 4 g de sulfato de magnésio e 1 g de cloreto de sódio e agita-se novamente por 1 minuto. A seguir adiciona-se o padrão interno e depois agita-se por 30 s e centrifuga-se. Em seguida para 1 mL de extrato é adicionado 150 mg de sulfato de magnésio e 25 mg de sorvente. Após agita-se por 30 s e centrifuga-se novamente.

2.4 LEGISLAÇÃO EUROPEIA SOBRE O USO E IDENTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICOS

Na Comunidade Européia todos os alimentos destinados ao consumo humano ou animal devem estar de acordo com o Regulamento CE n° 396/2005 (PASTOR, 2009), o qual considera que o teor máximo de resíduo de agrotóxicos nos alimentos é de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$. Este limite geral é aplicável por defeito, ou seja, para todos os casos em que não tenham sido fixados Limites Máximos de Resíduos (LMR) específicos para um produto ou tipo de produto. Os LMR específicos são, em certos casos, superiores ao limite por defeito.

O Regulamento CE n° 396/2005 fixa o procedimento relativo aos pedidos de LMR. Estes devem ser apresentados às Autoridades Europeias para a Segurança dos Alimentos (EFSA).

Os pedidos são realizados geralmente por empresas produtoras de agrotóxicos que solicitam LMR mais elevados que os estipulados pela legislação vigente.

A avaliação dos riscos é da competência da EFSA, que se pronuncia a cada novo LMR ou a cada modificação ou supressão considerada. A EFSA emite um parecer que inclui o limite de detecção previsto para a combinação agrotóxico/produto, bem como uma avaliação dos riscos no caso de ser ultrapassada a dose diária admissível. Levando em consideração o parecer da EFSA, a comissão que representa o parlamento europeu adota um regulamento que estabelece um novo LMR ou que modifica ou suprime um LMR existente.

O controle dos LMR é realizado com base em programas plurianuais comunitários e também anuais, os quais são reavaliados todos os anos. Os Estados-Membros efetuam controle dos resíduos de agrotóxicos para verificar o cumprimento dos LMR. Estes controles consistem, normalmente, na coleta de amostras com a posterior análise e em identificação dos agrotóxicos presentes, bem como a determinação dos níveis de agrotóxicos presentes em ditos alimentos. Na União Europeia além dos métodos multirresíduos também são utilizados métodos singulares para o controle dos resíduos.

Diferente dos métodos multirresíduos em que vários grupos de agrotóxicos são detectados, os métodos singulares detectam apenas um grupo específico de agrotóxicos. (PASTOR, 2009; UNIÃO EUROPEIA, 2011).

Pode-se utilizar um método singular para a pesquisa apenas de organofosforados ou apenas de piretroides por exemplo.

Os agrotóxicos encontrados com maior frequência nos programas de monitoramento da União Europeia são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Agrotóxicos encontrados com maior frequência nos programas de monitoramento da União Europeia

Frutas e Vegetais	Cereais
Método multirresíduo: Imazalil, Thiabendazole, Procimidone, Benomil group, Chlorpyrifos, Iprodione, Cyprodinil, Chlopyrifos-methyl, Imidacloprid, Maneb group.	Método multirresíduo: Pirimiphos-methyl, Chorpyrifos-methyl, Deltametrin, Malation, Dichlorvos, Chlormequat, piperonyl-butoxide, Chlorpyrifos, Permethrin
Método singular : Maneb group, Chlormequat, Bromide, Ortho-phenylphenol, Propamocarb, Benomil group, Thiabendazole, 2,4-D, Maleic hidrazide, Diquat	Método singular: Chlormequat, Hidrogen phosphide, Mepiquat, Glyphosate, Bromide Benomyl group, Spiroxamine, Maneb group, Trinexapac-ethyl, Phosphine

Fonte: Commission of the European Communities, Commission Staff Working Document (2006, p. 14).

Devido à necessidade constante de ampliar e desenvolver metodologias mais sensíveis, em 2003 surgiu o método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged e Safe), o qual foi desenvolvido por Anastassiades et al. (citado por PRESTES, 2009) e que, como o próprio nome revela, tem como vantagens ser rápido (Quick), fácil (Easy), econômico (Cheap), efetivo (Effective), robusto (Rugged) e seguro (Safe). Esta metodologia explora as possibilidades oferecidas pela instrumentação moderna analítica e atualmente está sendo oficializado pelos órgãos de fiscalização da Comunidade Europeia.

2.5 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE O USO E IDENTIFICAÇÃO DE AGROTÓXICOS

No Brasil, os LMR são estipulados por cultura pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. O PARA foi iniciado em 2001 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) com o objetivo de avaliar continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos *in natura* que chegam à mesa do consumidor, fortalecendo a capacidade do Governo em atender a segurança alimentar, evitando assim possíveis agravos à saúde da população.

A ANVISA coordena o Programa em conjunto com as Coordenações de Vigilância Sanitária dos 25 estados participantes e o Distrito Federal, que realizam os procedimentos de coleta dos alimentos nos supermercados para posterior envio aos laboratórios.

Em 2008 foram monitoradas 17 culturas (abacaxi, alface, arroz, banana, batata, cenoura, feijão, laranja, maçã, mamão, manga, morango, pimentão, repolho, tomate e uva) pelo Programa com base nos dados fornecidos pela cesta básica do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), utilizada para cálculo da Ingesta Diária Aceitável (IDA), nos sistemas de cultivo e de manejo de pragas das diferentes culturas, além da disponibilidade destes alimentos no comércio dos diferentes estados. A Tabela 3 apresenta o total de amostras analisadas, o total de amostras insatisfatórias, o ingrediente ativo encontrado nas amostras insatisfatórias e os agrotóxicos utilizados que não estão autorizados para o uso pelo governo naquela determinada cultura. Todos esses dados foram obtidos pelo programa PARA no monitoramento das culturas selecionadas e comprovam a necessidade de fiscalização e controle na utilização de agrotóxicos (ANVISA, 2008).

Tabela 3 – Culturas analisadas pelo PARA em 2008

Cultura	Total de amostras analisadas	Amostras insatisfatórias N°	Amostras insatisfatórias %	Ingrediente ativo nas amostras insatisfatórias
Abacaxi	95	9	9,47	NA: Acefato, Cipermetrina, Ditiocarbamato e Ometoato
Alface	101	20	19,80	NA: Acefato, Carbaril, Carbendazim, Clorpirifós, Deltmetrina, Dimetoato, Fempropatrina, Metamidofós, Metomil, Tebuconazol
Arroz	136	6	4,41	NA: Ciproconazol, Fluriafol, etamidofós, Miclobutanil
Banana	97	1	1,03	NA: Fenarimol
Batata	100	2	2,00	NA: Endossulfam > LMR : Acefato
Cebola	103	3	2,91	NA: Acefato
Cenoura	102	31	30,39	NA: Acefato, Clorpirifós, Dimetoato, Metamidofós, Profenofós
Feijão	137	4	2,92	NA: Ciproconazol, Diurom, > LMR :Metamidofós
Laranja	101	15	14,85	NA: Cipermetrina, Endossulfam, Esfenvalerato, Parationa-metilica Procloras,Profenofós > LMR : Triazofós
Maçã	102	4	3,92	NA: Diclorvós, Triazofós, > LMR : Metidationa
Mamão	104	18	17,31	NA: Acefato, Acetamiprido, Ciflutrina, Dimetoato, Endossulfam, Epoxiconazol, Metamidofós, Metidationa > LMR : Carbendazim, Clorotalonil, Famoxadona, Trifloxistrobina
Manga	101	1	0,99	NA: Metidationa
Morango	86	31	36,05	NA: Acefato, Captana, Clorfenapir, Clorotalonil, Clorpirifós, Deltametrina, Endossulfam, Folpete, Metamidofós, Procloraz, Tetradifona > LMR: Ditiocarbamatos, Fempropatrina, Tebuconazol
Pimentão	101	65	64,36	NA: Bifentrina, Bromopropilato, Carbendazim, Cipermetrina, Clorpirifós, Dicofol, Endossulfam, Esfenvalerato, Fempropatrina, Lambdacialotrina, Metamidofós, Permitrina, Procimidona, Procloraz, Profenofós, Tebuconazol, Triazofós > LMR: Acefato, Clorotalonil, Deltametrina, Difenconazol
Repolho	102	9	8,82	NA: Carbendazim, Epoxiconazol, Fentoato, Metamidofós, Procimidona, Tebuconazol
Tomate	104	19	18,27	NA: Aldicarbe, Aletrina, Ciproconazol, Clorpirifós-metilico, Folpete, Metamidafós > LMR: Fentoato, Permetrina
Uva	101	33	32,67	NA: Acefato, Cipermetrina, Clorfenapir, Clorpirifós, Deltametrina, Dimetoato, Endossulfam, Fempropatrina, Metamidofós, Tetradifona > LMR: Bifentrina

*NA: Não Autorizado

Fonte: ANVISA - Relatório do PARA (2008, p. 5).

Em 2009 foram incluídas pelo PARA as culturas de (beterraba, couve e pepino). A Tabela 4 mostra os resultados obtidos comparando-se os estados da federação. Esses resultados indicam a quantidade de amostras que foram recolhidas em cada estado para a análise, o número de amostras insatisfatórias e o correspondente percentual das amostras insatisfatórias.

Tabela 4 – Número de amostras analisadas pelo PARA em 2009 nos estados brasileiros

UF Coleta	Analisadas	Insatisfatório	% Insatisfatórios
AC	126	40	32%
AM	116	30	26%
AP	105	29	28%
BA	127	41	32%
CE	125	40	33%
DF	134	33	25%
ES	137	40	29%
GO	132	39	30%
MA	135	35	26%
MG	134	39	29%
MS	126	33	26%
MT	95	25	26%
PA	126	40	32%
PB	119	35	29%
PE	127	38	30%
PI	119	40	34%
PR	140	48	34%
RJ	133	40	30%
RN	139	33	24%
RO	132	37	28%
RR	74	22	30%
RS	137	37	27%
SC	136	45	33%
SE	125	39	31%
TO	131	29	22%
Geral	3130	907	29%

Fonte: ANVISA - Relatório do PARA (2009, p. 5).

Atualmente, pode-se destacar a utilização do método Van Zoonen, o qual foi desenvolvido em 1996, conforme *Ministry of Public Health, Welfare and Sport, The Netherlands*.

O método Van Zoonen original, parte de 15 g de amostra seguida da adição de 15 mL de acetona, 3,75 g de sulfato de sódio e agitação mecânica. Após é adicionado 15 mL de diclorometano e 15 mL de éter de petróleo, seguido de agitação mecânica e centrifugação. Do extrato resultante da centrifugação são retiradas duas amostras, uma é preparada com hexano para a pesquisa de organoclorados e piretroides e a outra é preparada com uma mistura de isoocetano : tolueno (9:1) para a pesquisa de organofosforados (*Ministry of Public Health, Welfare and Sport, The Netherlands, 1996*).

Esse método está sendo utilizado pelo Laboratório Central do Estado do Rio Grande do Sul (Lacen-RS) nas análises multirresíduo de agrotóxicos de amostras de hortigranjeiros. Através desse método são analisadas as amostras coletadas nos supermercados das capitais brasileiras com periodicidade mensal. Após a análise os resultados são lançados diretamente no sistema de informação da ANVISA.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral de avaliar a viabilidade de utilizar o método *Quechers* no LACEN-RS. Essa avaliação considerou a rapidez no preparo das amostras bem como o consumo dos solventes e reagentes utilizados pelo método *Quechers*.

Este estudo contou com a realização dos objetivos específicos descritos a seguir:

- Realização de levantamento bibliográfico da legislação vigente a ser cumprida no Brasil e na União Europeia para a determinação de agrotóxicos em amostras de frutas, verduras e legumes;
- Avaliação de parâmetros analíticos como limite de detecção, recuperação e influência do efeito de matriz nos métodos de identificação de agrotóxicos em amostras reais.

4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Este trabalho apresenta como proposta tecnológica avaliar a potencialidade do uso do método *Quechers* na análise multirresíduo de agrotóxicos em hortigranjeiros em substituição ao método Van Zoonen utilizado por órgãos oficiais de controle no Brasil para identificação e quantificação de agrotóxicos em amostras reais.

Convém salientar que o método *Quechers* explora as possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna e durante o seu desenvolvimento, grande ênfase foi dada para a obtenção de um procedimento dinâmico, que pudesse ser aplicado em qualquer laboratório, devido ao simplificado número de etapas (PRESTES *et al.*, 2009). É interessante considerar o fato de que nos últimos anos houve um desenvolvimento de agrotóxicos polares, que em geral apresentam menor persistência e toxicidade quando comparados com os compostos apolares e que a maioria destes novos compostos não apresentam uma boa resposta quando analisados por cromatografia a gás (GC) (PRESTES *et al.*, 2009). De acordo com esses dados verifica-se que existe uma necessidade cada vez maior de atualização de metodologias nos laboratórios de análises de agrotóxicos e o método *Quechers* surge como uma excelente alternativa.

A metodologia do *Quechers* representada, segue o trabalho descrito por Zanela *et al.* (citado por PRESTES *et al.*, 2009), Andrade *et al.* (2011) e Borges *et al.* (2009).

O método Van Zoonen é usado pelo Lacen-RS desde 2002 e desde a sua implantação sempre foi empregado nas análises baseadas na cromatografia a gás (GC). Nos dias de hoje, a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é usada com frequência para a determinação multirresíduo de agrotóxicos em alimentos (ANVISA, 2009).

Os dados relativos ao método Van Zoonen foram obtidos a partir da literatura *Ministry of Public Health, Welfare and Sport, The Netherlands*, fornecida pelo Lacen-RS.

O Lacen-RS, bem como todos os laboratórios oficiais que analisam hortigranjeiros em suas rotinas encontram, frequentemente, resíduos de agrotóxicos de diversos grupos químicos em suas análises.

A presente proposta tem como finalidade fornecer informações que possam contribuir para aperfeiçoar e auxiliar nas análises realizadas pelo Lacen-RS.

5 METODOLOGIA

Neste trabalho realizou-se uma comparação entre os métodos Van Zoonen, utilizado atualmente no Lacen-RS, com o método *Quechers* utilizado pelos laboratórios de referência da União Europeia. A comparação entre estas metodologias levou em consideração a quantidade de solvente extrator empregado, o tempo gasto para a preparação de amostras, parâmetros analíticos como limites de detecção e recuperação alcançados pelo método de trabalho. Também foram levados em consideração os valores estipulados pela legislação vigente e o quanto o método está adaptado para atender a tais exigências. O estudo também envolveu questões como aplicabilidade e perspectivas de cada método.

O método *Quechers* utiliza: 10 g de amostra. O solvente de extração empregado é a acetonitrila e a relação entre o solvente e a amostra é de 1 g por 1 mL. A agitação é manual ou com o auxílio do vortex. São adicionados 1 g de cloreto de sódio (NaCl) e 4 g de sulfato de magnésio (MgSO₄). Agita-se vigorosamente por 1 min. A seguir adiciona-se um padrão interno de trifenilfosfato. Agita-se por 30 s e centrifuga-se. A etapa de *clean-up* é feita através da extração em fase sólida dispersiva (*Dispersive Solid Phase Extraction, D-SPE*), onde 1 mL do extrato é colocado em contato com uma mistura contendo 25 mg do sorvente amina-secundária (primary secondary amine, PSA) e 150 mg de MgSO₄. Novamente agita-se por 30 s e centrifuga-se. Após é realizada a análise cromatográfica.

O sorvente PSA tem um elevado efeito quelante devido à presença dos grupos amino primário e secundário. Como resultado, ocorre a retenção de ácidos graxos livres e de outros compostos polares presentes na matriz (PRESTES *et al*, 2009).

A Figura 4 apresenta um fluxograma do método *Quechers*.

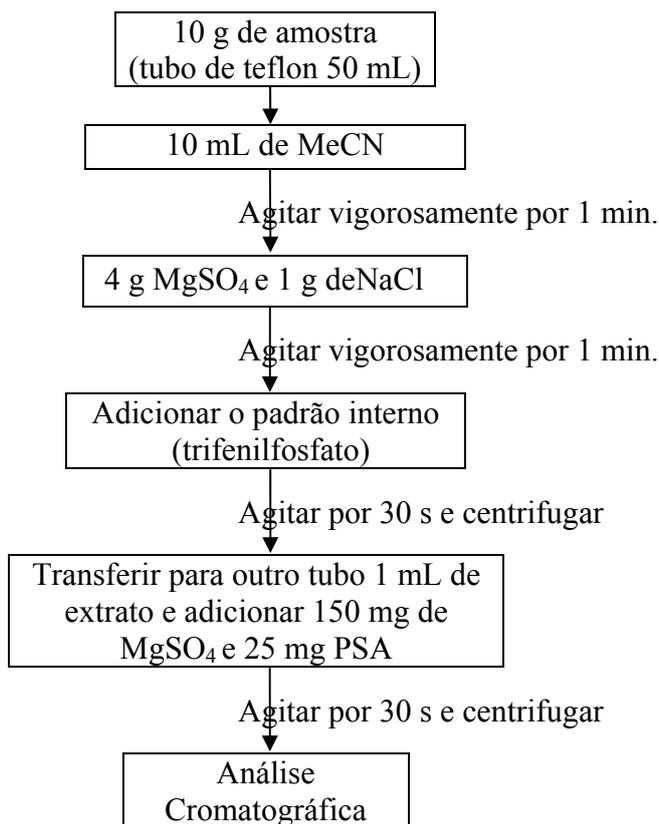


Figura 4 – Fluxograma representativo do método *Quechers* original
 Fonte: Zanela *et al.* (citado por PRESTES *et al.*, 2009).

O procedimento do método Van Zoonen utiliza 15 g de amostra que é pesada em béquer. A seguir a amostra é transferida com espátula para o copo de aço inox do homogeneizador mixer. Lava-se o copo de béquer de 250 mL com a acetona p.a. e a quantidade é de 30 mL medido em proveta graduada de 50 mL. Após, transfere-se para o copo de aço inox com a amostra e adiciona-se 3,75 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) p.a. pesado em balança analítica em béquer de 100 mL (seco em mufla a 600 °C por 4 horas e armazenado em dessecador) e, após agitação mecânica durante 1 minuto, mede-se em proveta 30 mL de diclorometano p.a e 30 mL de éter de petróleo p.a. Transfere-se aos poucos para o béquer que foi pesado a amostra com a intenção de lavar bem o mesmo para arrastar toda a amostra para o copo de aço inox. Realiza-se dito procedimento até alcançar a transferência total dos 60 mL de solventes empregados. Novamente é feita uma agitação mecânica durante 5 minutos. Após essa etapa, todo o conteúdo (amostra e solventes) é transferido para o frasco (adaptado para o uso na centrífuga) de 150 mL com tampa (coloca-se papel alumínio antes da tampa para que o extrato não entre em contato com a tampa de plástico) e centrifuga-se a 3000 rpm por 5 minutos. Depois de centrifugado, transfere-se com pipeta de Pasteur para um tubo de ensaio com tampa. A seguir, 0,2 mL do extrato é concentrado em fluxo de gás nitrogênio até a secura e ressuspendido com 1 mL de hexano p.a. e analisado para pesquisa de organoclorados e

piretroides. Do mesmo extrato é retirado 5 mL e concentra-se em banho-maria a 50 °C com fluxo de gás nitrogênio até quase a secura. Após este é ressuspensionado em 1 mL de uma mistura de isooctano : tolueno (9:1) e analisado no equipamento de cromatografia gasosa para pesquisa de organofosforados (MINISTRY OF PUBLIC HEALTH, WELFARE AND SPORT, 1996). Na figura 5 é apresentado um fluxograma do método Van Zoonen.

Atualmente no Lacen-RS utiliza-se o método Van Zoonen adaptado. As adaptações realizadas consistiram em reduzir o tamanho da amostra de 15 g para 7,5 g. Obedecendo-se a proporção, reduziu-se pela metade também os solventes utilizados, perfazendo um total de 15 mL de acetona p.a, 15 mL de diclorometano p.a, e 15 mL de éter de petróleo p.a.

Comparando-se os procedimentos verifica-se que o método *Quechers* apresenta um processo de limpeza (*clean-up*), utiliza um volume pequeno de solvente e usa um padrão interno. O método Van Zoonen não utiliza procedimento de limpeza (*clean-up*), utiliza um volume bem maior de solventes e não usa padrão interno.

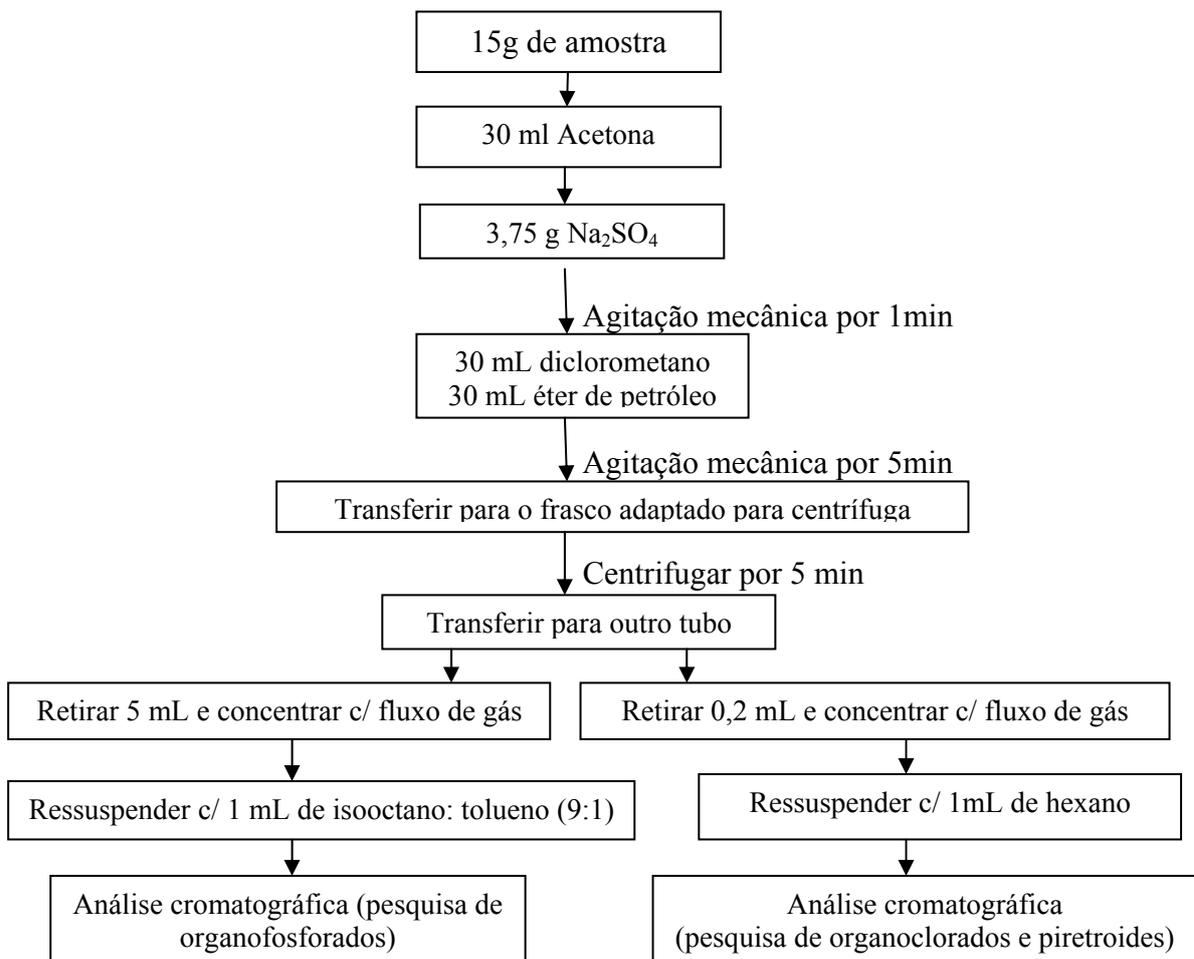


Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizada para a preparação de amostras

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ASPECTOS LEGAIS ENVOLVIDOS NA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS

Qualquer método de análise de órgãos oficiais de controle deve, em primeiro lugar, ter condições de cumprir a legislação vigente. No caso da Europa o método de análise deve atender ao Regulamento CE nº 396/2005 da Comunidade Europeia que fixa os LMR em 0,01 mg kg⁻¹ para todas as culturas. No Brasil, por sua vez, o método de análise deve estar em condições de cumprir as determinações do PARA, o qual fixa os limites do ingrediente ativo para cada cultura. A Tabela 5 mostra as culturas analisadas e os LMR do Brasil e da Europa.

Tabela 5 – Culturas analisadas e os LMR

País/Comunidade	Culturas Analisadas	LMR
UE	Conforme o estipulado pela União Europeia	0,01 mgkg ⁻¹
Brasil	Conforme o PARA	Varia de acordo com a cultura e agrotóxico utilizado

No Brasil, a versão atualizada do PARA 2011 lista 236 ingredientes ativos que são analisados pelos laboratórios e fixa os LMR para as análises realizadas. Essa listagem encontra-se no anexo desse trabalho. A Tabela 6 mostra exemplos de ingrediente ativo, a cultura, o respectivo LMR e, se for o caso, a informação de que o ingrediente ativo não é autorizado (NA).

Tabela 6 – Ingrediente Ativo com algumas culturas e o LMR

Ingrediente Ativo	Ias/Culturas/LMR (mgkg ⁻¹)				
	Batata	Feijão	Laranja	Morango	Tomate
Bifentrina	0,03	0,5	0,07	NA	0,02
Carbofurano	0,5	0,1	0,05	NA	0,1
Cipermetrina	0,05	0,05	0,1	NA	0,1
Malation	NA	8	4	1	3

NA: Não Autorizado

6.2 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Comparando-se os procedimentos verifica-se que o método *Quechers* apresenta um processo de limpeza (*clean-up*), utiliza um volume pequeno de solvente e usa um padrão interno. O método Van Zoonen não utiliza procedimento de limpeza (*clean-up*), utiliza um volume bem maior de solventes e não usa padrão interno.

O método Van Zoonen apresenta interferência de matriz, principalmente nas análises de uva e abacaxi.

Comparam-se os dados da literatura do método Van Zoonen original com os dados da literatura do método *Quechers* que é utilizado pela Comunidade Europeia. Também se comparou os limites do método Van Zoonen original e dos limites fixados pelo PARA (ANVISA, 2009; MINISTRY OF PUBLIC HEALTH, WELFARE AND SPORT, 1996).

Conforme a Resolução 899/03 da ANVISA, recuperação é a eficiência de extração de um método, expressa como a porcentagem da quantidade conhecida de um analito, obtida da comparação dos resultados analíticos de amostras branco, acrescidas de padrão e submetidas ao processo de extração, com os resultados analíticos de soluções padrão na matriz (ANVISA, 2003).

Utilizando a técnica de GC os resultados de recuperação conforme o estudo feito pelo *Ministry of Public Health, Welfare and Sport, The Netherlands* para o método Van Zoonen original são apresentados na Tabela 7. Esses valores são comparados aos dados do trabalho de Andrade *et al.* (2011) que também utiliza a técnica de GC, mas como metodologia usa o método *Quechers*.

Tabela 7 – Comparação entre os valores de recuperação entre os métodos Van Zoonen e Quechers

Método	Tipo de Composto	Recuperação (%)
Van Zoonen	organofosforado	65-105
Quechers	organofosforado	62-103

Na Tabela 8 podemos observar outra comparação entre os métodos, utilizando dados do estudo feito pelo *Ministry of Public Health, Welfare and Sport, The Netherlands* (1996) para o método Van Zoonen original e o trabalho feito por Borges *et al.* (2009) também utilizando GC.

Tabela 8 – Outra comparação entre os valores de recuperação entre os métodos Van Zoonen e Quechers

Método	Tipo de Composto	Recuperação (%)
Van Zoonen	organofosforado	65-105
Quechers	organofosforado	67-118

Conforme a Resolução 899/03 da ANVISA (2003), limite de detecção é a menor concentração de um analito que o procedimento bioanalítico consegue diferenciar confiavelmente do ruído de fundo e Limite de Quantificação é a menor quantidade de um analito numa amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão aceitáveis.

De acordo com os LMR fixados pelo PARA em 2011 e exemplificados pelos piretroides Bifentrina e Cipermetrina na Tabela 9, verifica-se que os métodos de análise deverão estar em constante evolução. Com isso observa-se que existe uma necessidade cada vez maior de aumentar-se a sensibilidade das técnicas empregadas para o controle de resíduos de agrotóxicos. Na Tabela 9 são apresentados valores para limite de detecção de piretroides pelo método Van Zoonen em comparação com os valores fixados pelo PARA na cultura do tomate para três piretroides distintos.

Tabela 9 – Limite de detecção em piretroides para o método Van Zoonen e LMR do PARA na cultura do tomate em três piretroides diferentes.

Método /PARA	Tipo de Composto	Limite de Detecção (mgkg ⁻¹)
Van Zoonen	Piretroides	0,01-0,3
PARA	Bifentrina	0,02
PARA	Ciflutrina	0,02
PARA	Deltametrina	0,03

O método Van Zoonen apresenta a opção de trabalhar-se com cromatografia líquida de alta eficiência – *high performance liquid chromatography* (HPLC), porém recomenda o uso de submétodos específicos para cada grupo de agrotóxicos. Isso acarreta maior tempo para a preparação das amostras e conseqüentemente o tempo de análise será maior.

O método *Quechers* foi desenvolvido para explorar a moderna instrumentação analítica e apresenta bons resultados em HPLC. Utilizando-se essa técnica é possível obter valores para limite de detecção na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Na comparação entre os dois métodos de análise, verifica-se que o método *Quechers* aproveita as vantagens da técnica de HPLC e não necessita de submétodos. Na comparação

entre o método Van Zoonen original com o método *Quechers*, observa-se que o método utilizado pela União Europeia, pelo fato de poder contar com a análise cromatográfica em HPLC, apresenta melhores resultados para limite de detecção. A tabela 10 apresenta os valores do trabalho de Galera *et al.* (2008) para limite de detecção utilizando o método *Quechers* com cromatografia líquida (LC) e compara com os valores do método Van Zoonen em GC.

Tabela 10 – Limite de detecção do método Van Zoonen em GC em comparação ao método *Quechers* utilizando LC.

Método	Tipo de Composto	Limite de Detecção
Van Zoonen	Piretroides	0,01-0,3 mgkg ⁻¹
<i>Quechers</i>	Diflubenzurona	0,05 -0,26 µgkg ⁻¹

De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que o método *Quechers* apresenta melhores resultados com precisão e exatidão aceitáveis.

6.3 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS MÉTODOS EM ANÁLISE

6.3.1 Equipamentos

Neste tópico serão comparados os gastos com os equipamentos e os principais reagentes utilizados com o método Van Zoonen e com o método *Quechers*, para que se possa saber o valor a ser gasto com cada tipo de método e qual dos métodos será mais vantajoso, uma vez que o fator financeiro é muito importante.

6.3.2 Método Van Zoonen

O método Van Zoonen utiliza a cromatografia a gás para as análises e o custo do equipamento é orçado em R\$ 400.000,00. Na preparação da amostra são usados vários reagentes e o preço médio do litro, conforme os fornecedores, é de R\$ 16,46 para a acetona p.a, R\$ 20,36 para o diclorometano p.a, R\$ 38,09 para o éter de petróleo p.a, R\$ 19,94 para o tolueno p.a, R\$ 17,79 para o hexano p.a, R\$ 83,07 para o isoctano p.a.. O quilo do sulfato de sódio anidro é vendido ao preço de R\$ 15,53.

Deste modo, considerando a quantidade de reagentes consumida na preparação de uma amostra, o método Van Zoonen gastará aproximadamente R\$ 1,26 em reagentes. Na análise cromatográfica completa devem ser considerados os custos de manutenção do equipamento. Neste caso, eles são estimados entre R\$ 40.000,00 a R\$ 80.000,00 anuais.

6.3.3 Método Quechers

O método *Quechers* utiliza a técnica de HPLC. Esse tipo de equipamento tem o seu custo orçado em R\$ 1.200.000,00. Na preparação da amostra, alguns reagentes são específicos para HPLC o que faz com que o preço dos mesmos seja mais elevado. Conforme os fornecedores, o preço médio do litro de acetonitrila é de R\$ 492,46. O quilo do sulfato de magnésio é de R\$ 15,40 e do cloreto de sódio é de R\$ 10,16.

Desta maneira, conforme os reagentes consumidos para a preparação de uma amostra, o método *Quechers* gastará R\$ 4,99 em reagentes. Para o sorvente e o padrão interno não foi possível estabelecer um preço médio. Na análise cromatográfica completa, os custos de manutenção do equipamento durante o ano para o método *Quechers* são estimados entre R\$ 120.000,00 a R\$ 240.000,00.

6.4 PRINCIPAL CONTRIBUIÇÃO DA PROPOSTA TECNOLÓGICA PARA O LABORATÓRIO CENTRAL DO RIO GRANDE DO SUL

A principal contribuição da proposta tecnológica consiste em proporcionar ao laboratório uma melhoria dos parâmetros analíticos nas suas análises.

Dentre esses parâmetros podemos citar: o limite de detecção, a recuperação e a influência do efeito da matriz. Além disso, o aprimoramento desses parâmetros equipara o Lacen-RS com os principais laboratórios de análise de agrotóxicos em hortigranjeiros da União Europeia que já utilizam a moderna metodologia *Quechers*.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta desse estudo teve como principal meta avaliar a potencialidade do método *Quechers* utilizado na União Europeia e compará-lo com o método Van Zoonen, o qual é utilizado por órgãos oficiais do Brasil. A comparação também avaliou os métodos frente à legislação que eles devem atender.

O método Van Zoonen original atende ao estipulado pelo PARA, mas está no limite de suas potencialidades. O limite de detecção atende ao exigido por lei, embora a sensibilidade do método não ofereça margem de segurança.

O método *Quechers* pode ser utilizado para GC e LC e pelo fato de aproveitar os recursos de HPLC, consegue um limite de detecção na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$. Apesar de poder ser utilizado para as duas técnicas, ele tem um desempenho melhor quando é usado em LC. Desta maneira, o método atende ao estipulado por lei com ampla margem de segurança. Em relação ao método Van Zoonen, o método *Quechers* oferece um tempo de análise menor. O ganho de tempo é calculado em 60 minutos. No método *Quechers* existe uma grande redução de solvente extrator na comparação com o método Van Zoonen.

No entanto, convém salientar que para os agrotóxicos apolares a técnica de GC é a mais empregada e o método Van Zoonen apresenta resultados satisfatórios. Para os casos de agrotóxicos polares, onde existe a necessidade de uma análise mediante LC, o método *Quechers* aparece como uma boa opção.

De uma maneira geral, o método *Quechers* apresenta vantagens sobre o método Van Zoonen, principalmente em relação à sua ampla aplicabilidade. Por outro lado, pode-se destacar como principal desvantagem do método *Quechers* o elevado custo dos equipamentos empregados e o treinamento dos analistas.

Cabe salientar que caso o laboratório de análises disponha de recursos para a aquisição de um HPLC e conte com recursos humanos com formação adequada, o método *Quechers* apresenta ótimos resultados, conforme descrito pela literatura pesquisada.

REFERÊNCIAS

AENDA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS DEFENSIVOS GENÉRICOS. Disponível em: <<http://www.aenda.org.br>>. Acesso em: 13 out. 2011.

ANDEF – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL. Disponível em: <<http://www.andef.com.br>>. Acesso em: 03 nov. 2011.

ANDRADE, G.C.R.M, et al. Determination of pesticide residues in tomato using dispersive solid phase extraction gas chromatography/ion trap mass spectrometry. I.Braz. Chem. Soc., 22, 9, 1701-1708, 2011.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**, Brasília, p. 16-18, 1996.

_____. **Relatório do PARA** (2008). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 15 out. 2011.

_____. **Relatório do PARA** (2009). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 15 out. 2011.

_____. **Resolução n. 899**, de 29 de maio de 2003, Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos" anexo. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 18 out. 2011.

BARBOSA, L. *et al.* Síntese de novos herbicidas derivados do 1, 2 α , 4 α , 5-tetrametil-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ona. **Química Nova**, v.27, n. 2, 241-246, 2004.

BORGES, Javier Hernández *et al.* Analysis of pesticide residues in bananas harvested in the Canary Islands (Spain). **Food Chemistry**, p. 313-319, 2009..

BRASIL. **Decreto n° 4074**, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei n° 7802 de 11 de julho de 1989. Disponível em: <www.agricultura.gov.br/sislegis-consulta>. Acesso em: 15 set. 2011.

_____. Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Portaria Normativa n° 84**, de 15 de outubro de 1996. Disponível em: <http://www.fiscolex.com.br/doc_9716_portaria_normativa_n_84_de_15_de_outubro_de_1996.aspx>. Acesso em: 15 dez. 2011.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Commission staf working document**, p. 14, 2006.

FAVORETO, P. **Caracterização molecular de germoplasma de batata (solanum tuberosum L.) por microssatélites**. 2009. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo, 2009.

GALERA, M. Martínez *et al.* Determination of photoirradiated high polar benzoylureas in tomato by HPLC with luminal chemiluminescence detection. **Revista Talanta**, 76, 815-823, 2008.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br>>. Acesso em: 13 out. 2011.

LUKE *et al.* Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. *J.AOAC*, v. 58, 1020-1026, 1975.

MINISTRY OF PUBLIC HEALTH, WELFARE AND SPORT. Netherlands, Part I, p. 1-20, June 1996.

MONQUERO, P. A. *et al.* Seletividade de herbicidas em mudas das espécies nativas espécies nativas *Acacia polyphylla*, *Enterolobium contortisiliquum* (Fabaceae), *Ceiba speciosa* e *Luehea divaricata* (Malvaceae) **Planta Daninha**, v. 29, n.1, 159-168.

PASTOR, P. Medina. **Study, development and applications of proficiency tests for data quality assurance in food control laboratories**. 2009. Memorandum (Doctor Philosophiae Europeus). University of Almeria, 2011.

PLANETA Orgânico. Disponível em: <<http://www.planetaorganico.com.br>>. Acesso em: 12 out. 2011.

PRESTES, O. *et al.* Quechers: método moderno de preparo de amostras para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, 32, 6, 1-15, 2009.

SANTOS, P. A química dos insecticidas (Parte I). Boletim da **Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa, n.85, 43-47, 2002.

UNIÃO EUROPEIA. **Legislação da União Europeia**. Disponível em: <http://europa.eu/legislation_summaries/foodsafety/plant_health_checks/121289_pt.htm>. Acesso em: 03 nov. 2011.

VIDAL, Martínez J. L. *et al.* Validation of a gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, n. 20, 365-375, 2006.

COSTA, Fernanda Leivas Ferro; ROHLFS, Daniela Buosi. **Resíduos de agrotóxicos em alimentos: implicações para saúde pública e meio ambiente**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Biociências Forenses). Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 2011.

ANEXOS

Ingredientes ativos e limites máximos de resíduos de agrotóxicos.

Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA																			Atualizado em 17/08/2011			
Ingredientes ativos pesquisados pelos laboratórios participantes do PARA e os limites máximo de resíduos por cultura considerados para as análises realizadas em 2011.																						
IAS/Culturas/LMR (mg.kg-1)	Abacaxi	Alface	Arroz	Banana	Batata	Beterraba	Cebola	Cenoura	Couve	Feijão	Goiaba	Laranja	Maçã	Mamão	Manga	Morango	Pepino	Pimentão	Repolho	Tomate	Uva	
2,4-D Ácido	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Abamectina	NA	NA	NA	NA	0,005	NA	NA	NA	NA	0,005	NA	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,01	0,01	NA	0,01	0,005	
Acefato ¹	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	0,5	0,5	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	1	0,5	0,5	NA	NA	
Acetamiprido	NA	NA	0,05	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	0,5	0,1	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	NA	
Acibenzolar-S-metilico	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	NA	
Alacloro	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Aldicarbe	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Aldrin	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Aletrina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Ametrina	0,02	NA	NA	0,07	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	
Aminocarbe ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Asulam	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Atrazina	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Azaconazole ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Azinfos-etilico	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Azinfos-metílico ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Azoxistrobina	NA	1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	NA	0,1	0,2	0,5	NA	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	NA	0,5	0,5	
Benalaxil	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	0,1	
Benilicarbe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Beta-ciflutrina	0,1	0,5	0,05	NA	0,1	NA	0,1	NA	1	0,1	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	
Beta-cipermetrina	NA	NA	0,3	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	NA	0,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	0,5	NA	
BHC	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Bifentrina	NA	NA	0,7	0,02	0,03	NA	NA	NA	0,02	0,5	NA	0,07	NA	0,3	0,1	NA	0,02	NA	NA	0,02	0,1	
Bioaletrina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Bitertanol	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Boscalida	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,05	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	0,05	3	NA	
Bromacila	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Bromopropilato	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Bromuconazol	NA	NA	NA	0,5	0,1	NA	0,1	0,2	NA	0,2	0,05	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	
Bupirimate ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Buprofenzina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,3	NA	NA	NA	NA	0,3	NA	NA	0,5	NA	
Cadusafós	NA	NA	NA	NA	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Captana	10	NA	NA	NA	1	NA	10	NA	NA	1	NA	15	25	NA	NA	NA	10	NA	NA	15	2	
Carbaril	0,5	NA	NA	0,2	0,1	NA	0,1	NA	NA	0,5	NA	NA	2	NA	NA	NA	0,02	NA	0,2	0,1	NA	
Carbendazim ³	0,5	NA	0,5	0,5	0,1	NA	0,1	NA	NA	2	NA	5	5	0,5	2	0,5	0,2	NA	NA	0,2	0,7	
Carbifenotona	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Carbofurano ⁴	NA	NA	0,2	0,1	0,5	NA	NA	0,5	NA	0,1	NA	0,05 ⁷	NA	0,1 ⁷	0,05 ⁷	NA	NA	NA	1	0,1	1 ⁷	
Carbosulfano	NA	NA	0,5	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,05	NA	0,1	0,05	NA	NA	NA	NA	0,05	1	
Carboxina	NA	NA	0,2	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Cianazina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Cianofenós ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Ciazofamida	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	
Ciflutrina	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	NA	
Cimoxanil	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	0,2	
Cipermetrina	NA	NA	0,05	NA	0,05	NA	0,05	NA	NA	0,05	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,05	0,1	NA	
Ciproconazol	NA	NA	0,03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,4	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	
Ciprodinil	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	NA	
Ciromazina	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	0,3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	0,03	NA	
Cletodim	NA	NA	NA	NA	0,5	NA	0,5	0,5	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	NA	
Clofentezina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	0,1	1	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Clomazone	NA	NA	0,1	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	

IAs/Culturas/LMR (mg.kg-1)	Abacaxi	Alface	Arroz	Banana	Batata	Beterraba	Cebola	Cenoura	Couve	Feijão	Goiaba	Laranja	Maçã	Mamão	Manga	Morango	Pepino	Pimentão	Repolho	Tomate	Uva
Fenoxicarb ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fenproximoato	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	0,5	0,1	NA	0,01	NA	NA	NA	0,1	NA
Fenpropratrina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	NA	0,01	NA	1	1	2	NA	2	NA	NA	1	0,2	NA
Fenproprimorfe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fentiona	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	0,5	1	NA	0,05	NA	0,05	NA	NA	NA	0,5
Fentoato	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Fenvalerato	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fipronil	NA	NA	0,01	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Flazassulfurom	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Fluasifope-p-butílico	NA	0,05	NA	NA	0,02	NA	0,03	0,2	NA	0,04	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	NA
Flufenoxurom	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fluquinconazol	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Flusilazole ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Flutriafol	NA	NA	NA	0,1	0,1	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Folpete	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2	NA	NA	NA	NA	10	10	NA	NA	NA	2	NA	NA	NA	15
Fonofos ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Forato	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Forclorfenuron ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fosalona	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fosfamidona	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fosmete	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Fostiazato	NA	NA	NA	0,2	0,5	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Furatiocarbe	NA	NA	0,03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Halossulfurom	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
HCH(alfa+beta+delta) ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Heptacloro	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Heptacloro-epóxido ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Heptenofós ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Hexaclorobenzeno (HCB) ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Hexaconazol	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Hexazinona	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Hexitiazoxi	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Imazalil	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5	2	1	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Imibenconazol	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,3	NA	NA	1	NA	NA	0,5	0,2	NA	NA	NA	2
Imidacloprido	0,05	0,5	NA	0,1	0,05	NA	0,05	NA	2	0,07	0,1	1	NA	2	0,7	NA	0,2	0,5	0,05	0,5	1
Indoxacarbe	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	NA	0,5	NA	0,02	0,1	0,02
Iprodiona	NA	1	NA	NA	0,02	NA	1	1	NA	0,1	NA	NA	5	NA	NA	2	NA	4	NA	4	1
Iprovalicarbe	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,05	0,5	0,1
Lambda-cialotrina	NA	NA	1	NA	0,05	NA	0,05	NA	0,05	0,05	NA	1	NA	NA	NA	0,5	0,01	NA	0,02	0,05	0,1
Lindano	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Linuron	NA	NA	NA	NA	1	NA	0,2	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Malaaxon	NA	NE	NE	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NE	NA	NE	NE	NA	NA	NE	NA	NA	NE	NE	NA
Malationa	NA	8	8	NA	NA	NA	NA	NA	3	8	NA	4	2	NA	NA	1	3	NA	1	3	NA
Metalador	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Metalaxil-M	NA	NA	0,01	NA	0,05	NA	0,5	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,07	0,05	1
Metamidofós ¹	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA ⁸	NA
Metamitron	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Metconazol	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,2	0,05	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	0,1	NA	0,05	1
Metidationa	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Metiocarbe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	1	NA
Metomil	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3	1	NA
Metoxicloro	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Metoxifenozide	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Metribuzin	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Mevinfós	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	1	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	0,2	NA

IAs/Culturas/LMR (mg.kg-1)	Abacaxi	Alface	Arroz	Banana	Batata	Beterraba	Cebola	Cenoura	Couve	Feijão	Goiaba	Laranja	Maçã	Mamão	Manga	Morango	Pepino	Pimentão	Repolho	Tomate	Uva
Miclobutanil	NA	NA	0,5	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5
Mirex ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Monocrotofos	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Monuron ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Neburon ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Nitempiram ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Nuarimol ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Oxadixil	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Oxamil	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Oxifluorfen	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Paclobutrazol	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Paraoxon-metil	NA	NA	NE	NA	NE	NA	NE	NA	NA	NE	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Parationa-etilica	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Parationa-metilica	NA	NA	0,2	NA	0,1	NA	0,1	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Penciclorom	NA	0,05	NA	NA	0,1	0,1	NA	0,1	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA
Penconazol ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pendimetalina	NA	NA	0,05	NA	0,1	NA	0,1	0,1	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Permetrina	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	0,02	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	0,3	0,05
Picloram	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Picoxistrobina	NA	NA	0,07	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Piraclostrobina	NA	NA	NA	0,5	0,1	NA	0,5	0,2	NA	0,1	NA	0,5	2	0,1	0,1	NA	0,05	1	NA	0,2	2
Pirazofós	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	0,2
Piridabem	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,2	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Piridafentona	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	NA
Pirfenox	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pirimetanil	NA	NA	NA	0,1	0,5	NA	0,5	1	NA	NA	NA	NA	1	NA	NA	1	NA	NA	NA	1	5
Pirimicarbe ⁶	NA	1	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	1	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA	1	1	NA
Pirimifós-etilico ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pirimifós-metilico	NA	5	10	NA	NA	NA	NA	NA	2	0,5	NA	5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Piriproxifem	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	1	0,01	NA	NA	NA	0,05	0,5	0,2	0,1	5
Procimidona	NA	5	NA	NA	0,5	NA	0,2	1	NA	0,5	NA	NA	2	NA	NA	3	NA	NA	NA	2	5
Procloraz	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	1	0,2	NA	NA	NA	NA	0,5	NA
Profenofós	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	0,05	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	0,05	1	NA
Prometrina	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Propamocarbe	NA	NA	NA	NA	0,5	NA	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	3	NA
Propargito	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5	1	NA	NA	0,5	NA	NA	NA	2	NA
Propiconazol	NA	NA	0,1	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Propoxur	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Protiofós	NA	NA	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	0,01	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA
Quintozene	NA	3	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	0,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA
Quizalofop-e-etil	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,03	NA	NA	0,03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,03	NA
Rotenona ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Simazina	0,02	NA	NA	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,02
Sulfentrazone	0,02	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sulfometuron-metil	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sulfosulfuron ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sulfotep ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Tebuconazol	0,1	NA	0,1	0,05	0,1	0,2	0,1	0,6	NA	0,1	0,1	5	0,1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	NA	0,1	2
Tebufenozide	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2	NA	NA	0,5	0,5	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,5	NA
Tebufenpirade ²	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Tebuturon	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Temefós	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Terbufós	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	0,05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Tetraconazol	NA	NA	1	0,2	0,01	NA	0,01	0,01	NA	0,2	NA	NA	0,4	NA	0,1	NA	0,01	NA	NA	0,2	0,3
Tetradifona	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1	NA	2	NA	0,05	NA	NA	NA	1	NA	1	NA