

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Nilsrael Alves Pires

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO PARA  
ANÁLISE SIMULTÂNEA DE AGROTÓXICOS E MICOTOXINAS EM  
CERVEJAS, INSUMOS E SUBPRODUTOS**

Belo Horizonte

2020

Nilsrael Alves Pires

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO PARA  
ANÁLISE SIMULTÂNEA DE AGROTÓXICOS E MICOTOXINAS EM  
CERVEJAS, INSUMOS E SUBPRODUTOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências - Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Ferreira Faria

Coorientador: Dr. José Ailton Gonçalves

Belo Horizonte

2020

Ficha Catalográfica

P667d Pires, Nilsrael Alves  
2020 Desenvolvimento e validação de um método para  
D análise simultânea de agrotóxicos e micotoxinas em  
cervejas, insumos e subprodutos [manuscrito] /  
Nilsrael Alves Pires. 2020.  
[xiii], 92 f. : il.

Orientadora: Adriana Ferreira Faria.  
Coorientador: José Ailton Gonçalves.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Cerveja -  
Contaminação - Teses. 3. Micotoxinas - Teses. 4.  
Produtos químicos agrícolas - Teses. 5. Segurança  
alimentar - Teses. 6. Preparação de amostra (Química)  
- Teses. 7. Cromatografia líquida - Teses. 8.  
Espectrometria de massa - Teses. I. Faria, Adriana  
Ferreira, Orientadora. II. Gonçalves, José Ailton,  
Coorientador. III. Título.

CDU 043

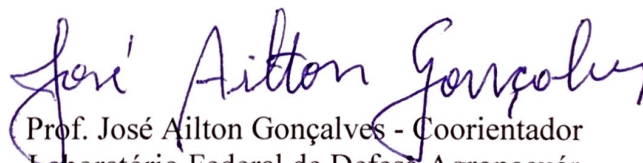
**"Desenvolvimento e Validação de um Método para Análise Simultânea de Agrotóxicos e Micotoxinas em Cervejas, Insumos e Subprodutos"**

**Nilsrael Alves Pires**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Profa. Adriana Ferreira Faria - Orientadora  
UFMG



Prof. José Ailton Gonçalves - Coorientador  
Laboratório Federal de Defesa Agropecuár



Profa. Adriana Nori de Macedo  
UFMG



Prof. Bruno Gonçalves Botelho  
UFMG

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2020.

## AGRADECIMENTOS

À minha família. Ao meu pai, por ter me ensinado o amor pelos livros e pela ciência. À minha mãe, por ter me ensinado o amor pelas pessoas e pela solidariedade. À minha irmã, por sempre ter me ajudado a ser forte e me amar como sou. Amo vocês mais do que palavras podem dizer.

À Adriana, pela infinita paciência com meu jeito meio enrolado de ser, e por ter sido parceira durante esses dois árduos anos. Peço desculpas pelo trabalho que dei e agradeço pela valiosa ajuda...

A toda equipe do Laboratório de Pesticidas. Ao Zé Ailton, pela co-orientação e dicas sobre a produção de cerveja. Ao Mauro, pela disponibilidade a qualquer tempo e pela valiosíssima ajuda com o Excel. Ao Gustavo, pela amizade e apoio no processamento e preparo das amostras. Ao Eduardo, pelas conversas e pelo valioso apoio nas atividades de extração e análise instrumental. À Gilsara, pelo exemplo de ser humano, bondade e paciência. E finalmente (e nem um pouquinho menos importante), à Rachel e Ana Paula, minhas amigas do coração, parceiras de laboratório, de risadas e confidências, por fazerem do caminho um lugar mais alegre de se caminhar. À todos vocês por serem a melhor equipe com a qual tive o prazer de trabalhar.

À Cristiane, pela amizade, apoio e paciência com meus inúmeros defeitos, durante todos esses anos. Você é a segunda irmã com a qual o destino me presenteou. À Arianna, amiga querida de todos os momentos, pela companhia nos drinks e apoio nas horas difíceis. À Mariana, sempre disposta a ajudar e escutar, além de arriscar a vida buscando amostras com este autor ruim de roda. À Vivian, Michele, Fernanda e Geziane, pelo apoio, risadas e compreensão com minhas sumidas. À Cirlene, por ter me ajudado a não enlouquecer pelo caminho.

Ao Hiago, que chegou no finalzinho, mas fez meus dias mais leves e felizes no momento em que mais precisava... E espero que continue fazendo por muitos e muitos anos.

Por fim, ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e aos produtores que cederam amostras por terem viabilizado a realização deste trabalho.

*So, picking up the pieces, now where to begin?*

*The hardest part of ending is starting again.*

Waiting for the End, Linkin Park.

## RESUMO

Um método multiclasse para determinação de resíduos e contaminantes na cadeia produtiva da cerveja foi desenvolvido e validado. Dois métodos de extração diferentes foram avaliados durante a otimização: QuEChERS e *Dilute and Shoot (D&S)*, ambos seguidos por quantificação utilizando LC-MS/MS. Nessa etapa foram avaliados 32 agrotóxicos e 7 micotoxinas que possuem limites máximos em cevada ou malte estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A abordagem *D&S* foi selecionada e validada de acordo com os guias europeus SANTE/11813/2017 e EC/401/2006 e com o Manual de Garantia da Qualidade Analítica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Linearidade, veracidade, precisão, incerteza de medição e limites de detecção e quantificação foram avaliados para mais de 200 agrotóxicos e 7 micotoxinas nas matrizes malte, resíduo da mosturação e cerveja. O método validado foi aplicado a 40 amostras reais até o momento, sendo que 36 apresentaram detecção de alguma das substâncias analisadas. Dentre as 22 amostras de malte e resíduo da mosturação, todas apresentaram resíduos de agrotóxicos, a maioria deles sem registro ou com uso não autorizado. Em uma das amostras de malte verificou-se contaminação por ocratoxina A acima dos limites máximos estabelecidos tanto pela União Europeia quanto pela ANVISA. As detecções em cerveja ocorreram em níveis baixos, com exceção de uma amostra cuja concentração do agrotóxico picolinafem foi estimada em 0,03 mg L<sup>-1</sup>. O método mostrou-se confiável e de fácil aplicação para determinação de micotoxinas e agrotóxicos em matrizes complexas, tendo sido avaliado de acordo com rigorosas legislações nacionais e internacionais.

**Palavras-chave:** cerveja, agrotóxicos, micotoxinas, *Dilute and Shoot*, LC-MS/MS

## ABSTRACT

A multiclass analytical procedure for determining residues and contaminants in the beer production chain was developed and validated. Two different extraction methods were evaluated during optimization: QuEChERS and Dilute and Shoot (D&S), both of them followed by LC-MS/MS quantification. Thirty-two pesticides and 7 mycotoxins that have maximum limits in barley or malt established by the National Health Surveillance Agency (ANVISA) were evaluated during this step. The D&S approach was selected and validated according to the European guides SANTE/11813/2017 and EC/401/2006 and the Analytical Quality Assurance Manual of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. Linearity, veracity, precision, measurement uncertainty, detection and quantification limits were evaluated for more than 200 pesticides and 7 mycotoxins in malt, wort residue and beer matrices. The validated method has been applied to 40 real samples so far, and 36 of them showed any of the analyzed substances presence. Among the 22 malt and wort residue samples, all showed pesticide residues, most of them unregistered or with unauthorized use. There was contamination by ochratoxin A above the maximum limits established by both the European Union and ANVISA in one of the malt samples. Detections in beer occurred at low levels, except for a sample whose concentration of pesticide picolinafem was estimated at 0.03 mg L<sup>-1</sup>. The method is reliable and easy to apply for mycotoxins and pesticides determination in complex matrices, having been evaluated in accordance with strict national and international legislation.

**Keywords:** beer, pesticides, mycotoxins, Dilute and Shoot, LC-MS/MS



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Índice de recuperação de micotoxinas em cerveja produzida com malte fortificado. ....	6
<b>Figura 2.</b> Cromatogramas obtidos para a micotoxina AFB <sub>1</sub> com o Método I (A) e o método otimizado (B). ....	29
<b>Figura 3.</b> Cromatograma de íons extraídos de todos os compostos monitorados utilizando o método cromatográfico otimizado. ....	30
<b>Figura 4.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para otimização da extração em cerveja por <i>D&amp;S</i> . Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL. ....	31
<b>Figura 5.</b> Gráfico das médias marginais dos parâmetros analisados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> para otimização da extração em cerveja por <i>D&amp;S</i> . Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL. ....	32
<b>Figura 6.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para otimização da extração em cerveja por <i>QuEChERS</i> . Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de MgSO <sub>4</sub> / CH <sub>3</sub> COONa empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg. ....	33
<b>Figura 7.</b> Gráfico das médias marginais dos parâmetros analisados no planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para otimização da extração em cerveja por <i>QuEChERS</i> . Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de MgSO <sub>4</sub> / CH <sub>3</sub> COONa empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg. ....	34
<b>Figura 8.</b> Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para otimização da extração em malte por <i>D&amp;S</i> . Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: proporção de água/solvente: (-1) 30/70 e (+1) 20/80 v/v; Fator IV: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL. ....	36
<b>Figura 9.</b> Gráficos das médias marginais dos parâmetros avaliados no planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> para otimização da extração em malte por <i>D&amp;S</i> . Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: proporção de água/solvente: (-1) 30/70 e (+1) 20/80 v/v; Fator IV: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL. ....	37

- Figura 10.** Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em malte por QuEChERS. Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de  $MgSO_4/CH_3COONa$  empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg. ....38
- Figura 11.** Gráfico das médias marginais dos parâmetros analisados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em malte por QuEChERS. Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de  $MgSO_4/CH_3COONa$  empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg. ....39
- Figura 12.** Gráficos da quantidade de analitos por faixas de recuperações para as matrizes cerveja, malte e resíduo no primeiro teste de veracidade e precisão. ....42
- Figura 13.** Gráficos da quantidade de analitos por faixas de recuperações para as matrizes cerveja, malte e resíduo no segundo teste de veracidade e precisão. ....44
- Figura 14.** Gráfico da quantidade de analitos por faixas de recuperações para a matriz malte no terceiro teste de veracidade e precisão. ....46

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Recuperação de agrotóxicos presentes na matéria prima utilizada na fabricação da cerveja. ....	7
<b>Tabela 2.</b> Áreas médias e globais para os analitos avaliados em relação às condições otimizadas para <i>D&amp;S</i> e QuEChERS. ....	35
<b>Tabela 3.</b> Áreas médias e globais para os analitos avaliados em relação às condições otimizadas para <i>D&amp;S</i> e QuEChERS para extração em malte. ....	40
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos no primeiro teste de veracidade e precisão para as condições <i>D&amp;S</i> otimizadas. ....	40
<b>Tabela 5.</b> Faixas de recuperação (R%) e valores máximos de coeficiente de variação (CV%) e incerteza expandida (U%) permitidos para as micotoxinas por concentração (C) dos níveis de fortificação (NF). ....	48
<b>Tabela 6.</b> Resultados obtidos para os parâmetros recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição, bem como valores de $r^2$ e da estatística $t$ calculadas na validação do procedimento analítico para a matriz cerveja. ....	48
<b>Tabela 7.</b> Resultados obtidos para os parâmetros recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição, bem como valores de $r^2$ e da estatística $t$ calculadas na validação do procedimento analítico para a matriz malte. ....	57
<b>Tabela 8.</b> Resultados obtidos para os parâmetros recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição, bem como valores de $r^2$ e da estatística $t$ calculados para a matriz resíduo de mosturação. ....	66
<b>Tabela 9.</b> Resultados obtidos para a amostra de aveia do ensaio de proficiência provido pela FUNED. ....	69

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Valor nutricional da cerveja. ....	3
<b>Quadro 2.</b> Principais micotoxinas encontradas em grãos.....	5
<b>Quadro 3.</b> Técnicas de extração avaliadas e escolhidas para diferentes matrizes em métodos multiclasse para análise de agrotóxicos e micotoxinas. ....	10
<b>Quadro 4.</b> Equipamentos e materiais utilizados no desenvolvimento e validação dos procedimentos analíticos. ....	12
<b>Quadro 5.</b> Matriz do planejamento 2 <sup>4</sup> realizado para otimização da abordagem QuEChERS.....	15
<b>Quadro 6.</b> Matriz do planejamento 2 <sup>3</sup> realizado para otimização da abordagem <i>D&amp;S</i> para a matriz cerveja.....	16
<b>Quadro 7.</b> Matriz do planejamento 2 <sup>4</sup> realizado para otimização da abordagem <i>D&amp;S</i> para a matriz malte. ....	16
<b>Quadro 8.</b> Níveis de concentração das curvas analíticas e das amostras fortificadas utilizados na avaliação da veracidade e precisão do método para a matriz malte.....	18
<b>Quadro 9.</b> Níveis de concentração das curvas analíticas e de extratos fortificados utilizados na validação do método para a matriz malte.....	19
<b>Quadro 10.</b> Faixas de recuperação aceitáveis para as micotoxinas de acordo com o nível de concentração. ....	21
<b>Quadro 11.</b> Valores de coeficiente de variação aceitáveis para as micotoxinas de acordo com o nível de concentração.....	22
<b>Quadro 12.</b> Descrição das amostras analisadas.....	24
<b>Quadro 13.</b> Comparação das condições cromatográficas entre quatro métodos multiclasse descritos na literatura e o método otimizado.....	28
<b>Quadro 14.</b> Detecções nas amostras analisadas. ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFB1, AFB2, AFG1 e AFG2 - Aflatoxinas B1, B2, G1 e G2, respectivamente

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CAC - Comissão do Codex Alimentarius, do inglês *Codex Alimentarius Commission*

CV - Coeficiente de variação

D&S - Dilute and Shoot

DON - Desoxinivalenol

EC - Comissão Europeia, do inglês *European Commission*

ELISA - Ensaio de imunoabsorção enzimática, do inglês *enzyme-linked immunosorbent assay*

ESI - Ionização por eletrospray, do inglês *electrospray ionization*

FB1, FB2 e FB3 - Fumonisinias B1, B2 e B3, respectivamente

FUNED - Fundação Ezequiel Dias

GUM - Guia para Expressão da Incerteza de Medição, do inglês *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês *high performance liquid chromatography*

IEC - Comissão Internacional Eletrotécnica, do inglês *International Electrotechnical Commission*

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

ISO - Organização Internacional para Padronização, do inglês *International Organization for Standardization*

LC-MS/MS - cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial, do inglês *liquid chromatography/tandem mass spectrometry*

LD - Limite de detecção

LMDR - Limite mínimo de desempenho requerido

LMR - Limite máximo de resíduo

LMT - Limite máximo tolerado

LQ - Limite de quantificação

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MGQA - Manual de Garantia da Qualidade Analítica

NIH - Instituto Nacional de Saúde, do inglês *National Institutes of Health*

NPC - Não permitido para a cultura

OTA - Ocratoxina A

PA - Para análise

pH - Potencial hidrogeniônico

PIB - Produto Interno Bruto

PNCRC - Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes

PSA - Amina primária-secundária, do inglês *primary-secondary amine*

QuEChERS - Rápido, Fácil, Barato, Eficiente, Robusto, Seguro, do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*

R - Recuperação

rpm - Rotações por minuto

U - Incerteza expandida

UHPLC - Cromatografia líquida de ultra alta performance, do inglês *ultra high performance liquid chromatography*

ZEA - Zearalenona

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Origem, importância e processo de fabricação.....	1
1.2.	Contaminantes em cervejas - micotoxinas .....	4
1.3.	Resíduos em cerveja – agrotóxicos .....	7
1.4.	Métodos para análise multiclasse de resíduos e contaminantes .....	8
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	12
2.1.	Equipamentos e materiais.....	12
2.2.	Padrões e insumos .....	12
2.3.	Condições espectrométricas e cromatográficas.....	13
2.4.	Otimização do procedimento de extração .....	14
2.4.1.	<i>Otimização do método QuEChERS</i> .....	15
2.4.2.	<i>Otimização do método D&amp;S</i> .....	16
2.4.3.	<i>Avaliação da precisão e veracidade do método selecionado</i> .....	17
2.5.	Validação do procedimento analítico .....	18
2.5.1.	<i>Seletividade e efeito de matriz</i> .....	18
2.5.2.	<i>Linearidade</i> .....	19
2.5.3.	<i>Veracidade</i> .....	20
2.5.4.	<i>Precisão</i> .....	21
2.5.5.	<i>Incerteza de medição analítica</i> .....	22
2.6.	Amostras.....	24
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
3.1.	Condições espectrométricas e cromatográficas.....	27
3.2.	Otimização do procedimento de extração .....	30
3.2.1.	<i>Otimização da extração para a matriz cerveja</i> .....	30
3.2.2.	<i>Comparação: D&amp;S versus QuEChERS para cerveja</i> .....	34
3.2.3.	<i>Otimização da extração para a matriz malte</i> .....	35
3.2.4.	<i>Comparação: D&amp;S versus QuEChERS para malte</i> .....	39
3.2.5.	<i>Avaliação da precisão e veracidade nas condições D&amp;S selecionadas</i> .....	40
3.3.	Validação dos procedimentos analíticos.....	46
3.3.1.	<i>Seletividade</i> .....	46
3.3.2.	<i>Linearidade, veracidade, precisão e incerteza de medição</i> .....	47

3.3.3.	<i>Reprodutibilidade</i> .....	69
3.4.	Amostras.....	70
4.	CONCLUSÕES .....	75
	REFERÊNCIAS .....	76
	APÊNDICE 1 - Tempo de retenção, íons precursor e produto e potenciais de energia de colisão, <i>declustering</i> e saída da célula de colisão para os compostos avaliados. ....	81



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Origem, importância e processo de fabricação

A cerveja é a bebida alcóolica mais consumida no mundo, respondendo por quase 64% do volume total comercializado em 2018 (STATISTA, 2019). É também uma das mais antigas bebidas produzidas pela humanidade, com registros remontando a 5.000 a.C. na China, e 4.000 a.C. na Mesopotâmia (POELMANS, 2012). Sua origem está intimamente ligada à revolução agrícola, quando a humanidade abandonou hábitos nômades e começou a cultivar o próprio alimento, entre eles os grãos, como trigo e cevada. O processo de fabricação da cerveja exige que, primeiramente, o amido presente nos grãos seja transformado em açúcares fermentáveis. Essa quebra é realizada por enzimas produzidas pela germinação dos grãos induzida em condições de umidade e temperatura controladas no processo de maltagem dos grãos. Posteriormente, a germinação é interrompida por aquecimento a temperaturas programadas de acordo com o malte desejado. No entanto, inicialmente as técnicas de maltagem eram bastante rudimentares, e o problema era contornado através da adição de açúcares prontamente fermentáveis de outras fontes, tais como mel e frutas. As leveduras responsáveis pela fermentação provinham da adição de produtos que as continham naturalmente em suas cascas, como tâmaras e uvas. Como todos esses ingredientes estavam disponíveis em diferentes culturas e regiões, é provável que a descoberta da cerveja tenha se dado em diferentes ocasiões de forma independente (MEUSSDOERFFER, 2009). A introdução do lúpulo aconteceu no século X, na Alemanha, devido principalmente às suas características antissépticas. Porém, somente no século XX, com as descobertas de Pasteur, foi possível fabricar cerveja seguindo o rigor sanitário necessário para permitir sua maior sobrevida nas prateleiras e expandir sua comercialização (REBELLO, 2009).

No Brasil, a cerveja foi introduzida pela chegada dos holandeses, em 1637 (COELHO-COSTA, 2015), iniciando-se em 1640 a construção da primeira fábrica do produto nas Américas, em Recife. Hoje a cerveja responde por aproximadamente 90,5% do total em volume de bebidas alcóolicas vendidas no país (STATISTA, 2019), gerando faturamento de 107 bilhões de reais ao setor cervejeiro em 2017, o que correspondeu a 1,6% do PIB do país (CERVBRASIL, 2019). O consumo per capita brasileiro em 2018 foi de 62,13 litros, bem

maior que a média mundial, de aproximadamente 26 litros (STATISTA, 2019). O alto consumo de cerveja em relação às outras bebidas alcóolicas, tanto no Brasil quanto no mundo, pode ser atribuído principalmente ao seu menor preço, à simplicidade do seu processo de fabricação, baixo teor alcóolico e à facilidade de cultivo dos grãos que lhe dão origem.

Desses grãos, o mais importante é a cevada, utilizada na forma de malte. No Brasil, por exemplo, a Instrução Normativa Nº 65, de 10 de dezembro de 2019, estabelece que no mínimo 55% do extrato primitivo utilizado na fabricação da cerveja seja composto por malte ou extrato de malte para que o produto possa ser enquadrado como cerveja. Extrato primitivo, por sua vez, “é a quantidade de substâncias dissolvidas (extrato) do mosto que deu origem à cerveja e deve ser sempre maior ou igual a 5,0% em peso” (BRASIL, 2019).

O processo de fabricação começa pela adição de água ao malte e adjuntos moídos, caso existam. Os adjuntos são fontes de carboidratos além do malte de cevada, maltados ou não, geralmente arroz, milho e trigo, usados por serem mais baratos que o malte de cevada ou conferirem uma propriedade desejada para algum estilo específico de cerveja (MEGA, 2011). A qualidade da água utilizada é de extrema importância, visto que representa mais de 90% da composição da cerveja, devendo ser isenta de turbidez, possuir pH controlado para favorecer a atuação das enzimas responsáveis pela quebra do amido e possuir teores corretos de sais minerais, principalmente cálcio, magnésio e zinco, para permitir a atuação das leveduras durante o processo de fermentação. A mistura é então aquecida, e as enzimas produzidas na maltagem quebram o amido em moléculas de açúcares menores, resultando no mosto cervejeiro (ROSA, 2015; REBELLO, 2009).

Após sua filtragem e fervura, onde ocorre a adição dos lúpulos, o mosto é resfriado e passa à etapa de fermentação. O resíduo sólido gerado no processo é geralmente destinado à alimentação animal. A fermentação, por sua vez, ocorre de formas distintas de acordo com o tipo de cerveja. No tipo *ale* as leveduras, do tipo *Saccharomyces cerevisiae*, ficam na superfície do mosto durante o processo fermentativo, que dura de 4 a 8 dias, numa temperatura de geralmente 18 °C. Já as do tipo *lager* são de baixa fermentação, ficando as leveduras do tipo *Saccharomyces uvarum* ou *Saccharomyces calshbergensis* nas partes inferiores do fermentador. O processo é mais demorado, levando de 8 a 9 dias, numa temperatura aproximada de 12 °C. Devido à menor temperatura, os sabores e aromas das *lagers* costumam ser mais leves que os das *ales* (MEGA, 2011; ROSA, 2015).

Após o período de fermentação, a cerveja é resfriada e a maior parte das leveduras é retirada por decantação. Inicia-se assim o processo de maturação, onde as leveduras remanescentes metabolizam os carboidratos ainda presentes e outras substâncias indesejáveis resultantes da fermentação. Esse processo é mais longo, demandando de 6 a 30 dias. A cerveja pode ser então filtrada e passar por uma etapa adicional de carbonatação, para então ser pasteurizada. No caso do chope não há a etapa de pasteurização, o que provoca uma diminuição significativa na validade do produto, de 6 meses para 15 dias no máximo (ROSA, 2015). O valor nutricional médio da bebida é apresentado no Quadro 1, entretanto, esses valores são dependentes da composição de cada cerveja.

**Quadro 1.** Valor nutricional da cerveja.

<b>Nutriente</b>	<b>Necessidade diária média</b>	<b>Teor por litro de cerveja</b>
Energia (Kcal)	2245	150–1100
Proteínas (g)	56,5	3–5
Vitamina C (mg)	60	≤30
Tiamina (mg)	1,3	0,003–0,08
Riboflavina (mg)	1,5	0,02–0,8
Niacina (mg)	17	3–8
Vitamina B6 (mg)	1,8	0,07–1,7
Folato (µg)	190	40–600
Vitamina B12 (µg)	22	3–30
Biotina (µg)	20-100	2–15
Cálcio (mg)	800	40–140
Fósforo (mg)	800	90–400
Magnésio (mg)	315	60–200
Potássio (mg)	Não estabelecido	715
Sódio (mg)	Não estabelecido	135
Ferro (mg)	12,5	0,1–0,5
Zinco (mg)	13,5	0,01–1,48
Selênio (µg)	62,5	0,4–7,2

Fonte: BAMFORTH, 2002 (adaptado).

Devido à sua importância histórica e econômica, e principalmente pela sua grande popularidade, a qualidade da cerveja tem sido avaliada através de parâmetros organolépticos

(tais como cor, aroma e sabor), físico-químicos (como teores de açúcar, etanol e proteínas, pH e turbidez) e microbiológicos (ROSA, 2015). Tais parâmetros sempre foram alvo de extensa investigação tanto por fabricantes, devido ao seu impacto nas propriedades percebidas pelos consumidores, quanto pelo governo, para fins de regulamentação e fiscalização. No Brasil, a definição oficial de cerveja foi dada pelo Decreto Nº 9.902, de 8 de julho de 2019 (BRASIL, 2019(A)):

“Cerveja é a bebida resultante da fermentação, a partir da levedura cervejeira, do mosto de cevada malteada ou de extrato de malte, submetido previamente a um processo de cocção adicionado de lúpulo ou extrato de lúpulo, hipótese em que uma parte da cevada malteada ou do extrato de malte poderá ser substituída parcialmente por adjunto cervejeiro.”

Nos últimos anos, a presença de resíduos e contaminantes na bebida também tem começado a ser investigada. Na literatura começam a surgir novas abordagens, destacando-se a investigação de substâncias advindas das matérias primas utilizadas, principalmente do malte. Dois exemplos são a contaminação por micotoxinas e resíduos de agrotóxicos.

## **1.2. Contaminantes em cervejas - micotoxinas**

Contaminantes são substâncias que não foram intencionalmente adicionadas aos alimentos e cuja origem pode estar relacionada à sua produção, embalagem, transporte e/ou armazenamento (EC, 2018(A)). Um exemplo são as micotoxinas, compostos de baixo peso molecular produzidos por fungos dos gêneros *Aspergillus*, *Penicillium* e *Fusarium* que podem ser encontrados em vários tipos de alimentos, inclusive cereais. As micotoxinas podem causar danos à saúde de seres humanos e outros animais, apresentando efeitos carcinogênicos, teratogênicos, nefrotóxicos e hepatotóxicos (TAMURA, 2011; INOUE, 2013). Na cerveja, as principais fontes de contaminação por micotoxinas são os grãos utilizados em sua produção,

uma vez que o lúpulo é usado em pequena quantidade (PASCARI, 2017). Aquelas de ocorrência mais comum nesse tipo de material são descritas no Quadro 2.

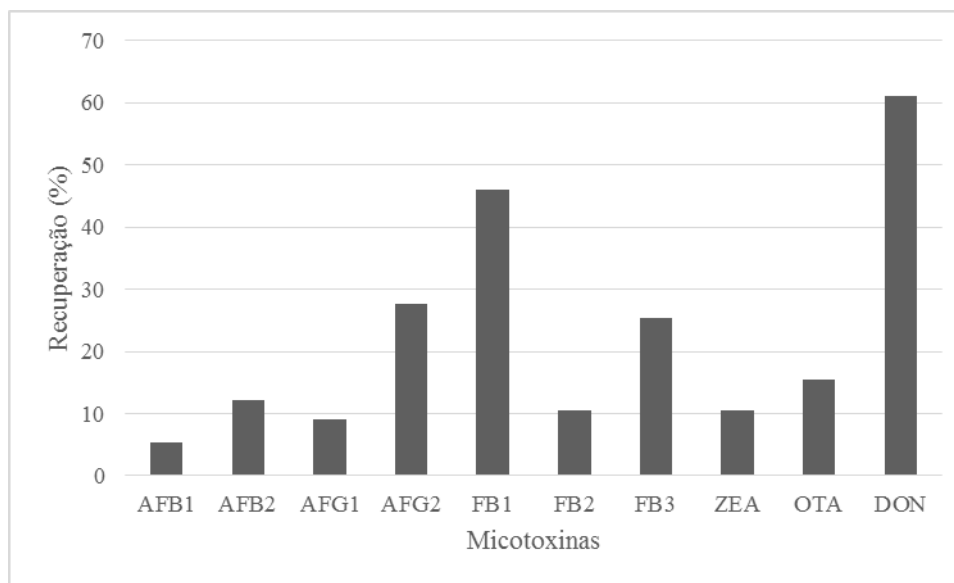
**Quadro 2.** Principais micotoxinas encontradas em grãos.

<b>Micotoxina</b>	<b>Fungos relacionados</b>
Aflatoxinas B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> e G <sub>2</sub> (AFB <sub>1</sub> , AFB <sub>2</sub> , AFG <sub>1</sub> e AFG <sub>2</sub> )	<i>Aspergillus flavus e paracitus</i>
Fumonisinias B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> e B <sub>3</sub> (FB <sub>1</sub> , FB <sub>2</sub> e FB <sub>3</sub> )	<i>Fusarium verticillioides, proliferatum e nygamai</i>
Zearalenona (ZEA)	<i>Fusarium crookwellense, culmorum, equiseti, graminearum e semitectum</i>
Ocratoxina A (OTA)	<i>Aspergillus carbonarius e Penicillium verrucosum</i>
Desoxinivalenol (DON)	<i>Fusarium culmorum e graminearum</i>

Fonte: ALSHANNAQ, 2017 (adaptado).

As micotoxinas são geralmente hidrossolúveis, resistentes a altas temperaturas e a variações de pH, remanescendo na cerveja produzida com grãos contaminados (PASCARI, 2017). Na Figura 1 foram reunidos dados de recuperação de um estudo onde malte fortificado com diversas micotoxinas foi utilizado para produção de cerveja. A recuperação mais alta de DON foi atribuída à sua maior hidrofiliidade em relação às demais micotoxinas, que foram removidas juntamente com os resíduos sólidos gerados no processo de mosturação, de caráter mais hidrofóbico.

**Figura 1.** Índice de recuperação de micotoxinas em cerveja produzida com malte fortificado.



Fonte: INOUE, 2013 (adaptado).

Um estudo desenvolvido por Peters *et al.* (2017) comprovou que as micotoxinas de maior ocorrência em cerveja são aquelas de maior incidência nos grãos utilizados na sua fabricação. Neste estudo, mil amostras foram triadas por ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA) e as detecções foram posteriormente confirmadas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria sequencial de massas (LC-MS/MS). DON foi detectada em 7,7% das amostras, fumonisinas em 2,4%, e aflatoxinas e OTA em 0,5%. Os autores apontam, no entanto, que os índices reais de contaminação podem ser maiores, visto que algumas amostras que deram negativo por ELISA para algumas substâncias apresentaram detecção e foram confirmadas por LC-MS/MS. A causa apontada foi o maior fator de diluição utilizado na triagem em relação ao adotado durante o procedimento de confirmação (PETERS, 2017).

No Brasil e no mundo, os limites legais para micotoxinas em cerveja ainda não foram estabelecidos, mas tais limites podem ser encontrados para os grãos utilizados em sua fabricação. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu na Resolução da Diretoria Colegiada N° 7, de 18 de fevereiro de 2011, os limites máximos tolerados (LMT) para micotoxinas em diversas classes de alimentos, inclusive para cevada malteada: 5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para o somatório de aflatoxinas B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>; 100  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para ZEA; 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para OTA e 750  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para DON (ANVISA, 2011).

### 1.3. Resíduos em cerveja – agrotóxicos

Resíduos diferem de contaminantes por serem advindos de substâncias utilizadas propositalmente na cadeia produtiva de um alimento, mas que cuja presença não é desejável no produto final. Um exemplo são os agrotóxicos, substâncias destinadas a prevenir, destruir, atrair, repelir ou controlar qualquer praga, incluindo espécies indesejáveis de plantas ou animais, durante a produção, armazenamento, transporte, distribuição e processamento de alimentos, produtos agrícolas ou rações animais, ou que possam ser administrados a animais para o controle de parasitas. O termo inclui substâncias utilizadas como reguladoras do crescimento de plantas, desfolhantes, dessecantes, agente de desbaste de frutos, ou inibidor de germinação e substâncias aplicadas às culturas, quer antes ou depois da colheita, para proteger a mercadoria de deterioração durante o armazenamento e transporte. O termo exclui fertilizantes, nutrientes de plantas e animais, aditivos alimentares e medicamentos de origem animal (CAC, 2018).

Os agrotóxicos são extensivamente utilizados no cultivo de grãos. No Brasil, por exemplo, há atualmente 73 agrotóxicos com uso autorizado pela ANVISA na cultura de cevada (ANVISA, 2019). Para avaliar se resíduos dessas substâncias remanescem na cerveja, estudos foram conduzidos utilizando malte fortificado (NAVARRO, 2006), cevada (KONG, 2016) e lúpulo (WALSH, 2018) cultivados com pesticidas na fabricação da bebida. A Tabela 1 reúne os resultados obtidos nesses três trabalhos, podendo-se observar que, à semelhança da maioria das micotoxinas avaliadas no estudo cujos resultados foram apresentados na Figura 1, as recuperações foram muito baixas. A justificativa apresentada pelos autores foi também a maior afinidade das substâncias avaliadas pelo resíduo de mosturação, de caráter mais hidrofóbico.

**Tabela 1.** Recuperação de agrotóxicos presentes na matéria prima utilizada na fabricação da cerveja.

Agrotóxico	Recuperação (%)	Regime de aplicação	Referência
Malationa	< Limite de detecção	Aplicação durante o plantio da cevada	NAVARRO, 2006
Diclorvós	< Limite de detecção		
Boscalida	0,9 - 9*	Aplicação durante o plantio do lúpulo	KONG, 2016
Bifenazato	0,7 - 5*		
Piraclostrobina	Não detectado		

Agrotóxico	Recuperação (%)	Regime de aplicação	Referência
Triflumizol	Não detectado		
Quinoxifem	Não detectado		
Etoxazol	Não detectado		
Trifluralina	< Limite de detecção		
Pendimetalina	< Limite de detecção	Malte de cevada fortificado	WALSH, 2018
Fenitrotiona	3,48		
Malationa	1,25		

\*Menor e maior recuperações obtidas, independentemente do tipo de lúpulo e do regime de produção da cerveja.

Fonte: vide coluna “Referências” (adaptados).

No Brasil, a Instrução Normativa Nº 65, de 10 de dezembro de 2019, proíbe a presença na cerveja de “resíduo de agrotóxico não autorizado ou em concentração superior ao autorizado para o vegetal empregado como matéria-prima na produção da bebida calculado em função da proporção de fruta ou vegetal utilizado” (BRASIL, 2019). No entanto, estudos sobre a contaminação por agrotóxicos em amostras reais de cerveja são escassos, não só em nosso país, mas em todo o mundo. Silva (2018) pesquisou por 14 agrotóxicos em nove cervejas comerciais brasileiras, mas nenhum deles foi detectado nas amostras. Nagatomi *et al.* (2013) avaliaram a presença dos herbicidas glifosato e glufosinato em 15 cervejas japonesas, sendo que 4 amostras apresentaram traços de glifosato abaixo do limite de quantificação do método. Wong *et al.* (2004) pesquisaram por 142 agrotóxicos em 42 amostras de cerveja norte-americanas, sendo que o fungicida dimetomorfe foi identificado em uma amostra numa concentração estimada de 1 ng mL<sup>-1</sup> e o inseticida carbaril foi identificado em 26 amostras, em níveis variando entre 20 e 36 ng mL<sup>-1</sup>.

#### 1.4. Métodos para análise multiclasse de resíduos e contaminantes

É crescente o número de compostos classificados como resíduos e contaminantes em alimentos. Nesse sentido, é de interesse dos laboratórios atuantes na área ter um único procedimento analítico para extração e determinação de diversas classes de compostos simultaneamente, proporcionando diminuição no tempo e no custo da análise além de expansão do monitoramento. No entanto, o aumento dos tipos de compostos avaliados



aumenta também a complexidade do problema analítico a ser resolvido para atender a demanda. Como os compostos podem ter uma grande variabilidade de propriedades físico-químicas, as técnicas de extração, separação e detecção devem as mais genéricas possíveis (FRENICH, 2014).

A análise simultânea de agrotóxicos e micotoxinas em cerveja parece ainda não ter sido descrita na literatura, mas procedimentos focando em outros tipos de matrizes podem ser encontrados. Os métodos multiclasse utilizam predominantemente a técnica de cromatografia líquida acoplada a diferentes tipos de espectrômetros de massa para separação e detecção dos analitos. A escolha da cromatografia líquida está alinhada ao aumento da utilização de agrotóxicos com maior caráter polar e menor volatilidade e/ou estabilidade térmica, que geralmente só são analisáveis por cromatografia gasosa mediante derivatização. Como já exposto, as micotoxinas também são compostos polares, o que justifica sua análise por cromatografia líquida. Já a espectrometria de massas aparece como técnica preferida para detecção devido à sua alta sensibilidade e seletividade, podendo fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre um amplo espectro de analitos (FRENICH, 2014; KUANG, 2013).

O Quadro 3 resume as principais técnicas de extração avaliadas para diferentes matrizes em procedimentos analíticos multiclasse para agrotóxicos e micotoxinas. Percebe-se clara predominância dos procedimentos *Dilute and Shoot (D&S)* e QuEChERS, devido à facilidade de execução, baixo custo e pequeno gasto de reagentes (FRENICH, 2014). O método *D&S* baseia-se numa única etapa de extração, onde a amostra é agitada com a fase extratora, geralmente composta por água, acetonitrila e ácido fórmico, e posteriormente injetada no sistema cromatográfico (LACINA, 2012). No entanto, têm-se observado em alguns trabalhos a adição de uma etapa extra com o uso de sorventes. Já o método QuEChERS soma à etapa de agitação com fase extratora (geralmente acetonitrila), uma etapa de partição líquido-líquido com a adição de sais. Essa técnica tem por característica principal a flexibilidade, permitindo modificações tanto da fase extratora (uso de diferentes solventes, acidificados ou não), quanto o emprego de tampões e sorventes (FRENICH, 2014). Nos trabalhos avaliados, *D&S* foi a técnica escolhida na maior parte dos casos, geralmente por ter apresentado resultados semelhantes ao QuEChERS, mas com a vantagem de ter menor quantidade de etapas na execução.

**Quadro 3.** Técnicas de extração avaliadas e escolhidas para diferentes matrizes em métodos multiclasse para análise de agrotóxicos e micotoxinas.

Matrizes	Analitos avaliados	Técnicas de extração avaliadas	Técnica escolhida	Referência
Chá verde e geleia real	11 micotoxinas (AFB <sub>1</sub> , AFB <sub>2</sub> , AFG <sub>1</sub> , AFG <sub>2</sub> , FB <sub>1</sub> , FB <sub>2</sub> , DON, OTA, ZEA e toxinas H-T2 e T2) e 332 agrotóxicos	A) QuEChERS com tampão acetato; B) <i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 99:1 v/v) com e sem sorventes (PSA, GCB, C18, Florisil e Z-Sep+).	<i>D&amp;S</i> com sorventes C18 (chá verde) e Z-Sep+ (geleia real)	MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ, 2015
Trigo, pepino e vinho tinto	7 micotoxinas (AFB <sub>1</sub> , AFB <sub>2</sub> , AFG <sub>1</sub> , AFG <sub>2</sub> , OTA e toxinas H-T2 e T2) e 94 agrotóxicos	A) QuEChERS com tampão acetato; B) Extração assistida por sonicação (acetonitrila/água 80:20 v/v); C) <i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 99:1 v/v).	QuEChERS com tampão acetato	ROMERO-GONZÁLEZ, 2011
Café verde	30 micotoxinas e 117 agrotóxicos	A) QuEChERS (acetonitrila/ácido fórmico 96:4 v/v com tampão de formiato de amônio e sorventes); B) QuEChERS (acetonitrila/ácido acético 99:1 v/v sem tampão, com e sem sorventes). Sorventes testados: C18, ChlorFiltr®, Florisil, GBC, Nexus®, Oasis HLB® e PSA.	QuEChERS (acetonitrila/ácido acético 99:1 v/v)	REICHERT, 2017
Suplementos derivados de soja	11 micotoxinas (AFB <sub>1</sub> , AFB <sub>2</sub> , AFG <sub>1</sub> , AFG <sub>2</sub> , FB <sub>1</sub> , FB <sub>2</sub> , DON, OTA, ZEA e toxinas H-T2 e T2) e 332 agrotóxicos	A) QuEChERS com tampão acetato com e sem sorventes; B) <i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 99:1 v/v) com e sem sorventes. Sorventes testados: PSA, GBC, C18, Florisil e Z-Sep+.	<i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 99:1 v/v) com Florisil	MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ, 2016

<b>Matrizes</b>	<b>Analitos avaliados</b>	<b>Técnicas de extração avaliadas</b>	<b>Técnica escolhida</b>	<b>Referência</b>
Milho, mel, leite, ovo e carne	136 agrotóxicos, 36 toxinas naturais (incluindo micotoxinas) e 86 drogas veterinárias	Várias (sete no total)	<i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ ácido fórmico 99:1 v/v)	MOL, 2008
Ginseng	10 micotoxinas (AFB <sub>1</sub> , AFB <sub>2</sub> , AFG <sub>1</sub> , AFG <sub>2</sub> , FB <sub>1</sub> , FB <sub>2</sub> , OTA, ZEA, $\alpha$ e $\beta$ zearalenol) e 29 agrotóxicos	A) <i>D&amp;S</i> (acetonitrila/água/ácido fórmico 99:33:1 v/v/v); B) <i>D&amp;S</i> (metanol/água/ácido fórmico 99:33:1 v/v/v); A) <i>D&amp;S</i> (acetona/água/ácido fórmico 99:33:1 v/v/v).	<i>D&amp;S</i> (acetonitrila/água/ácido fórmico 99:33:1 v/v/v)	KUANG, 2013
Comida para bebê de maçã, farinha de trigo, especiarias e sementes de girassol	38 micotoxinas e 288 agrotóxicos	A) QuEChERS com e sem tamponamento; B) <i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 96:4 v/v); C) Acetonitrila assistida por sonicação.	QuEChERS sem tamponamento	LACINA, 2012
Chá	4 micotoxinas (FB <sub>1</sub> , FB <sub>2</sub> , DON e OTA), 24 agrotóxicos e 9 contaminantes orgânicos	A) Extração líquido/líquido (acetonitrila/MgSO <sub>4</sub> /NaCit); e B) <i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 99,9:0,1 v/v).	<i>D&amp;S</i> (acetonitrila/ácido fórmico 99,9:0,1 v/v)	CLADIÈRE, 2018

Fontes: vide coluna “Referências” (adaptados).

Tendo em vista a importância econômica da cerveja, o seu elevado consumo e a ausência de métodos analítico multiclasse para controle de sua qualidade, nesta dissertação um método empregando *D&S* e LC-MS/MS foi desenvolvido para determinar mais de 200 agrotóxicos e 7 micotoxinas em cerveja, malte e resíduo de mosturação. O procedimento foi validado de acordo com as diretrizes europeias SANTE/11813/2017 e EC/401/2006, bem como o Manual de Garantia da Qualidade Analítica (MGQA) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi realizado através de uma parceria entre o Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais e o Laboratório de Pesticidas do Laboratório Federal de Defesa Agropecuária localizado em Pedro Leopoldo, Minas Gerais.

### 2.1. Equipamentos e materiais

Os equipamentos e materiais utilizados neste estudo estão listados no Quadro 4.

**Quadro 4.** Equipamentos e materiais utilizados no desenvolvimento e validação dos procedimentos analíticos.

<b>Equipamentos e materiais</b>	<b>Descrição</b>
Moinho de grãos	<i>Retsch, modelo ZM 200</i>
Balança analítica	<i>Shimadzu, modelo AUY220</i>
Centrífugas	<i>Thermo Scientific, modelo Megafuge 40R</i>
Agitador de tubos tipo <i>vortex</i>	<i>Labnet, modelo VX-200</i>
Banho ultrassônico	<i>Unique, modelo Ultracleaner 1400</i>
Mesa agitadora	<i>Quimis, modelo Q225M</i>
Purificador de água	<i>Gehaka, modelo Master Sigma 100</i>
Liofilizador	<i>Thermo, modelo SuperModulo</i>
Sistema LC-MS/MS	<i>Cromatógrafo líquido composto por bomba binária (Shimadzu, modelo LC20ADXR), injetor automático (Shimadzu, modelo SIL20ACXR) e forno de coluna (Shimadzu, modelo CTO20AC) acoplado a espectrômetro de massas (Applied Biosystems, modelo 4000 Q-TRAP)</i>
Coluna para UHPLC	<i>Shimadzu, modelo Shim-Pack XR-ODS II (2,0 x 100 mm, 2,2 µm)</i>

Fonte: Autor.

### 2.2. Padrões e insumos

Os padrões de agrotóxicos e micotoxinas foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha) e da Sigma-Aldrich (Saint Louis, Estados Unidos), respectivamente. Acetonitrila e metanol grau de pureza HPLC foram adquiridos da Tedia (Fairfield, Estados

Unidos). Sulfato de magnésio anidro P.A. foi adquirido da Vetec (Saint Louis, Estados Unidos). PSA P.A. granulometria de 40  $\mu\text{m}$  foi fornecido pela Agilent (Santa Clara, Estados Unidos). Ácido acético glacial P.A. foi adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha). Acetato de amônio P.A. foi fornecido pela Reagen (Colombo, Brasil). Acetato de sódio anidro P.A. foi adquirido da Neon (Suzano, Brasil). Ácido fórmico P.A. foi fornecido pela Panreac (Barcelona, Espanha).

Para o preparo das soluções estoque dos agrotóxicos, pesou-se entre 10 e 20 mg de cada padrão e dissolveu-se em acetonitrila, armazenando-as em frascos de vidro âmbar sob refrigeração à  $-20^{\circ}\text{C}$ . As concentrações variaram entre 1000 a 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , dependendo do valor pesado e da pureza do padrão. Soluções de trabalho (*pools*) contendo mistura das soluções-estoque de todos os agrotóxicos foram preparadas nas concentrações de 1 e 5  $\text{mg L}^{-1}$ , mediante diluição das soluções estoque com acetonitrila. Soluções de trabalho individuais das micotoxinas nas concentrações 0,11 e 1,1  $\text{mg L}^{-1}$  para as aflatoxinas; 10 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  para DON; 0,10 e 10  $\text{mg L}^{-1}$  para OTA; 10 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  para ZEA foram preparadas mediante diluição com acetonitrila.

### 2.3. Condições espectrométricas e cromatográficas

Para otimização dos parâmetros espectrométricos: íon precursor, íons produtos, potenciais de *declustering* (aplicado à *orifice plate* do espectrômetro de massas para separar os íons precursores de material neutro indesejável, principalmente *clusters* de moléculas de solvente), de entrada da zona de auto vácuo (para impedir a entrada de íons indesejáveis), de energia de colisão (aplicado na célula de colisão para acelerar os íons precursores e favorecer o choque com moléculas de gás inerte, promovendo a formação dos íons produtos) e de saída da célula de colisão (para favorecer a transmissão dos íons produto), realizou-se a infusão de soluções dos padrões (1  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ) no espectrômetro de massas.

A fonte de ionização por *electrospray* operou no modo positivo, com voltagem do capilar de 5500 V. A temperatura da *probe* foi de  $500^{\circ}\text{C}$ , o *curtain gas* (aplicado entre a *curtain* e a *orifice plate* do equipamento, para evitar entrada de sujeira) foi mantido à 20 psi, os gases nebulizador (para controle do tamanho das gotas do spray) e auxiliar de secagem do solvente à 30 psi e o gás de colisão à 8 psi.

Para otimização das condições cromatográficas foram avaliados os parâmetros composição e fluxo da fase móvel, gradiente de eluição e temperatura do forno. A condição ótima consistiu na fase móvel composta por (A) solução aquosa 10 mmol L<sup>-1</sup> de acetato de amônio e (B) metanol, ambos acidificados com ácido fórmico a 0,01% v/v, sob um fluxo de 0,35 mL min<sup>-1</sup>. O gradiente de eluição iniciou com 40% B e foi mantido constante até 1 min, em seguida aumentou linearmente para 90% de B até 6 min e foi mantido nessa condição até 10 min. Em seguida, retornou para 40% de B em 1 min, sendo assim mantido até 13 min. A coluna foi mantida a 40 °C e o volume de injeção foi de 9 µL.

#### 2.4. Otimização do procedimento de extração

As abordagens QuEChERS e D&S foram otimizadas para malte e cerveja. A extração não foi otimizada para a matriz resíduo de mosturação por ser um subproduto do malte, pertencendo ao mesmo grupo de matrizes, conforme classificação do documento orientativo para procedimentos de validação e controle de qualidade da União Europeia (EC, 2018(B)).

Durante a otimização, foram utilizados nos experimentos apenas os analitos que possuíam limites estabelecidos pela ANVISA para as matrizes cevada (no caso dos agrotóxicos) ou malte (no caso das micotoxinas), e cujos padrões estavam disponíveis. Para ambas as abordagens, as condições abaixo foram mantidas constantes.

Os grãos de malte foram moídos em moinho equipado com peneira de 2 mm. Em seguida, 2,5 g de malte foram fortificados com 0,01 mg kg<sup>-1</sup> de cada agrotóxico, 5 µg kg<sup>-1</sup> de AFB<sub>1</sub> e AFG<sub>1</sub> e concentrações 3,5 vezes menores para AFB<sub>2</sub> e AFG<sub>2</sub> (devido à composição da mistura padrão), 100 µg kg<sup>-1</sup> de ZEA, 10 µg kg<sup>-1</sup> de OTA e 750 µg kg<sup>-1</sup> de DON. Para cerveja, 2,5 mL foram fortificados num nível 5 vezes menor do que aqueles utilizados para as amostras de malte, já que em geral são utilizados aproximadamente 200 g de malte para cada litro de cerveja produzido (MALTEUROP, 2019).

Após a adição dos analitos, as amostras de malte e cerveja foram deixadas em banho de ultrassom por 10 min para homogeneização. Às amostras de malte foram adicionados 5 mL de água ultrapura, previamente a adição da solução extratora, a fim de promover uma melhor extração dos analitos, principalmente aqueles de características mais polares

(ANASTASSIADES, 2003). A mistura foi então rapidamente agitada em vortex para evitar a formação de grumos.

No tratamento estatístico foram utilizadas as médias das áreas dos 5 analitos que forneceram menores sinais analíticos. Como o volume de solução extratora variou entre as diferentes condições experimentais, essas médias foram ponderadas pelo fator de diluição.

#### 2.4.1. Otimização do método QuEChERS

Um planejamento fatorial  $2^4$  foi realizado para otimização do método QuEChERS, avaliando os fatores: volume e acidificação da acetonitrila, quantidade de sais empregados na etapa de partição das fases e uso de PSA na etapa de *clean-up* (Quadro 5).

**Quadro 5.** Matriz do planejamento  $2^4$  realizado para otimização da abordagem QuEChERS.

Ensaio	Fatores				Respostas	
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>Cerveja</i>	<i>Malte</i>
1	-1	-1	-1	-1	2,61E+04	3,84E+04
2	+1	-1	-1	-1	1,74E+04	4,91E+04
3	-1	+1	-1	-1	2,53E+04	3,63E+04
4	+1	+1	-1	-1	1,72E+04	5,06E+04
5	-1	-1	+1	-1	1,90E+04	3,97E+04
6	+1	-1	+1	-1	2,59E+04	4,48E+04
7	-1	+1	+1	-1	2,06E+04	3,95E+04
8	+1	+1	+1	-1	2,86E+04	4,61E+04
9	-1	-1	-1	+1	2,42E+04	5,34E+04
10	+1	-1	-1	+1	1,80E+04	4,71E+04
11	-1	+1	-1	+1	2,43E+04	2,75E+04
12	+1	+1	-1	+1	1,46E+04	5,18E+04
13	-1	-1	+1	+1	1,99E+04	4,32E+04
14	+1	-1	+1	+1	1,84E+04	4,43E+04
15	-1	+1	+1	+1	2,30E+04	5,02E+04
16	+1	+1	+1	+1	3,01E+04	4,71E+04

Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de MgSO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COONa empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg.

Fonte: Autor.

O procedimento QuEChERS consistiu na adição da fase extratora à amostra, seguida de agitação em *vortex* por 1 min; posterior adição da mistura 4:1 de MgSO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COONa, seguida por nova agitação em *vortex* por 1 min e centrifugação a 4000 rpm por 9 min. Posteriormente, 1 mL do sobrenadante foi transferido para um microtubo contendo 150 mg de MgSO<sub>4</sub> anidro e PSA. Em seguida, os extratos foram agitados por 1 min em *vortex* e centrifugados a 9000 rpm por 9 min. Finalmente, 500 µL do sobrenadante foram transferidos para tubos tipo *vial* filtrante e injetado no sistema LC-MS/MS.

#### 2.4.2. Otimização do método D&S

Na abordagem D&S, a fase extratora foi otimizada avaliando-se os fatores: solvente orgânico, acidificação e volume para cerveja, resultando num planejamento fatorial 2<sup>3</sup> (Quadro 6). Para malte, mais um fator, a proporção de água/solvente orgânico na solução extratora, foi avaliado, resultando num planejamento fatorial 2<sup>4</sup> (Quadro 7).

**Quadro 6.** Matriz do planejamento 2<sup>3</sup> realizado para otimização da abordagem D&S para a matriz cerveja.

Ensaio	Fatores			Respostas
	I	II	III	
1	-1	-1	-1	3,55E+04
2	+1	-1	-1	2,98E+04
3	-1	+1	-1	3,43E+04
4	+1	+1	-1	2,85E+04
5	-1	-1	+1	5,24E+04
6	+1	-1	+1	5,63E+04
7	-1	+1	+1	5,12E+04
8	+1	+1	+1	4,93E+04

Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL.

Fonte: Autor.

**Quadro 7.** Matriz do planejamento 2<sup>4</sup> realizado para otimização da abordagem D&S para a matriz malte.

Ensaio	Fatores				Respostas
	I	II	III	IV	
1	-1	-1	-1	-1	1,73E+04
2	+1	-1	-1	-1	4,85E+04



Ensaio	Fatores				Respostas
	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	
3	-1	+1	-1	-1	9,94E+03
4	+1	+1	-1	-1	4,65E+04
5	-1	-1	+1	-1	2,33E+04
6	+1	-1	+1	-1	5,11E+04
7	-1	+1	+1	-1	1,86E+04
8	+1	+1	+1	-1	5,01E+04
9	-1	-1	-1	+1	3,06E+04
10	+1	-1	-1	+1	5,73E+04
11	-1	+1	-1	+1	3,17E+04
12	+1	+1	-1	+1	5,11E+04
13	-1	-1	+1	+1	4,02E+04
14	+1	-1	+1	+1	5,49E+04
15	-1	+1	+1	+1	3,55E+04
16	+1	+1	+1	+1	5,92E+04

Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: proporção de água/solvente: (-1) 30/70 e (+1) 20/80 v/v; Fator IV: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL.

Fonte: Autor.

O procedimento *D&S* consistiu na adição da fase extratora à amostra, seguida de agitação por 1 h a 350 rpm em mesa agitadora e centrifugação a 4000 rpm por 9 min. Quinhentos microlitros do sobrenadante foram transferidos para tubos tipo *vial* filtrante e injetados no sistema LC-MS/MS.

#### 2.4.3. Avaliação da precisão e veracidade do método selecionado

Para avaliar a precisão e veracidade da condição *D&S* selecionada através dos planejamentos de experimentos supracitados, curvas matrizadas e amostras fortificadas foram preparadas em triplicata para as matrizes cerveja e malte, utilizando-se os mesmos analitos avaliados durante a etapa de otimização. O Quadro 8 apresenta os níveis de concentração avaliados para malte; para cerveja esses valores foram cinco vezes menores. Para o resíduo de mosturação, foram preparadas apenas amostras fortificadas, e as quantificações foram realizadas utilizando as curvas matrizadas de malte.

**Quadro 8.** Níveis de concentração das curvas analíticas e das amostras fortificadas utilizados na avaliação da veracidade e precisão do método para a matriz malte.

<b>Analito</b>	<i>Agrotóxicos</i>	<i>Aflatoxinas</i>	<i>DON</i>	<i>OTA</i>	<i>ZEA</i>
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	0,005 <sup>(1)</sup>	0,0025 <sup>(1)</sup>	0,375 <sup>(1)</sup>	0,005 <sup>(1)</sup>	0,05 <sup>(1)</sup>
	0,01 <sup>(2)</sup>	0,005 <sup>(2)</sup>	0,75 <sup>(2)</sup>	0,01 <sup>(2)</sup>	0,1 <sup>(2)</sup>
	0,025	0,01	1,5	0,025	0,25
	0,05	0,025	3,75	0,05	0,5
	0,1 <sup>(3)</sup>	0,05 <sup>(3)</sup>	7,5 <sup>(3)</sup>	0,1 <sup>(3)</sup>	1 <sup>(3)</sup>
(1) Limite de detecção almejado; (2) Limite de quantificação almejado/Amostra fortificada de nível mais baixo; (3) Amostra fortificada de nível mais alto.					

Fonte: Autor.

## 2.5. Validação do procedimento analítico

O procedimento analítico foi validado de acordo com os parâmetros estabelecidos pelos documentos SANTE/11813/2017, de 01 de janeiro de 2018 (EC, 2018(B)), e EC/401/2006, de 23 de fevereiro de 2006 (EC, 2018(C)), referências internacionais nas áreas de análises de agrotóxicos e micotoxinas, respectivamente. As diretrizes do MGQA do MAPA (BRASIL, 2011) também foram observadas.

Foram realizados 3 dias de experimentos para as matrizes malte e cerveja. A validação da matriz resíduo da mosturação foi feita através de um procedimento de extensão de escopo a partir do procedimento analítico validado para malte, pois ambos pertencem ao mesmo grupo de matrizes conforme o documento orientativo SANTE/11813/2017.

### 2.5.1. Seletividade e efeito de matriz

A seletividade foi verificada através da análise de possíveis sinais interferentes, nos tempos de retenção previstos para os analitos. Tais sinais, se existentes, não poderiam ultrapassar 30% do sinal correspondente ao limite de detecção (LD). Este, por sua vez, foi definido como o menor nível cuja razão sinal/ruído foi maior ou igual a três (BRASIL, 2011).

O efeito de matriz é causado pela interferência de componentes advindos da matriz na determinação dos analitos, em relação ao sinal analítico que seria produzido na presença

apenas do solvente. Como as curvas analíticas utilizadas foram matrizadas, a avaliação do efeito de matriz ficou dispensada (BRASIL, 2011).

### 2.5.2. Linearidade

Segundo o MGQA, linearidade é a capacidade do método em produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito dentro de um intervalo especificado, que deve englobar o Limite Máximo de Resíduo (LMR) ou, caso não exista, o Limite Mínimo de Desempenho Requerido (LMDR). O LMR é o teor máximo permitido e o LMDR o teor mínimo que deve ser detectável e passível de confirmação para um dado resíduo em uma determinada matriz (BRASIL, 2011).

Curvas analíticas com cinco níveis de concentração, em sextuplicata, foram preparadas, resultando em 30 respostas instrumentais por dia de validação, conforme Quadro 9 (BRASIL, 2011). Os níveis utilizados para matriz cerveja foram cinco vezes menores, pelos motivos anteriormente expostos. O primeiro nível de concentração foi preparado apenas para fins qualitativos, não sendo utilizado para quantificação.

**Quadro 9.** Níveis de concentração das curvas analíticas e de extratos fortificados utilizados na validação do método para a matriz malte.

<b>Analito</b>	<i>Agrotóxicos</i>	<i>Aflatoxinas</i>	<i>DON</i>	<i>OTA</i>	<i>ZEA</i>
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	0,005 <sup>(1)</sup>	0,0025 <sup>(1)</sup>	0,375 <sup>(1)</sup>	0,005 <sup>(1)</sup>	0,05 <sup>(1)</sup>
	0,01 <sup>(2)</sup>	0,005 <sup>(2)</sup>	0,75 <sup>(2)</sup>	0,01 <sup>(2)</sup>	0,1 <sup>(2)</sup>
	0,02	0,01	1,5	0,02	0,2
	0,035	0,0175 <sup>(3)</sup>	2,625	0,035	0,35
	0,05 <sup>(3)</sup>	0,025	3,75 <sup>(3)</sup>	0,05 <sup>(3)</sup>	0,5 <sup>(3)</sup>
	0,1 <sup>(4)</sup>	0,05 <sup>(4)</sup>	7,5 <sup>(4)</sup>	0,1 <sup>(4)</sup>	1 <sup>(4)</sup>

(1) Limite de detecção, não utilizado para quantificação; (2) Limite de quantificação/Amostra fortificada no nível mais baixo; (3) Amostra fortificada no nível intermediário; (4) Amostra fortificada no nível mais alto.

Fonte: Autor.

O limite de quantificação (LQ) foi definido como o menor nível de concentração da curva de calibração com veracidade e precisão aceitáveis (BRASIL, 2011). No caso das micotoxinas, foi estabelecido de acordo com o LMT de cada substância.

Como preconizado pelo MGQA, todas as leituras instrumentais foram realizadas aleatoriamente e os ajustes das curvas de calibração não foram forçadas a passar pela origem (BRASIL, 2011). Devido à preponderância do perfil heterocedástico nas respostas instrumentais advindas de detectores baseados em contagem, caso da espectrometria de massas (MAGALHÃES, 2017), o Método dos Mínimos Quadrados Ponderados foi empregado para as regressões das curvas analíticas, utilizando como ponderador o inverso da concentração ou o inverso da variância de cada nível, conforme orientação do SANTE/11813/2017.

Os critérios adotados para avaliação da linearidade variam dentre as diretrizes adotadas neste trabalho. No caso dos agrotóxicos, o SANTE/11813/2017 e o MGQA estabelecem que deve ser observada uma faixa de concentrações calculadas pela regressão para os pontos da curva analítica de no máximo  $\pm 20\%$  do valor esperado para cada ponto. Já para as micotoxinas, a EC/401/2006 não estabelece critérios específicos para esse parâmetro, e o MGQA estipula um teste  $t$  com os valores obtidos para  $r^2$  para avaliação da adequabilidade do ajuste, segundo a Equação 1.

$$t_r = |r| \sqrt{\frac{N-2}{1-r^2}} \quad (1)$$

Onde  $N$  é o número de pontos de calibração preparados (no caso deste trabalho, igual a 30), e  $r$  é o coeficiente de correlação linear. Se o valor de  $t_r$  for maior ou igual ao valor de  $t$  crítico bilateral, para nível de confiança igual a 95% e  $(N - 2)$  graus de liberdade, considera-se que a faixa é linear (rejeita-se a hipótese nula de que não há correlação entre  $x$  e  $y$ ). Por ser a diretiva mais abrangente, foram adotados os critérios previstos pelo MGQA.

### 2.5.3. Veracidade

Os ensaios de recuperação visam avaliar a veracidade do método: a concordância entre a média de um número suficientemente grande de resultados e o valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO, 2012(A) §2.14). A recuperação foi estimada pela Equação 2.

$$R\% = \frac{\text{Concentração obtida}}{\text{Concentração esperada}} \cdot 100 \quad (2)$$

Para fins de validação de agrotóxicos, o valor encontrado deve ficar entre 70% e 120% (EC, 2018(B)). Já para as micotoxinas, os valores variam de acordo com o Quadro 10.

**Quadro 10.** Faixas de recuperação aceitáveis para as micotoxinas de acordo com o nível de concentração.

Nível de concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	R% aceitável			
	<i>Aflatoxinas</i>	<i>OTA</i>	<i>ZEA</i>	<i>DON</i>
<1	50-120	50-120	60-120	60-110
1 à 10	70-110	70-110		
>10	80-110		70-120	
$\leq 50$				
> 50		70-120		
100 à 500				
> 500			70-120	

Fonte: EC, 2018(C), adaptado.

Na ausência de materiais de referência certificados para avaliação da veracidade, devem-se analisar no mínimo seis réplicas de matriz branca fortificada com os padrões de calibração previamente à extração, em no mínimo três níveis de concentração (BRASIL, 2011). Neste trabalho, os níveis utilizados podem ser encontrados no Quadro 9 anteriormente apresentado.

#### 2.5.4. Precisão

A precisão estima a dispersão dos resultados entre ensaios independentes relativos a uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas de acordo com a forma desejada de expressão: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

A repetibilidade é a precisão intracorrída, ou seja, o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas efetuadas sob as mesmas condições de medição (BRASIL, 2011; INMETRO, 2012 §2.21). Já a precisão intermediária é avaliada alterando-se, por exemplo, os dias de análise, analistas, equipamentos, lotes de solventes e reagentes e as condições ambientais (BRASIL, 2011; INMETRO, 2012(A) §2.23). Ambas foram estimadas pela Equação 3:

$$CV\% = \frac{S_R}{R} 100 \quad (3)$$

Onde  $CV\%$  é o coeficiente de variação ou desvio-padrão relativo,  $S_R$  é o desvio-padrão das recuperações para um dado nível de concentração, e  $R$  é a média das recuperações para um mesmo nível. Para fins de validação de agrotóxicos, o valor encontrado deve ser menor ou igual a 20% (EC, 2018(B)). Para as micotoxinas, os valores devem ser iguais ou menores que os mostrados no Quadro 11.

**Quadro 11.** Valores de coeficiente de variação aceitáveis para as micotoxinas de acordo com o nível de concentração.

Nível de concentração ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	CV% aceitável				
	<i>Aflatoxinas</i>	<i>OTA</i>	<i>ZEA</i>	<i>DON</i>	
<1	Dado pela Equação de Horwitz multiplicada por 0,66: $H = 2^{(1 - 0,5 \cdot \log C)}$ Onde “C” é a concentração em fração mássica; ex.: $C (0,01 \text{ ppm}) = 0,01 \cdot 10^{-6} = 10^{-8}$	$\leq 40$		$\leq 20$	
1 à 10			$\leq 40$		
>10					
$\leq 50$			$\leq 20$		
> 50					
100 à 500				$\leq 25$	
> 500					

Fonte: EC, 2018(C), adaptado.

A reprodutibilidade somente pode ser estimada mediante a participação em um ensaio interlaboratorial. Neste trabalho, uma amostra de aveia, pertencente ao mesmo grupo de matrizes do malte segundo a diretriz SANTE/11813/2017 (EC, 2018(B)) e referente à um ensaio de proficiência provido pela Fundação Ezequiel Dias (FUNED), foi analisada para fornecer um indicativo de reprodutibilidade do procedimento analítico, seguindo a mesma marcha analítica das demais amostras.

#### 2.5.5. Incerteza de medição analítica

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia, a incerteza de medição é um “parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas” (INMETRO, 2012(A) §2.26). Um resultado de medição

não está completo se não houver expressão de sua incerteza, e sua avaliação ou ao menos a estimação de seus principais componentes é requisito da norma ISO/IEC 17025:2005. A incerteza final, que acompanha a expressão do resultado, é obtida pela combinação das incertezas de múltiplas fontes do procedimento analítico, sendo também chamada Incerteza Padrão Combinada,  $u_c$ , calculada neste trabalho de acordo com a Equação 4.

$$u_c = \sqrt{s(P)^2 + s(x_0)^2} \quad (4)$$

Neste trabalho, as respostas instrumentais da curva de calibração,  $s(x_0)$ , e da precisão intermediária advinda dos ensaios de recuperação,  $s(P)$ , foram consideradas como fontes de incerteza. No caso da curva de calibração, a incerteza da concentração estimada  $x_0$  advinda da leitura instrumental  $y_0$  é dada pela Equação 5 (INMETRO, 2012(B)):

$$\begin{aligned} s(x_0) = & \left( \left( \frac{\partial x_0}{\partial y_0} \right)^2 [s^2(y_0) + s_A^2(y_0)] + \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_0} \right)^2 s^2(p_0) + \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_1} \right)^2 s^2(p_1) + \dots \right. \\ & + \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_n} \right)^2 s^2(p_n) + 2 \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_0} \right) \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_1} \right) cov(p_0, p_1) + \dots \\ & \left. + 2 \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_{n-1}} \right) \left( \frac{\partial x_0}{\partial p_n} \right) cov(p_{n-1}, p_n) \right)^{1/2} \quad (5) \end{aligned}$$

Onde  $s^2(y_0)$  é a variância das respostas instrumentais,  $s_A^2(y_0)$  é a variância das áreas das respostas instrumentais,  $s^2(p_0)$ ,  $s^2(p_1)$  ...  $s^2(p_n)$  são as variâncias e  $cov(p_0, p_1)$  ...  $cov(p_{n-1}, p_n)$  as covariâncias dos parâmetros ajustados.

Já a incerteza advinda da precisão intermediária é dada pela Equação 6 (INMETRO, 2012(B)):

$$s(P) = x_0 \left( \frac{CV_{95}}{100} \right) \quad (6)$$

A incerteza expandida é dada pela multiplicação de  $u_c$  por um fator de abrangência  $k$ . Neste trabalho, o nível da confiança de 95% foi utilizado, como recomendado pelo MGQA (BRASIL, 2011).

À semelhança da linearidade, os critérios adotados para aceitabilidade da incerteza expandida estimada variam dentre as diretrizes adotadas. No caso dos agrotóxicos, o SANTE/11813/2017 estabelece que a incerteza de medição expandida relativa deve ser inferior ou igual a 50% para um nível de confiança de 95%. Já para as micotoxinas, a EC/401/2006 estabelece o cálculo de incerteza padrão máxima usando a Equação 7.

$$U_f = \sqrt{(LD / 2)^2 + (\alpha \cdot C)^2} \quad (7)$$

Onde  $LD$  é o limite de detecção do método,  $C$  é a concentração do nível de interesse e  $\alpha$  é um fator numérico variável, igual à 0,2 se  $C \leq 50$  ppb; 0,18 se  $51 \leq C \leq 500$  ppb; 0,15 se  $501 \leq C \leq 1000$ ; 0,12 se  $1001 \leq C \leq 10000$  e 0,1 se  $C > 10000$  (EC, 2018(C)).

O MGQA estabelece que devem ser observados os critérios estabelecidos nas diretrizes específicas, como aqueles discutidos acima. Portanto, neste trabalho, ambos foram adotados (BRASIL, 2011).

## 2.6. Amostras

As amostras brancas ou não de malte, resíduo da mosturação e cerveja utilizadas neste trabalho foram fornecidas por cervejarias do estado de Minas Gerais, com exceção das amostras de cervejas adquiridas no comércio local de Pedro Leopoldo. A relação completa pode ser encontrada no Quadro 12.

**Quadro 12.** Descrição das amostras analisadas.

<b>Código</b>	<b>Descrição</b>
223_A	<i>Malte de aveia, cerveja tipo gose 223</i>
223_P	<i>Malte de cevada, cerveja tipo gose 223</i>
223_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja tipo gose 223</i>
223_C	<i>Cerveja tipo gose 223</i>
226_P	<i>Malte de cevada, cerveja tipo pilsen 226</i>
226_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja tipo pilsen 226</i>
226_C	<i>Cerveja tipo pilsen 226</i>
227_P	<i>Malte de cevada, cerveja tipo american ipa 227</i>
227_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja tipo american ipa 227</i>



<b>Código</b>	<b>Descrição</b>
227_C	<i>Cerveja tipo american ipa 227</i>
228_A	<i>Malte de aveia, cerveja tipo double ipa 228</i>
228_P	<i>Malte de cevada, cerveja tipo double ipa 228</i>
228_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja tipo double ipa 228</i>
228_T	<i>Malte de trigo, cerveja tipo double ipa 228</i>
228_C	<i>Cerveja tipo double ipa 228</i>
G	<i>Malte de cevada tipo Golden ale</i>
G_R	<i>Resíduo de mosturação do malte de cevada tipo Golden ale</i>
G_C	<i>Cerveja do malte de cevada tipo Golden ale</i>
L	<i>Malte de cevada tipo lager</i>
L_R	<i>Resíduo de mosturação do malte de cevada tipo lager</i>
238_M	<i>Malte de cevada, cerveja 238</i>
238_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja 238</i>
238_C	<i>Cerveja 238</i>
240_M	<i>Malte de cevada, cerveja 240</i>
240_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja 240</i>
240_C	<i>Cerveja 240</i>
241_M	<i>Malte de cevada, cerveja 241</i>
241_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja 241</i>
241_C	<i>Cerveja 241</i>
738_M	<i>Malte de cevada, chope 738</i>
738_R	<i>Resíduo de mosturação do chope 738</i>
738_C	<i>Chope 738</i>
902_M	<i>Malte de cevada, cerveja 902</i>
902_R	<i>Resíduo de mosturação da cerveja 902</i>
902_C	<i>Cerveja 902</i>
C_1	<i>Cerveja pilsen 1</i>
C_2	<i>Cerveja pilsen 2</i>
C_3	<i>Cerveja pilsen 3</i>
C_4	<i>Cerveja pilsen 4</i>
C_5	<i>Cerveja pilsen 5</i>

Fonte: Autor.

Para as análises foram preparadas curvas analíticas matrizadas com amostras brancas em cinco níveis de concentração, os mesmos praticados durante a validação dos procedimentos e expostos no Quadro 9. Amostras fortificadas foram preparadas em dois

níveis de concentração, o LQ e o último nível calibrado. As injeções ocorreram em triplicata e em modo aleatório. Os níveis utilizados para matriz cerveja foram cinco vezes menores pelos motivos anteriormente expostos.

Para avaliação da conformidade dos níveis de concentração das substâncias identificadas foram utilizados, no caso das amostras de malte, os limites estabelecidos pela ANVISA para essa matriz e/ou para o cereal de origem (cevada, aveia, trigo etc.) (ANVISA, 2011; ANVISA, 2019). Como grande parte do malte utilizado no Brasil é importado e, nesse caso, a Instrução Normativa N° 48, de 12 de dezembro de 2017 do MAPA estabelece que sejam seguidos os limites previstos pelo Codex Alimentarius, estes também foram levados em conta. Essa mesma Instrução Normativa estabelece que “quando se tratar de substância banida, proibida ou de uso não autorizado para a cultura analisada (...) o limite de referência para a tomada da ação regulatória será o respectivo limite de quantificação do método” (BRASIL, 2020).

No caso da matriz resíduo de mosturação, dado que o Brasil ainda não possui limites estabelecidos para agrotóxicos e micotoxinas em alimentos para animais, foram observados aqueles estabelecidos pelo Codex para a matriz mais próxima contemplada em sua base de dados, palha e forragem de cevada (CAC, 2019). Como pela definição os limites para essa matriz foram estabelecidos para o material seco, as amostras foram submetidas à liofilização antes de sua análise.

Para a matriz cerveja foram adotados os limites estabelecidos para a matéria prima, de acordo com a Instrução Normativa N° 65, de 10 de dezembro de 2019, respeitando a proporção utilizada (BRASIL, 2019). Como regra geral também foi adotado um fator de 1/5 do limite original, pelos motivos expostos anteriormente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Condições espectrométricas e cromatográficas

Os parâmetros espectrométricos otimizados, bem como os tempos de retenção de cada analito, podem ser encontrados no Apêndice I. O potencial de entrada utilizado para todos os compostos foi de 10 eV. Um mínimo de 2 íons produto foram monitorados para cada composto, no intuito de se obter a intensidade relativa dos íons (razão entre a área do pico de qualificação pela área do pico de quantificação), parâmetro importante para distinguir os analitos de outros coeluentes ou de interferências da matriz. A transição de quantificação foi escolhida com base no pico de maior intensidade para o analito, com exceção daqueles que apresentaram algum sinal interferente ou com relação sinal/ruído menor que 3. A transição de qualificação foi aquela de segunda maior intensidade que atendeu também aos mesmos requisitos; para alguns analitos mais de uma transição de qualificação foi monitorada. A média das intensidades relativas dos pontos da curva de calibração para cada composto foi calculado e também um intervalo máximo de variação de 30%, valor recomendado pelo SANTE/11813/2017 (EC, 2018(B)). Em seguida, foi verificado se a média das intensidades relativas de cada nível de fortificação estava contida dentro desse intervalo máximo de variação permitido, sendo os resultados satisfatórios para todos os analitos.

Para otimização das condições cromatográficas, fez-se um levantamento bibliográfico em relação aos métodos cromatográficos multiclasse para separação simultânea de agrotóxicos e micotoxinas, e que utilizavam uma coluna cromatográfica com características semelhantes à coluna que estava disponível no laboratório, utilizada para a separação de agrotóxicos. As informações obtidas foram reunidas no Quadro 13, bem como as condições cromatográficas do método otimizado. Os parâmetros fluxo, gradiente e temperatura do forno foram avaliados durante a otimização.

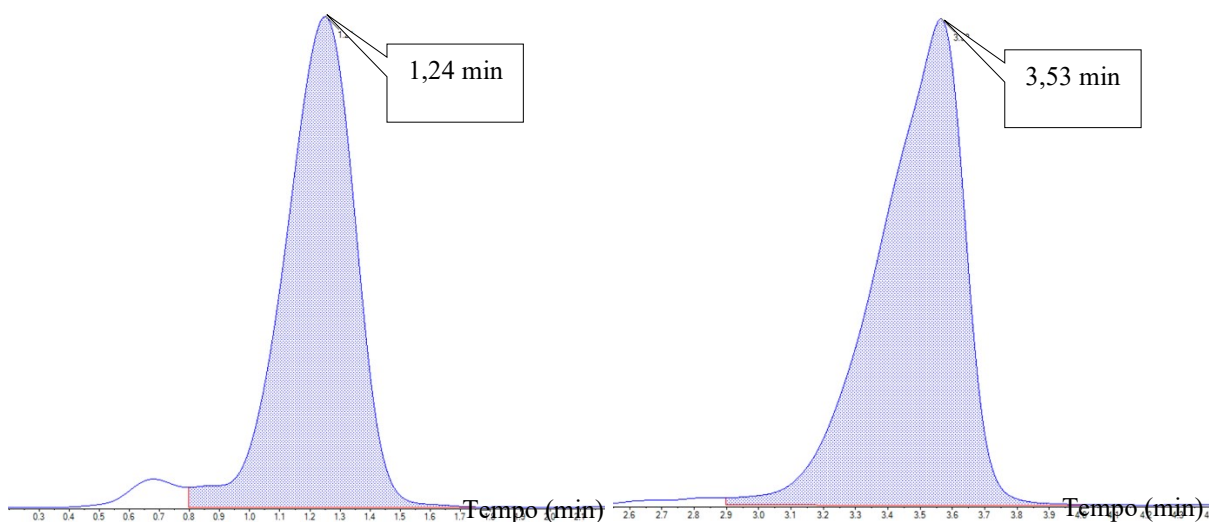
**Quadro 13.** Comparação das condições cromatográficas entre quatro métodos multiclasse descritos na literatura e o método otimizado.

Parâmetro	Método I	Método II	Método III	Método IV	Método otimizado
<i>Fases móveis</i>	A: solução aquosa contendo 10 mmol L <sup>-1</sup> de CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> e 0,01% v/v de HCOOH B: metanol	A: solução aquosa de CH <sub>3</sub> COOH 0,5% v/v B: metanol com 0,5% v/v de CH <sub>3</sub> COOH	A: solução aquosa contendo 4 mmol L <sup>-1</sup> HCOONH <sub>4</sub> e 0,01% v/v de HCOOH B: solução em metanol contendo 4 mmol L <sup>-1</sup> HCOONH <sub>4</sub> e 0,01% v/v de HCOOH	A: Solução aquosa de 0,1% v/v de HCOOH B: metanol	A: solução aquosa contendo 10 mmol L <sup>-1</sup> de CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> e 0,01% v/v de HCOOH B: solução em metanol contendo 0,01% v/v de HCOOH
<i>Fluxo</i> ( $\mu\text{L min}^{-1}$ )	500	350	300	300	350
<i>Gradiente</i>	0-1 min: 50% B; 1-7 min: 50-80% B; 7-11 min: 80-90% B; 11-11:50 min: 90-50% B; 11:50-13 min: 50% B	0-5 min: 40% B; 5-5:30 min: 40-90% B; 5:30-6 min: 90% B; 6-7 min: 90-40% B	0-1 min: 5% B; 1-7 min: 5-100% B; 7-11 min: 100% B; 11-11,5 min: 100-5% B; 11,5-13 min: 5% B	0-1 min: 10% B; 1-5 min: 10-95% B; 5-6,5 min: 95% B; 6,5-8 min: 95-10% B	0-1 min: 40% B; 1-7 min: 40-90% B; 7-11 min: 90% B; 11-11:50 min: 90-40% B; 11:50-13 min: 40% B
<i>Coluna</i>	Shim-Pack XR-ODS II, 2,0 x 100 mm, 2,2 $\mu\text{m}$ , Shimadzu	Zorbax RR HD High Resolution, 2,1 x 50 mm, 1,8 $\mu\text{m}$ , Agilent	Hypersil GOLD aQ, 2,1 x 100 mm, 1,9 $\mu\text{m}$ , Thermo Scientific	Kinetex, 2,1 x 100 mm, 2,6 $\mu\text{m}$ , Phenomenex	Shim-Pack XR-ODS II, 2,0 x 100 mm, 2,2 $\mu\text{m}$ , Shimadzu
<i>Temperatura do forno</i> (°C)	60	30	30	40	40
<i>Volume de injeção</i> ( $\mu\text{L}$ )	9	5	10	2	9
<i>Referência</i>	BRASIL, 2017	SILVA, 2019	MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ, 2016 e 2015	KUANG, 2013	-

Fontes: vide linha “Referências” (adaptados).

Como exemplo das condições avaliadas, a Figura 2 apresenta os cromatogramas obtidos para a micotoxina AFB<sub>1</sub> empregando o Método I e o método otimizado.

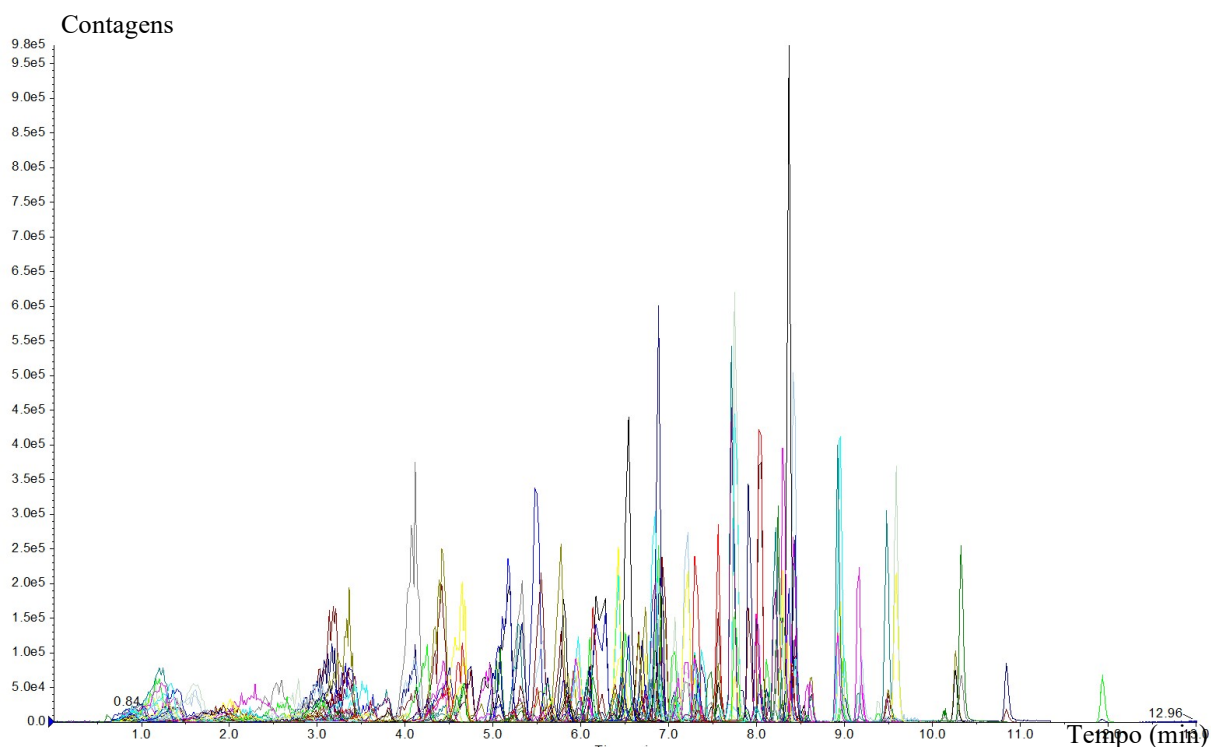
**Figura 2.** Cromatogramas obtidos para a micotoxina AFB<sub>1</sub> com o Método I (A) e o método otimizado (B).



Fonte: Autor.

Pode-se observar que, utilizando-se o método otimizado, houve um aumento considerável do tempo de retenção da AFB<sub>1</sub> (de 1,24 min para 3,53 min). Em geral, as aflatoxinas e DON apresentaram pequena interação com a fase estacionária (C18) e tempos de retenção baixos, devido à polaridade relativamente alta desses compostos. A fim de aumentar a interação dos analitos com a fase estacionária, avaliou-se o aumento da proporção da fase aquosa durante o primeiro minuto de corrida, e a diminuição do fluxo e da temperatura do forno da coluna, resultando nas condições do método otimizado. A Figura 3 mostra o cromatograma de íons extraídos referente a todos os compostos monitorados, obtidos com o método cromatográfico otimizado.

**Figura 3.** Cromatograma de íons extraídos de todos os 251 compostos (244 pesticidas e 7 micotoxinas) monitorados utilizando o método cromatográfico otimizado.



Fonte: Autor.

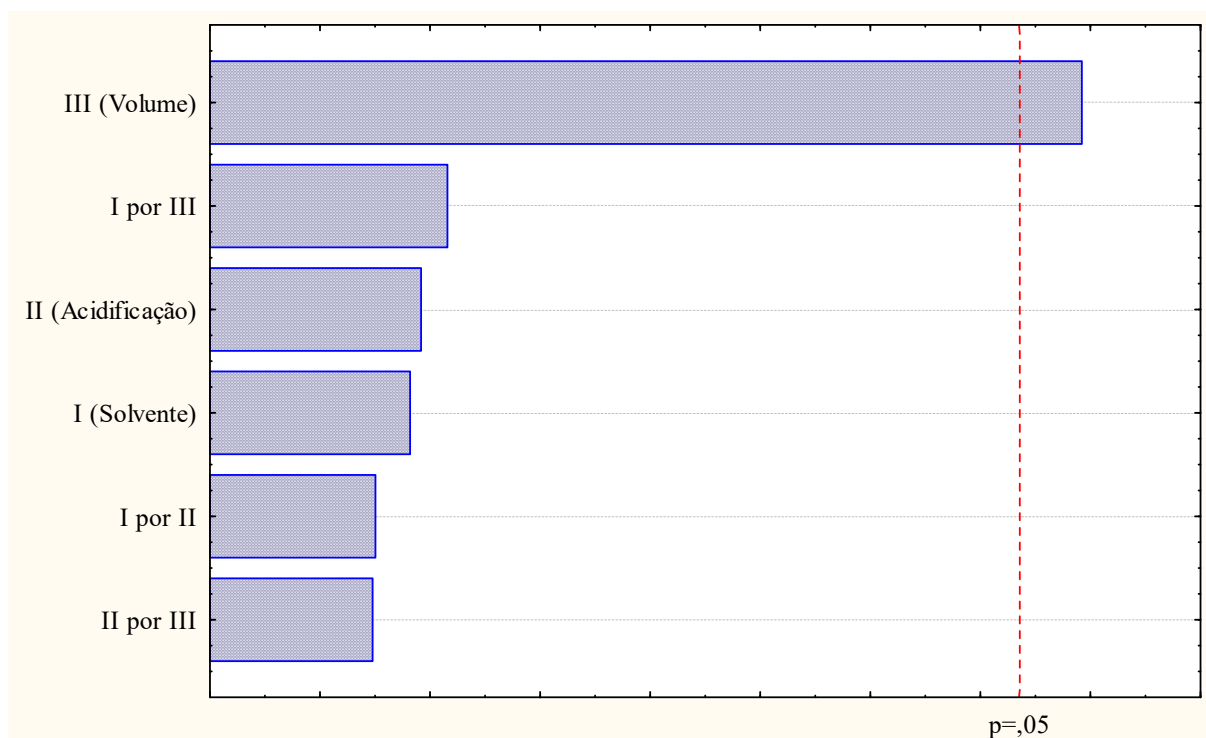
### 3.2. Otimização do procedimento de extração

As respostas dos planejamentos de experimentos apresentadas nos Quadros 5, 6 e 7 foram estatisticamente tratadas utilizando o *software* Statistica. As médias das áreas dos agrotóxicos fipronil, deltametrina e lufenuron, e das micotoxinas DON e AFG<sub>1</sub> foram as respostas utilizadas no tratamento estatístico, por serem os analitos que forneceram os menores sinais analíticos.

#### 3.2.1. Otimização da extração para a matriz cerveja

A avaliação estatística das respostas instrumentais obtidas para o procedimento *D&S* para a matriz cerveja, através do gráfico de Pareto (Figura 4), mostrou que apenas o parâmetro volume de solução extratora teve impacto estatístico significativo nas áreas dos analitos avaliados ( $p$  valor < 0,05).

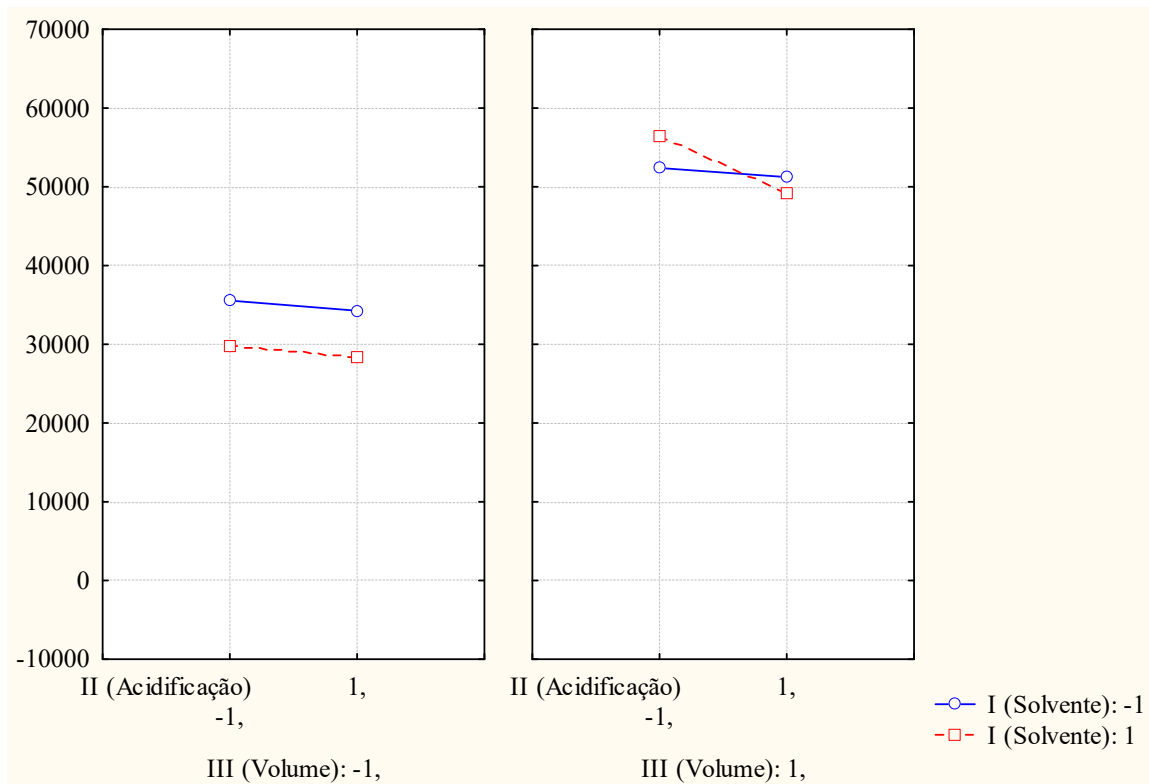
**Figura 4.** Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial  $2^3$  para otimização da extração em cerveja por *D&S*. Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL.



Fonte: Autor.

Para identificar a condição ótima, o gráfico de médias marginais para os parâmetros analisados (Figura 5) foi plotado. Analisando esse gráfico, percebe-se que as áreas médias foram superiores na condição de maior volume de solução extratora, e que a acidificação da solução extratora teve pouca influência na eficiência da extração, bem como a natureza do solvente. Esse comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que um maior volume de solução extratora equivale a uma maior proporção de solvente em relação à amostra, o que favorece a transferência dos analitos desta para aquela fase. Assim, como a condição de extração que forneceu as maiores áreas médias foi a que envolveu ou so de 10 mL de acetonitrila não acidificada, foi ela a selecionada para a extração de micotoxinas e agrotóxicos em 2,5 mL cerveja, empregando o procedimento *D&S*.

**Figura 5.** Gráfico das médias marginais dos parâmetros analisados no planejamento fatorial  $2^3$  para otimização da extração em cerveja por D&S. Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL.

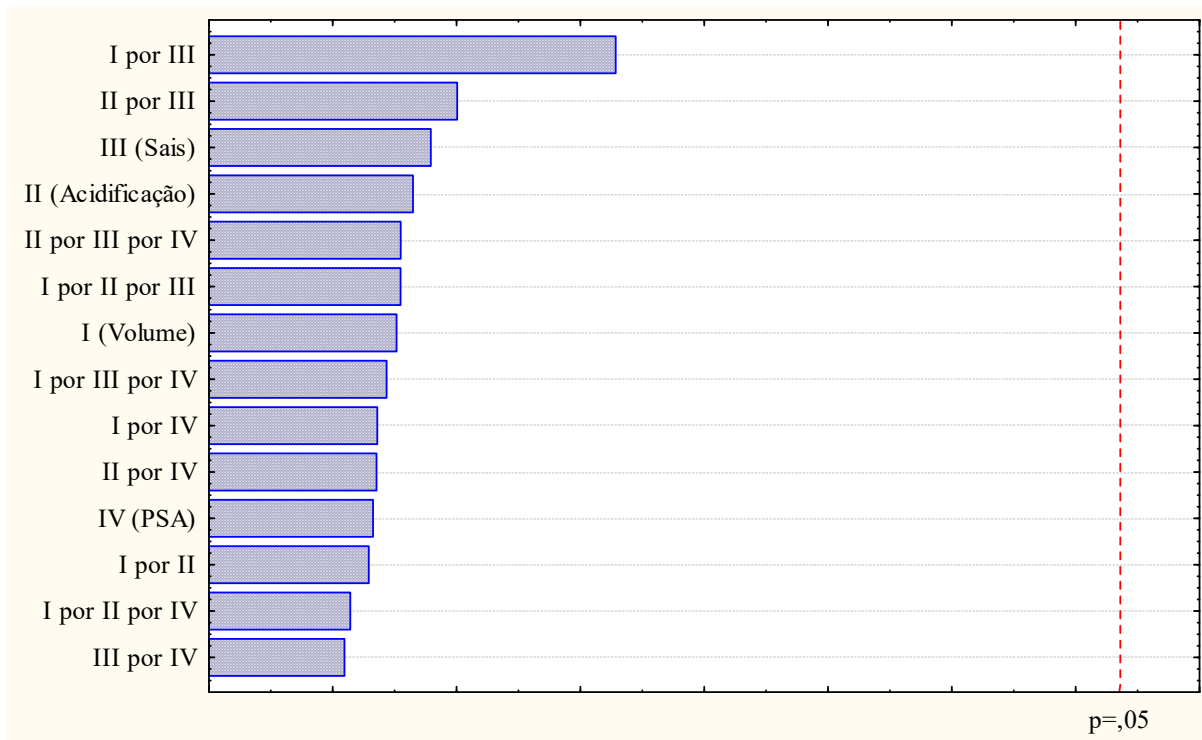


Fonte: Autor.

Para o procedimento QuEChERS, o gráfico de Pareto (Figura 6) mostra que nenhum dos parâmetros analisados apresentou significância estatística ao nível de 95% de confiança. Além disso, não foi observado sinal da OTA nos ensaios em que foi utilizado PSA na etapa de *clean-up*, devido provavelmente à interação da carboxila presente na estrutura química desse analito com esse quelante bidentado. Assim, os cenários envolvendo seu uso foram desconsiderados no tratamento estatístico para extração por QuEChERS.



**Figura 6.** Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em cerveja por QuEChERS. Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de  $MgSO_4/CH_3COONa$  empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg.

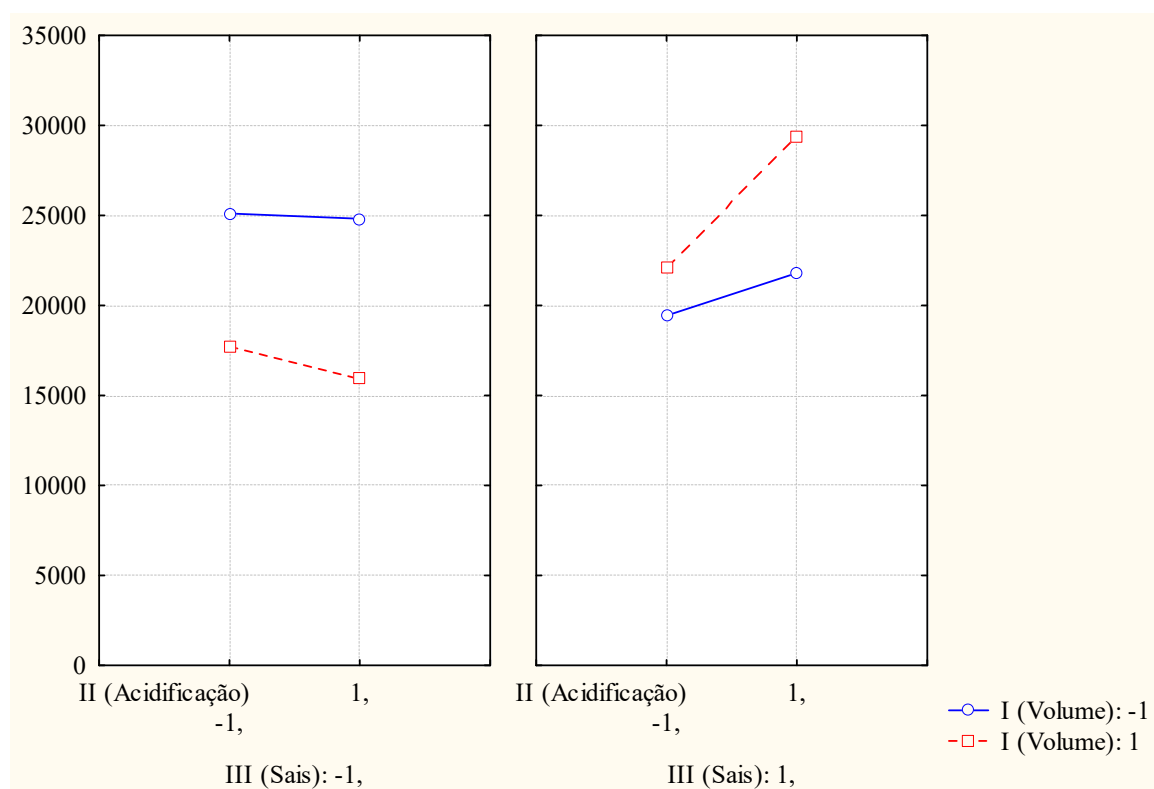


Fonte: Autor.

Apesar de nenhum parâmetro ter sido significativo no nível estipulado, o gráfico das médias marginais (Figura 7) foi plotado numa tentativa de se identificar a condição que favoreceu a extração. Foi possível notar que houve uma proporção ótima entre a quantidade de solução extratora e a quantidade de sais de partição, o que já era esperado. Pode-se perceber que a acidificação não teve impacto apreciável para uma quantidade de sais menor, mas levou a um aumento acentuado no segundo. É possível que o uso de um menor volume de acetonitrila tenha sido um fator limitante para a transferência dos analitos para a fase orgânica, e por esse motivo a acidificação nesse ponto não alterou significativamente a extração dos analitos. Entretanto, quando um maior volume de acetonitrila e uma maior quantidade dos sais de partição foram empregados, a acidificação deve ter proporcionado o adequado tamponamento do meio, o que favoreceu a extração dos analitos. Portanto, a condição selecionada para o procedimento QuEChERS consistiu na extração de 2,5 mL cerveja empregando 5 mL de acetonitrila acidificada com 1% v/v de ácido acético, partição

com a mistura de 2 g de sulfato de magnésio e 0,5 g de acetato de sódio, seguida da secagem da água de 1 mL de extrato com 150 mg de sulfato de magnésio anidro.

**Figura 7.** Gráfico das médias marginais dos parâmetros analisados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em cerveja por QuEChERS. Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de  $MgSO_4/CH_3COONa$  empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg.



Fonte: Autor.

### 3.2.2. Comparação: *D&S* versus *QuEChERS* para cerveja

As áreas médias individuais e globais para os cinco analitos de menor sensibilidade foram reunidas na Tabela 2 para fins de comparação da eficiência de extração, obtidas nos procedimentos *D&S* e *QuEChERS* otimizados. Pela análise dos resultados, verificou-se que ambos os procedimentos foram bem próximos. Isso pode ser explicado levando-se em conta que, as diferenças básicas entre esses métodos são as etapas de partição líquido-líquido com adição de sais e de *clean-up* presentes no *QuEChERS* e ausentes no *D&S*. No entanto, a partição tem maior impacto para analitos polares, pois estes têm a transferência para a fase

orgânica favorecida pela adição de sais; como os analitos de menores áreas médias foram, em sua maioria, apolares (logs P: 5,12; 4; 5,43 e 0,5 para lufenuron, fipronil, deltametrina e AFG<sub>1</sub>, respectivamente) (NIH, 2019), não houve impacto apreciável dessa etapa na extração. Já a etapa de *clean-up* tem maior impacto na retirada de interferentes em matrizes mais complexas, como cereais ou produtos de origem animal, o que não é o caso da cerveja, fundamentalmente aquosa. Entretanto, para a AFG<sub>1</sub>, que é o analito de menor LMT dentre os avaliados, a extração via *D&S* forneceu área cerca de quatro vezes superior à obtida por QuEChERS. Assim, levando-se em consideração a maior simplicidade desse procedimento, com menos etapas e menor consumo de reagentes, este foi selecionado para a extração dos analitos em cerveja.

**Tabela 2.** Áreas médias e globais para os analitos avaliados em relação às condições otimizadas para *D&S* e QuEChERS.

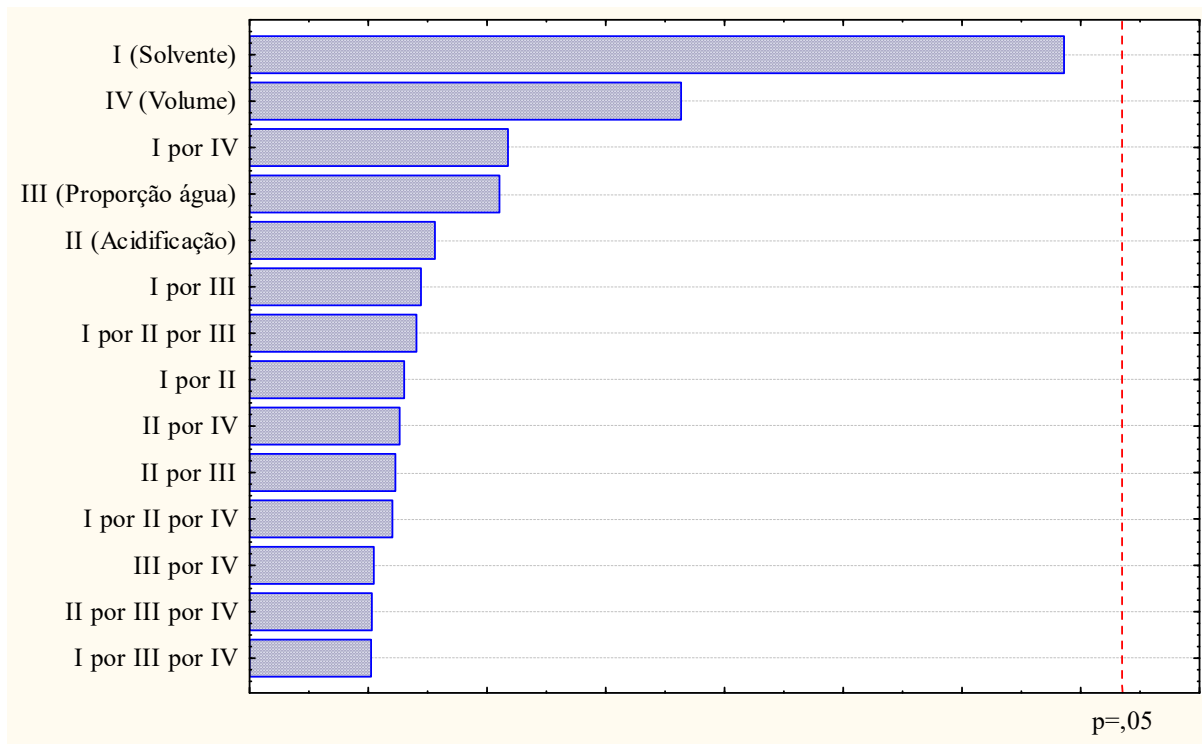
Método	AFG <sub>1</sub>	DON	Deltametrina	Fipronil	Lufenuron	Média global
<i>D&amp;S</i>	8,59E+04	2,08E+04	1,25E+04	9,89E+03	1,97E+04	5,95E+04
QuEChERS	2,10E+04	1,61E+04	3,51E+04	1,00E+04	4,44E+04	5,06E+04
Razão de áreas	4,09	1,29	0,36	0,99	0,44	1,18

Fonte: autor.

### 3.2.3. Otimização da extração para a matriz malte

A avaliação estatística das respostas instrumentais obtidas pelo procedimento *D&S* para a matriz malte, através do gráfico de Pareto (Figura 8), mostrou que nenhum parâmetro avaliado apresentou significância ao nível de 95% de confiança, sendo o solvente o que mais se aproximou dessa condição.

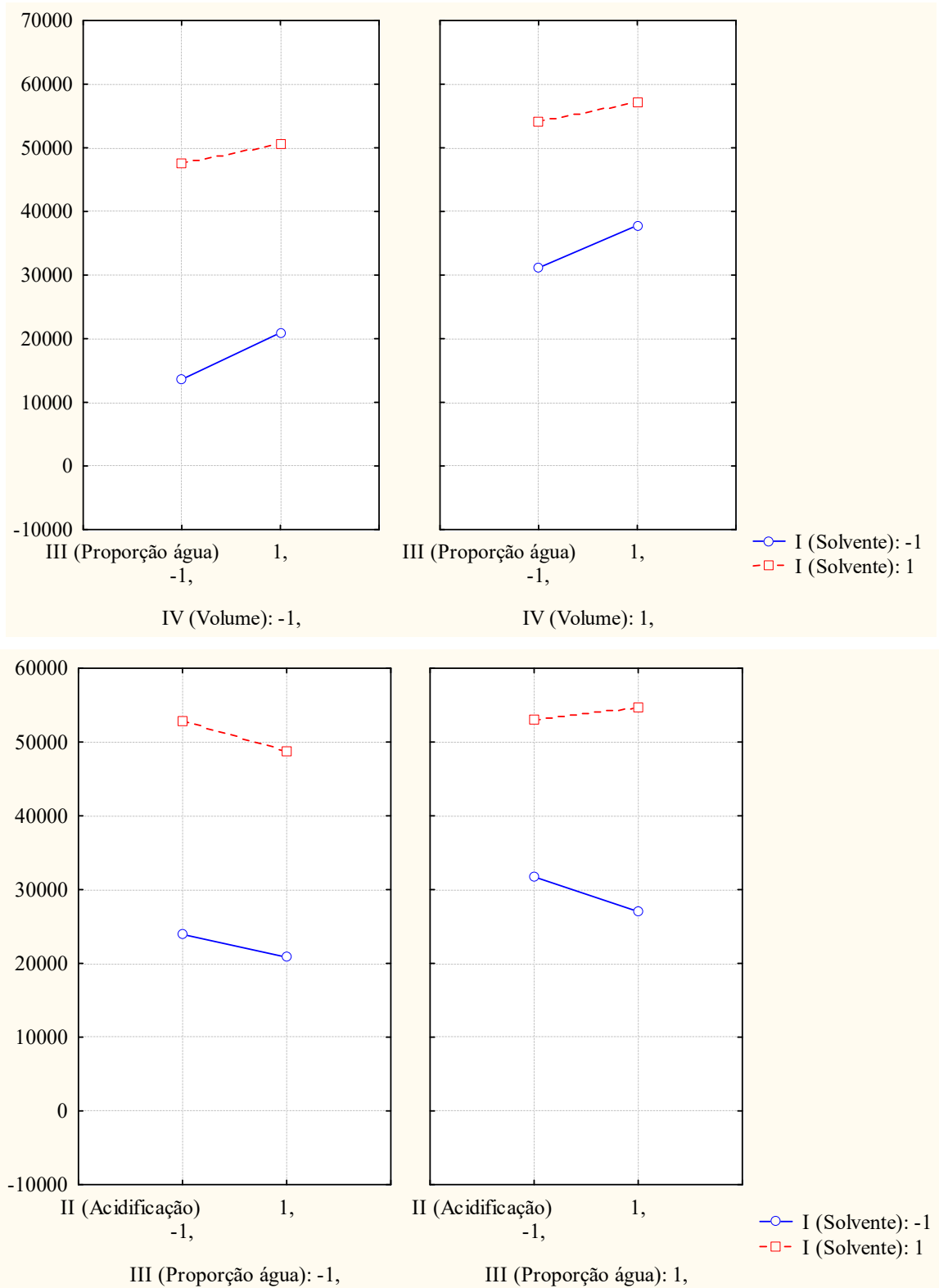
**Figura 8.** Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em malte por *D&S*. Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: proporção de água/solvente: (-1) 30/70 e (+1) 20/80 v/v; Fator IV: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL.



Fonte: Autor.

Apesar disso, os gráficos de médias marginais foram plotados a fim de se avaliar o comportamento das respostas instrumentais nas condições estudadas (Figura 9). Analisando esses gráficos, pode-se perceber que as áreas médias foram superiores para o solvente acetonitrila, sofrendo ligeiro aumento com um maior volume de solução e proporção de solvente orgânico, bem como com o uso da acidificação neste último caso. Pôde-se então concluir que a polaridade da solução extratora foi o fator que mais influenciou na extração dos analitos, de caráter mais apolar (força de eluição: 0,95 para metanol e 0,65 para acetonitrila,) (SNYDER, 1978). Assim, a condição selecionada como mais promissora do método *D&S*, para a extração dos analitos na matriz malte, foi o uso de maior quantidade de solução extratora e proporção de acetonitrila acidificada.

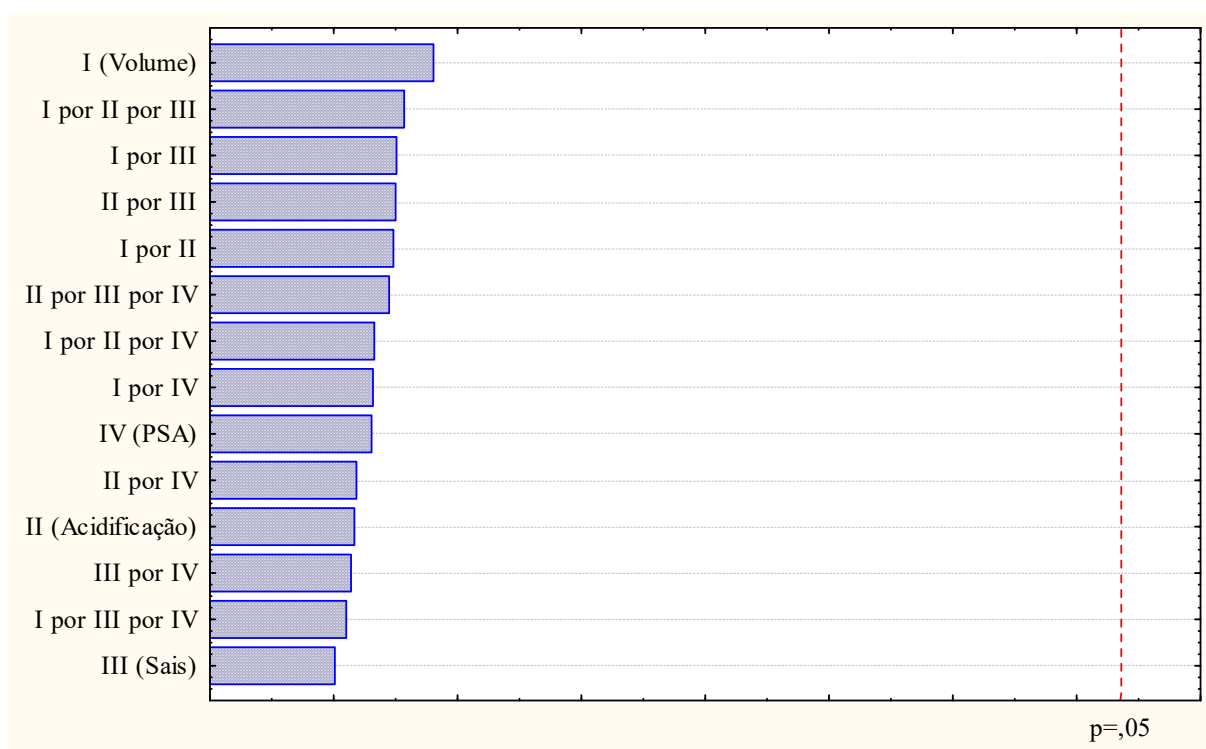
**Figura 9.** Gráficos das médias marginais dos parâmetros avaliados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em malte por *D&S*. Fator I: tipo de solvente: (-1) metanol e (+1) acetonitrila; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: proporção de água/solvente: (-1) 30/70 e (+1) 20/80 v/v; Fator IV: Volume de solução extratora: (-1) 5 e (+1) 10 mL



Fonte: Autor.

Para o procedimento QuEChERS, a análise do gráfico de Pareto (Figura 10) também mostrou que nenhum parâmetro avaliado apresentou significância estatística no nível de 95% de confiança para a matriz malte. Assim como para a matriz cerveja, o uso do sorvente PSA na etapa de *clean-up* provocou perda da OTA durante a extração e, portanto, os cenários envolvendo seu uso foram desconsiderados no tratamento estatístico para extração por QuEChERS.

**Figura 10.** Gráfico de Pareto dos efeitos estimados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em malte por QuEChERS. Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de  $MgSO_4/CH_3COONa$  empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de *clean-up*: (-1) 0 e (+1) 50 mg.

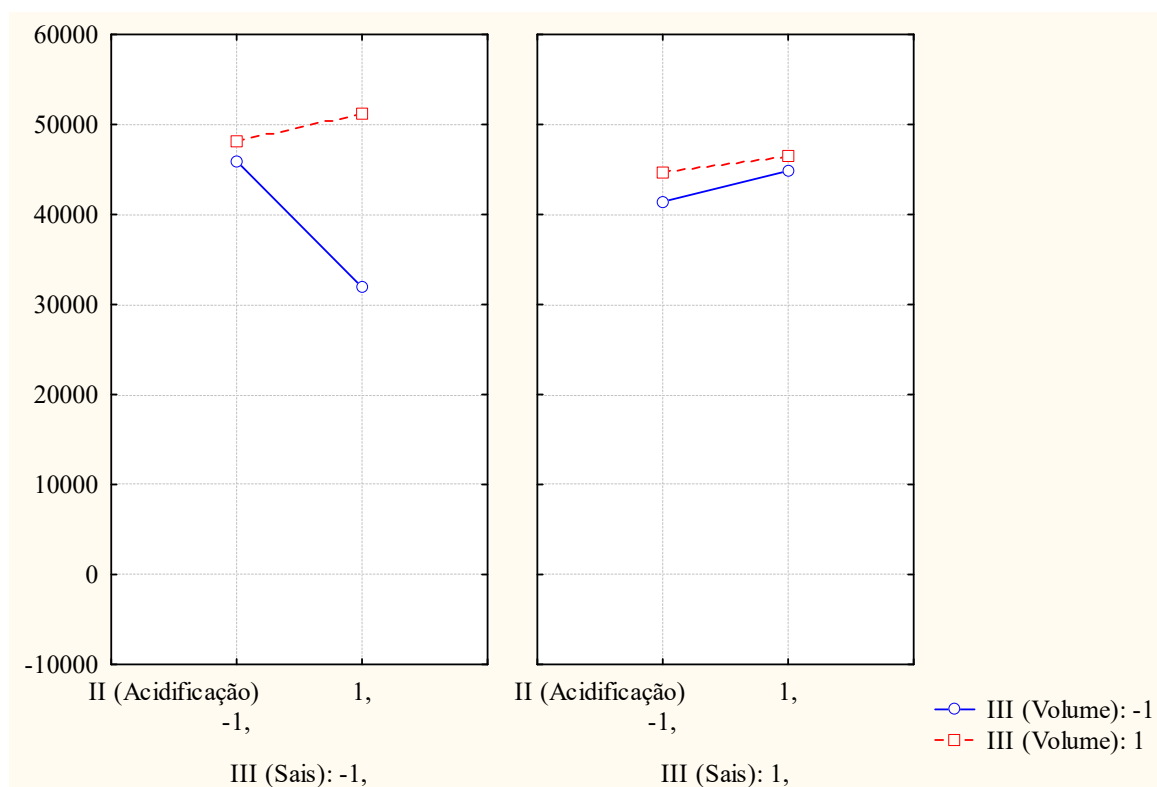


Fonte: Autor.

Numa tentativa de se identificar a condição ótima de extração, o gráfico de médias marginais para os demais parâmetros foi plotado (Figura 11), sendo possível notar que o uso de uma maior quantidade de solução extratora favoreceu a extração, como esperado. A acidificação também promoveu melhoras no geral, exceto para um volume menor de solução e com menor quantidade de sais. Essa anomalia parece ter sido provocada por algum erro experimental durante a execução do planejamento. Observou-se que a condição usando um

maior volume de acetonitrila acidificada e uma menor quantidade de sais favoreceu a extração. Assim, essa foi a condição selecionada como mais promissora do método QuEChERS para a extração dos analitos na matriz malte.

**Figura 11.** Gráfico das médias marginais dos parâmetros analisados no planejamento fatorial  $2^4$  para otimização da extração em malte por QuEChERS. Fator I: volume de acetonitrila: (-1) 2,5 e (+1) 5 mL; Fator II: %v/v de ácido acético adicionada à acetonitrila: (-1) 0 e (+1) 1%; Fator III: massas de  $MgSO_4/CH_3COONa$  empregadas para a partição das fases: (-1) 1/0,25 e (+1) 2/0,5 g; Fator IV: massa de PSA usada na etapa de clean-up: (-1) 0 e (+1) 50 mg.



Fonte: Autor.

### 3.2.4. Comparação: D&S versus QuEChERS para malte

As áreas médias individuais e globais obtidas através das condições selecionadas por D&S e QuEChERS, para os cinco analitos de menor sensibilidade, foram reunidas na Tabela 3, para comparação da eficiência de extração na matriz malte. Assim como para cerveja, as áreas obtidas nos dois procedimentos foram próximas. Como explicado anteriormente, essa quase equivalência pode ser atribuída ao pouco impacto da etapa de partição sobre os analitos apolares avaliados, e ao fato de não se ter avaliado o uso de PSA na etapa de *clean-up*,

sorvente responsável pela retirada de interferentes, durante o tratamento estatístico dos dados. Como novamente o *D&S* favoreceu a extração da AFG<sub>1</sub>, analito de menor LMT, essa abordagem também foi selecionada para a matriz malte.

**Tabela 3.** Áreas médias e globais para os analitos avaliados em relação às condições otimizadas para *D&S* e QuEChERS para extração em malte.

Método	AFG <sub>1</sub>	DON	Deltametrina	Fipronil	Lufenuron	Média global
<i>D&amp;S</i>	1,34E+05	4,91E+04	7,52E+03	1,69E+04	2,48E+04	9,31E+04
QuEChERS	3,42E+03	4,89E+04	1,90E+04	1,96E+04	3,57E+04	3,42E+03
Razão de áreas	39,181	1,004	0,396	0,862	0,695	27,222

Fonte: Autor.

### 3.2.5. Avaliação da precisão e veracidade nas condições *D&S* selecionadas

As condições otimizadas para a extração em cerveja e malte foram então avaliadas quanto à sua veracidade e precisão. Novamente, foram utilizados nesses experimentos apenas os analitos que possuíam limites estabelecidos pela ANVISA para as matrizes cevada (no caso dos agrotóxicos) ou malte (no caso das micotoxinas), e cujos padrões estavam disponíveis. Os resultados estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados obtidos no primeiro teste de veracidade e precisão para as condições *D&S* otimizadas.

Matriz	Cerveja				Malte				Resíduo			
	0,002		0,02		0,01		0,1		0,01		0,1	
Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )	R%	CV%	R%	CV%	R%	CV%	R%	CV%	R%	CV%	R%	CV%
Acetamiprido	101,2	5,4	107,1	5,4	118,8	5,2	88,5	4,6	111,8	6,9	79,1	3,9
Azoxistrobina	100,1	5,2	<b>69,5</b>	4	<b>131,5</b>	6,5	89,3	5,5	107,1	7,7	80,4	3,7
Bifentrina	<b>63</b>	3,3	<b>50,9</b>	<b>49,7</b>	99,2	9,7	70,2	9,8	<b>65,3</b>	5,5	<b>62,9</b>	2,8
Carboxina	98,7	6	74,6	6,3	<b>127,5</b>	2,7	84,5	8	98,8	5,1	76,9	7,2
Cipermetrina	<b>65,3</b>	4,5	<b>59,1</b>	6,2	93,9	<b>45,6</b>	87,4	5,7	72,7	8,3	<b>63,5</b>	4,1
Ciproconazol	<b>33,8</b>	<b>30,6</b>	<b>68,4</b>	18,6	79,9	14,4	<b>68,6</b>	11,1	<b>61,4</b>	<b>24,9</b>	<b>64,5</b>	8
Clorantraniprole	86,9	4,4	71,5	5	<b>130,9</b>	6,8	83,2	11,1	99,2	7,3	81,1	2,5
Clorpirifos	<b>62,4</b>	9,9	<b>56,4</b>	5,6	102,7	11,1	73,4	6,9	86,8	9,1	70,2	3,5
Cresoxim metil	<b>58,8</b>	14,2	<b>61,8</b>	10,6	<b>144,4</b>	9,8	83,3	11,8	<b>145</b>	6,3	95,5	4,8
Deltametrina	71,4	4	70,1	4,5	103,2	5,4	77,5	3,6	<b>69,5</b>	8	<b>67,5</b>	2,3
Difenoconazol	<b>65,5</b>	4,4	<b>65,5</b>	6	74,8	7,6	77,1	6,9	84,3	6,3	74,9	1,2
Epoxiconazol	70,3	9,9	<b>61,6</b>	6,3	<b>125,1</b>	6,9	80,9	8,9	79,8	10,8	79,5	5,1



<b>Matriz</b>	<i>Cerveja</i>				<i>Malte</i>				<i>Resíduo</i>			
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	0,002		0,02		0,01		0,1		0,01		0,1	
<b>Parâmetro</b>	<i>R%</i>	<i>CV%</i>	<i>R%</i>	<i>CV%</i>	<i>R%</i>	<i>CV%</i>	<i>R%</i>	<i>CV%</i>	<i>R%</i>	<i>CV%</i>	<i>R%</i>	<i>CV%</i>
Etofenprox	<b>60,5</b>	2,1	<b>58,3</b>	11,8	<b>138</b>	<b>29,1</b>	98	<b>37,2</b>	87,1	2,1	78,4	0,8
Fenpropimorfe	<b>66,3</b>	2,7	<b>63,3</b>	9,8	116,2	12	88,1	<b>21,4</b>	<b>60,4</b>	2,7	71,2	2
Fipronil	<b>63,7</b>	16,6	<b>66,7</b>	8,6	<b>120,8</b>	19,4	77,6	6,5	<b>121,2</b>	6,4	82,8	4
Fluxapiraxade	73,8	6,7	<b>63</b>	7	116,5	14,3	82,7	5,6	99,4	6	81,6	4,1
Imidacloprido	79,4	18,7	103	7	110,9	5,9	87,3	11,8	113	13,7	80,3	5,7
Lufenuron	<b>68,1</b>	9,7	71,4	11,5	<b>128,2</b>	8	84,6	6,2	98,1	8,1	83,5	5,7
Metalaxil	<b>69,8</b>	2,4	<b>66,8</b>	3,2	<b>122,2</b>	3,2	84,9	4,8	88,6	4,5	77,2	3
Meticonazol	<b>66,8</b>	7,4	70,2	6,9	103,4	5,5	76,5	9	<b>120,1</b>	16,4	79,2	10,4
Metissulfurom metil	<b>186,5</b>	19	<b>134</b>	8,4	104,8	<b>36,1</b>	85,8	5	<b>124,1</b>	13,7	97,8	10,1
Metomil	<b>417,4</b>	11,5	<b>154</b>	10	<b>160,2</b>	17,8	105	9,4	105,2	9,3	83,2	8,7
Piraclostrobina	<b>66,8</b>	4,4	<b>63,2</b>	5,6	<b>149,6</b>	3,7	85,1	8,2	<b>127,7</b>	2,7	83,9	4,6
Propiconazol	<b>63,5</b>	3,9	<b>61,2</b>	6,6	118,2	4,7	82,1	7,6	108,4	3,1	81,4	2,2
Quizalofope-p-etil	72,8	14,5	<b>64</b>	9,1	<b>124,5</b>	8,8	89,5	6,8	80,7	3,8	76,1	5
Tetraconazol	<b>60,1</b>	5,8	<b>62,9</b>	6,7	116,9	13,3	80,7	5,9	94,2	17,7	72,4	13,2
Tiametoxam	<b>133,8</b>	9,2	117,8	10,2	94,8	<b>46,6</b>	92,2	11,1	<b>139,7</b>	8,1	91,3	4,7
Tiofanato metílico	112,2	10,3	80,7	3,5	<b>135,3</b>	5,2	89,3	8,7	113,3	5,7	<b>69,5</b>	1,8
Triadimefon	71,3	6,8	<b>66,3</b>	7,5	110,1	10,5	82,7	11,2	92,1	5,5	76,7	6,8
Triadimenol	<b>66,8</b>	14,3	<b>69,8</b>	7,5	89,8	6,6	77,5	7,6	76,3	8,1	74,7	3,2
Trinexapaque etílico	109	14,3	109	10,6	<b>121,2</b>	7,7	80,4	6,8	116,1	7,3	75,9	7
Triticonazol	71,4	7	<b>68,2</b>	6	101,5	5,3	81,3	6	86,6	4,7	75,6	4,9
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<i>0,001</i>		<i>0,01</i>		<i>0,005</i>		<i>0,05</i>		<i>0,005</i>		<i>0,05</i>	
AFB <sub>1</sub>	102,6	13,7	<b>77,7</b>	11,8	<b>213,4</b>	<b>40</b>	93,3	7,5	83,8	20,4	<b>72,4</b>	9,9
AFG <sub>1</sub>	<b>115,4</b>	19,5	93,2	7,6	<b>57,2</b>	<b>65,3</b>	87,4	16,4	<b>136,8</b>	<b>41,2</b>	<b>68,6</b>	7,4
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<i>0,001</i>		---		<i>0,005</i>		---		<i>0,005</i>		---	
AFB <sub>2</sub>	78,3	16,6	---	---	<b>68,1</b>	<b>45</b>	---	---	<b>35,9</b>	<b>155,4</b>	---	---
AFG <sub>2</sub>	89,6	<b>56,2</b>	---	---	<b>60,8</b>	<b>132,2</b>	---	---	<b>55,2</b>	<b>59,2</b>	---	---
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<i>0,15</i>		<i>1,5</i>		<i>0,75</i>		<i>7,5</i>		<i>0,75</i>		<i>7,5</i>	
DON	<b>118,5</b>	9,8	75,1	8,4	<b>310,7</b>	<b>20,1</b>	103	8,4	<b>195,3</b>	18,5	<b>118,4</b>	4,6
<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<i>0,002</i>		<i>0,02</i>		<i>0,01</i>		<i>0,1</i>		<i>0,01</i>		<i>0,1</i>	
OTA	<b>55,1</b>	<b>24,5</b>	<b>59,9</b>	8,8	98,1	13,1	71,7	5,5	73,3	14,9	<b>69,3</b>	7,1

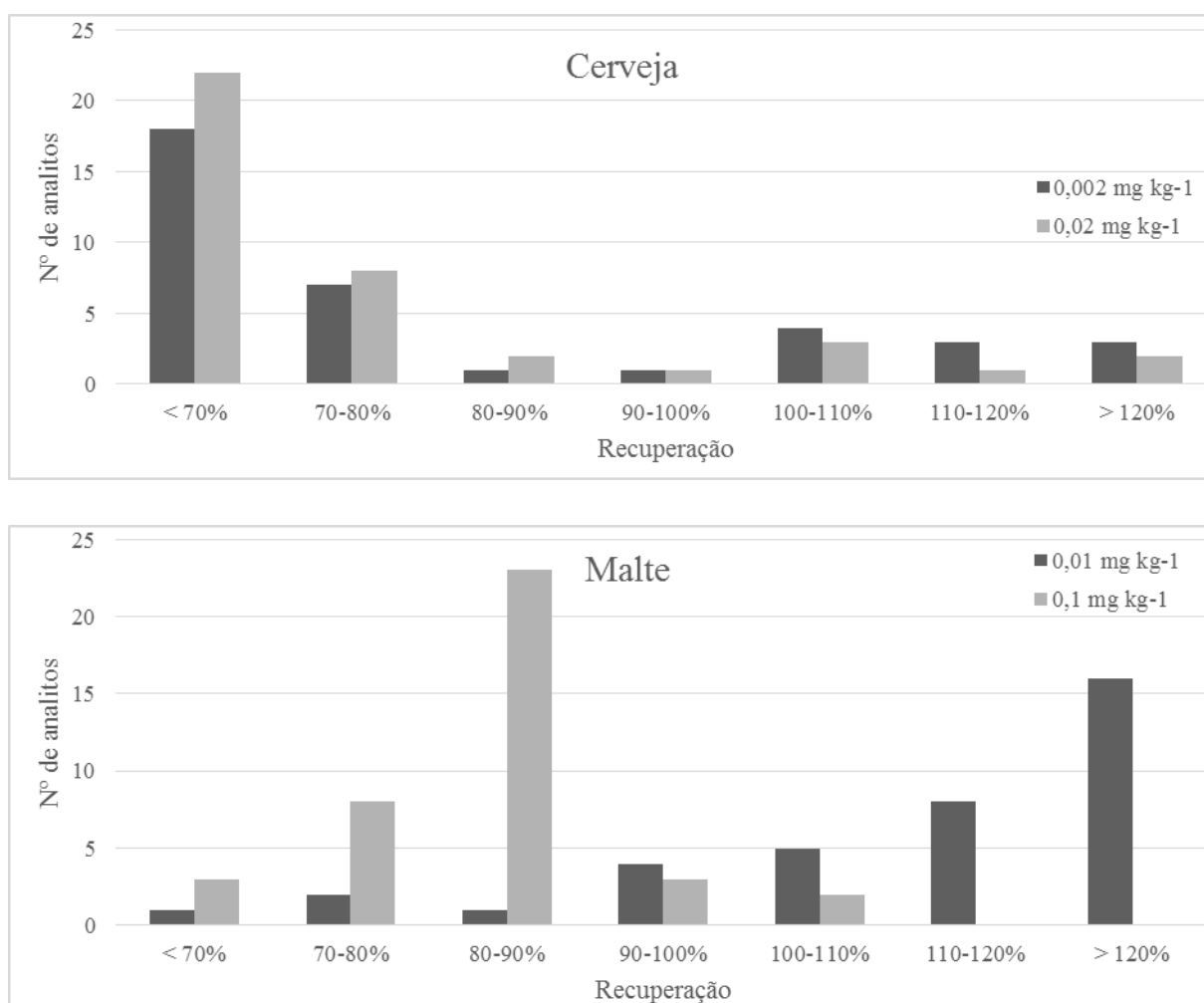
Fonte: autor.

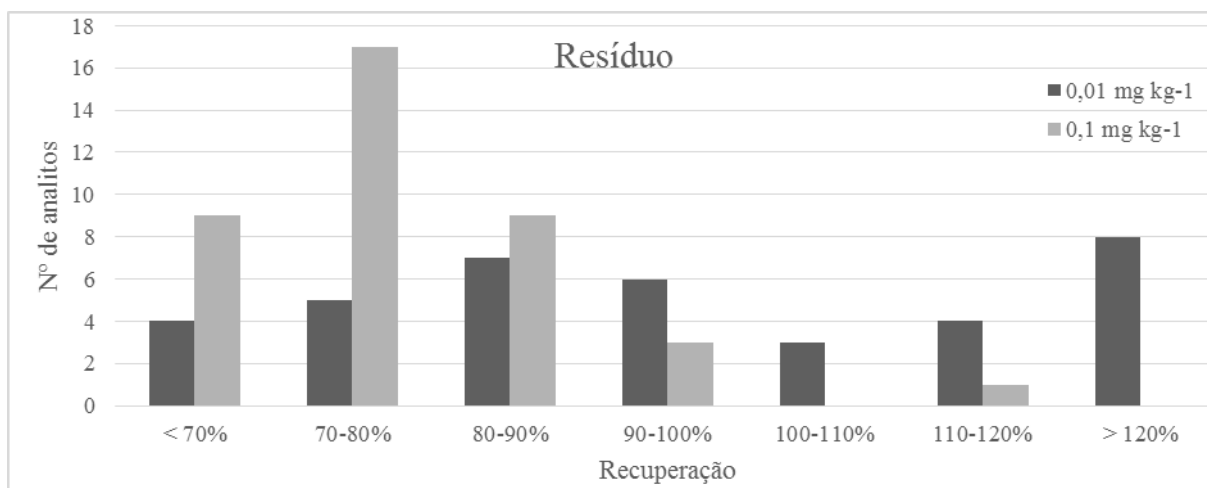
As amostras fortificadas para as AFB<sub>2</sub> e AFG<sub>2</sub> foram preparadas apenas no segundo nível de concentração, devido às concentrações inferiores apresentadas por esses compostos

nas soluções-padrão adquiridas. Já o analito ZEA não foi avaliado neste estudo devido à falta do padrão na ocasião de sua realização.

Os valores em negrito na Tabela 4 indicam as recuperações e os coeficientes de variação que excederam as faixas aceitáveis, que são de 70-120% e  $\leq 20\%$  para os agrotóxicos, respectivamente, e as faixas apresentadas nos Quadros 10 e 11 para as micotoxinas. Pode-se perceber que, para a grande maioria dos analitos, a precisão dos procedimentos foi adequada, entretanto, melhorias em relação à veracidade se fizeram necessárias. Para melhor visualização dos dados da Tabela 4, foram plotados os gráficos referentes à quantidade de analitos por faixas de recuperações obtidas, como se segue:

**Figura 12.** Gráficos da quantidade de analitos por faixas de recuperações para as matrizes cerveja, malte e resíduo no primeiro teste de veracidade e precisão.





Fonte: Autor.

As recuperações para a matriz cerveja ficaram abaixo de 70% para grande parte dos analitos, principalmente no segundo nível de fortificação. Já para a matriz malte a situação foi diversa, ficando as recuperações acima de 120% para grande parte dos analitos no primeiro nível de fortificação. As recuperações para a matriz resíduo reuniram ambos os problemas, mas em menor extensão.

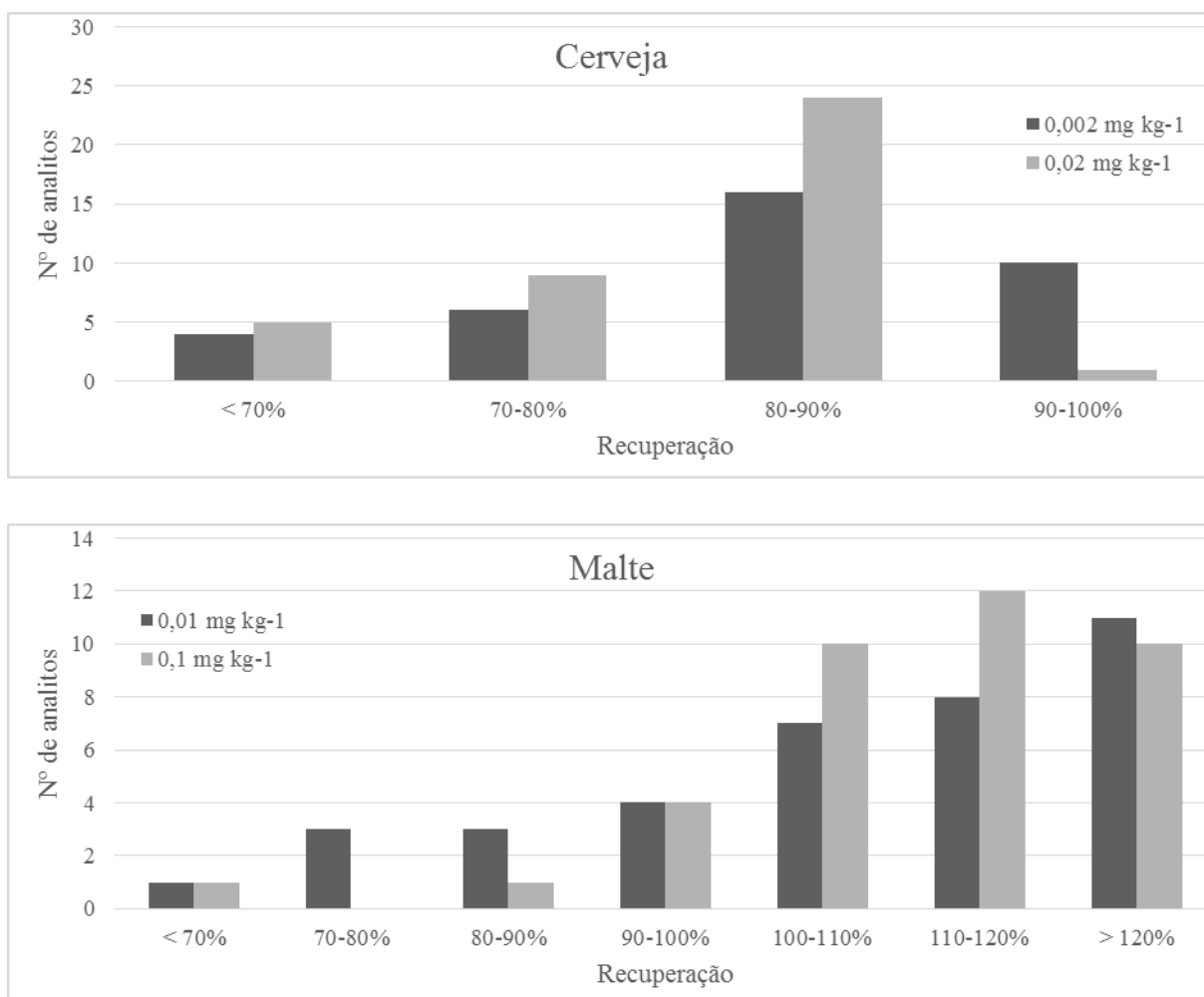
No caso da matriz cerveja, levantou-se a hipótese de que as baixas recuperações foram causadas pela não acidificação da acetonitrila, já que esse comportamento não foi observado para as demais matrizes, onde houve acidificação. Nesse sentido, e sabendo-se que a maioria dos agrotóxicos é mais estável em pH ácido (ANASTASSIADES, 2003), a acidificação da fase extratora foi proposta, apesar desta não ter sido a condição apontada na otimização do método.

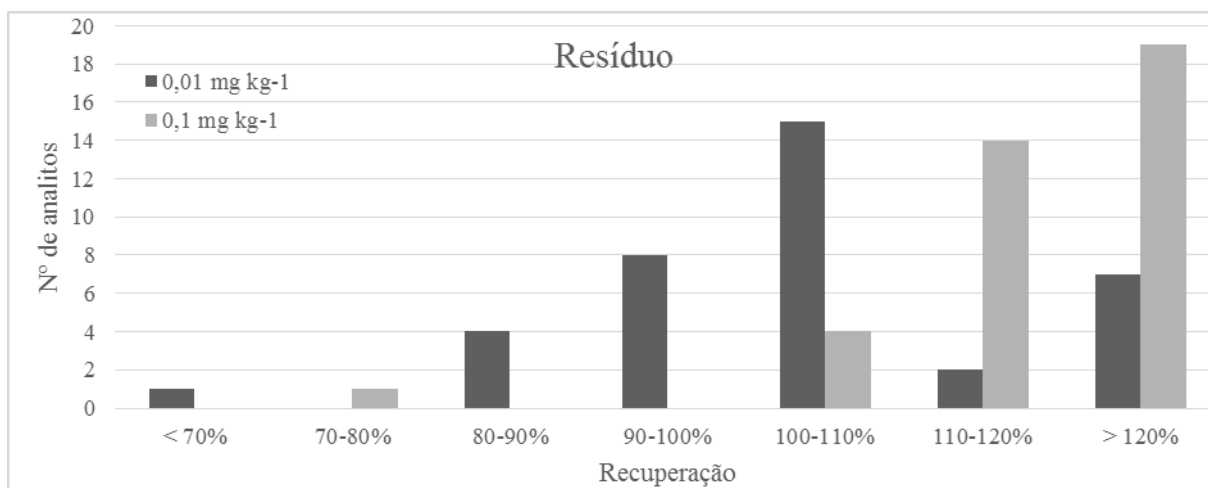
Já para a matriz malte, levantou-se a hipótese de que as altas recuperações observadas para o primeiro nível de fortificação foram causadas por efeito da matriz, pois nesse nível a intensidade dos sinais analíticos está mais próxima a do ruído e são, portanto, mais suscetíveis a ação de interferentes. Assim, no intuito de se obter um extrato mais limpo, decidiu-se avaliar o efeito do congelamento dos extratos durante a extração (*freeze-out*). O aumento da quantidade de matriz utilizada para 5 g também foi adotado, pois acarreta numa maior adição de padrão e conseqüentemente numa maior intensidade dos sinais analíticos. Além disso, a contaminação em matrizes sólidas por micotoxinas é bastante heterogênea, devendo-se evitar a análise de quantidades pequenas de amostra (EC, 2018(C)). Acompanhando o aumento de

matriz, a quantidade de água utilizada em sua umidificação também foi aumentada para 5 mL. Num primeiro momento, a quantidade de solução extratora não foi alterada. As mesmas alterações foram adotadas para a matriz resíduo.

Assim, avaliou-se novamente a precisão e veracidade dos procedimentos utilizando as modificações descritas. A precisão dos métodos continuou adequada, e para melhor visualização dos dados relativos à veracidade, foram plotados os gráficos referentes à quantidade de analitos por faixas de recuperações obtidas, como se segue.

**Figura 13.** Gráficos da quantidade de analitos por faixas de recuperações para as matrizes cerveja, malte e resíduo no segundo teste de veracidade e precisão.



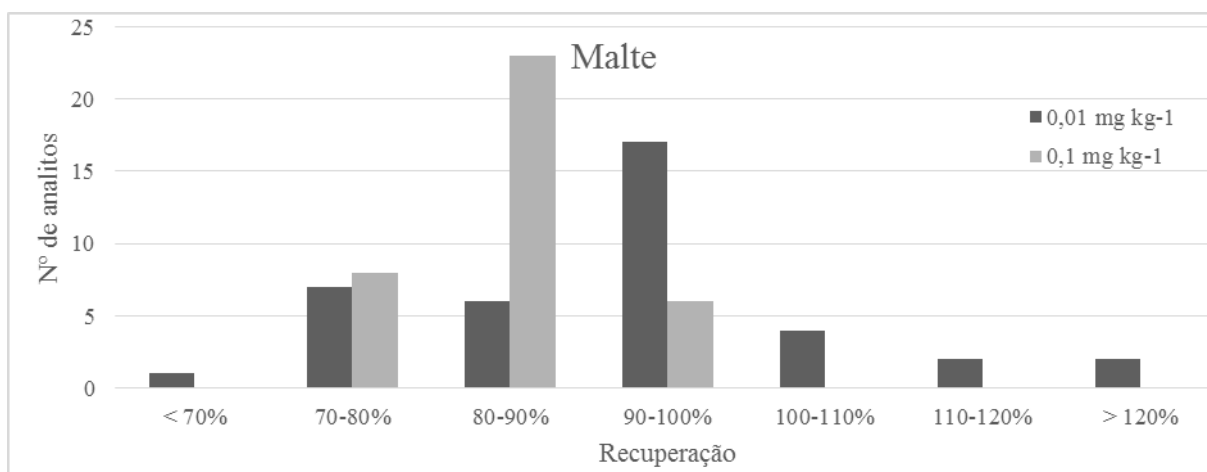


Fonte: Autor.

Pode-se observar que a acidificação da acetonitrila melhorou as recuperações obtidas para a matriz cerveja, ficando a grande maioria dos analitos dentro da faixa aceitável. Sendo assim, o método foi considerado satisfatório para ser validado.

Já para as matrizes malte e resíduo as recuperações foram altas para a maioria dos analitos, sendo observada uma piora em relação à condição testada anteriormente. Esse fato foi atribuído ao aumento da massa de amostra utilizada na extração sem um aumento correspondente do volume de fase extratora, o que aumentou a concentração de interferentes no extrato obtido. Para avaliar essa hipótese o volume de fase extratora foi aumentado de 10 para 15 mL, mantendo-se a proporção de água para solvente orgânico em 1:4 (3 mL de água + 12 mL de acetonitrila acidificada). O resultado pode ser encontrado na Figura 14.

**Figura 14.** Gráfico da quantidade de analitos por faixas de recuperações para a matriz malte no terceiro teste de veracidade e precisão.



Fonte: Autor.

A avaliação não pode ser realizada para a matriz resíduo de mosturação, devido à falta de amostra branca na época de sua realização. Pode-se observar, no entanto, que o aumento do volume da fase extratora concomitantemente com a massa de amostra minimizou o efeito de matriz para o malte, e recuperações dentro da faixa aceitável foram obtidas para a maioria dos analitos. Sendo assim, o método foi considerado satisfatório para ser validado.

### 3.3. Validação dos procedimentos analíticos

A seguir são apresentados os analitos validados para as matrizes cerveja e malte. Nesta etapa do trabalho, todos os padrões de pesticidas disponíveis no laboratório foram utilizados, para que o escopo validado fosse o maior possível. Dados que excederam os limites estabelecidos pelas diretrizes utilizadas (EC, 2018(B); EC, 2018(C); BRASIL, 2011) foram marcados em negrito.

#### 3.3.1. Seletividade

A seletividade foi avaliada analisando os cromatogramas de extratos brancos e a relação sinal-ruído de interferentes nos tempos de retenção de cada analito no limite de detecção, ou seja, no menor nível calibrado cuja razão sinal/ruído foi maior ou igual a três. Os

resultados atestaram que não houve sinais interferentes nos tempos de retenção previstos para os analitos que ultrapassaram 30% dos respectivos sinais analíticos para esse nível. Sendo assim, os métodos foram considerados seletivos.

### 3.3.2. *Linearidade, veracidade, precisão e incerteza de medição*

Seguindo as orientações do SANTE/11813/2017 e do MGQA, após a regressão dos dados experimentais, as concentrações dos pontos das curvas foram estimadas usando essas regressões. Tais concentrações não apresentaram desvios maiores que  $\pm 20\%$  do valor esperado para cada ponto, indicando que os dados se ajustaram bem aos modelos. Os valores obtidos para os parâmetros  $r^2$  e teste  $t$  são apresentados nas Tabelas 6 e 7 para as matrizes cerveja e malte, respectivamente, bem como aqueles obtidos para a estimativa da recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição dos procedimentos analíticos. O valor tabelado de  $t$  crítico bicaudal para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade  $(N - 2) = 28$  é igual a 1,70. Pode-se observar que todos os valores  $t$  calculados foram superiores ao valor crítico, o que atesta a relação linear entre a concentração dos analitos e as respostas instrumentais obtidas (BRASIL, 2011). Já as faixas e valores máximos permitidos para os demais parâmetros para cada uma das micotoxinas foram reunidos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Faixas de recuperação (R%), valores máximos de coeficiente de variação (CV%) e incerteza expandida (U%) permitidos para as micotoxinas por concentração (C) dos níveis de fortificação (NF).

Composto		<i>Aflatoxinas</i>				<i>DON</i>				<i>OTA</i>				<i>ZEA</i>			
Matriz	NF	C ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	R%	CV%	U%	C ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	R%	CV%	U%	C ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	R%	CV%	U%	C ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	R%	CV%	U%
<i>Cerveja</i>	1 <sup>o</sup>	1	70-110	29,9	32,0	150	60-110	20	30,8	2	70-110	20	32,0	20	60-120	40	32,0
	2 <sup>o</sup>	2,9	70-110	25,4	21,8	750	70-120	20	15,8	10	70-110	20	20,6	100	70-120	25	18,7
		3,5	70-110	24,7	21,2					20	70-110	20	20,2	200	70-120	25	18,2
3 <sup>o</sup>	10	70-110	21,1	20,2	1500	70-120	20	12,3	20	70-110	20	20,2	200	70-120	25	18,2	
<i>Malte</i>	1 <sup>o</sup>	5	70-110	23,4	32,0	750	70-120	20	29,2	10	70-110	20	32,0	100	70-120	25	30,8
	2 <sup>o</sup>	14,5	80-110	20,0	21,8	3750	70-120	20	13,0	50	70-110	20	20,6	500	70-120	25	18,7
		17,5	80-110	19,4	21,2					100	70-110	20	18,2	1000	70-120	25	18,2
3 <sup>o</sup>	40	80-110	17,1	20,2	7500	70-120	20	12,3	100	70-110	20	18,2	1000	70-120	25	18,2	

Fonte: (EC, 2018(C)), adaptado.

**Tabela 6.** Resultados obtidos para os parâmetros recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição, bem como valores de  $r^2$  e da estatística  $t$  calculadas na validação do procedimento analítico para a matriz cerveja.

Analito	1 <sup>o</sup> nível			2 <sup>o</sup> nível			3 <sup>o</sup> nível			1 <sup>o</sup> dia		2 <sup>o</sup> dia		3 <sup>o</sup> dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	$r^2$	$t_{calc}$	$r^2$	$t_{calc}$	$r^2$	$t_{calc}$
<i>Acetamiprido</i>	84,9	11,6	9,8	81,1	7,9	3,9	71,2	7,0	3,7	1,0	45,0	1,0	68,6	1,0	56,7
<i>Acetoclor</i>	98,1	19,8	41,0	91,4	19,4	13,3	83,0	11,5	12,3	0,9	16,2	1,0	26,7	0,9	21,1
<i>Alacloro</i>	85,6	19,9	12,1	86,6	16,5	7,1	77,3	10,4	4,8	1,0	37,6	1,0	36,1	1,0	28,3



Analito	1º nível			2º nível			3º nível			1º dia		2º dia		3º dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Aldicarbe</i>	84,1	17,1	19,6	83,5	13,8	6,5	74,6	11,6	5,7	1,0	41,1	1,0	27,9	1,0	30,4
<i>Aletrina</i>	115,4	<b>55,0</b>	33,2	88,0	15,5	7,4	79,2	9,8	5,7	0,9	17,4	0,9	19,9	0,9	18,6
<i>Ametrina</i>	90,0	12,5	19,2	80,4	9,8	5,1	77,0	11,7	5,8	1,0	27,9	0,9	17,2	1,0	41,7
<i>Atrazina</i>	84,5	10,4	13,2	84,7	12,8	5,8	79,0	7,9	4,1	1,0	55,0	1,0	28,5	1,0	64,4
<i>Azametifos</i>	96,0	11,3	15,9	80,3	8,4	4,5	73,7	10,0	5,0	1,0	37,4	1,0	25,6	1,0	47,8
<i>Azinfos etil</i>	<b>58,6</b>	<b>36,0</b>	<b>53,5</b>	86,9	17,9	9,7	75,2	14,6	8,8	0,9	21,6	0,9	18,2	0,8	11,9
<i>Azinfos metil</i>	85,9	13,6	22,9	87,3	10,8	5,7	73,7	12,6	6,3	1,0	36,4	1,0	27,9	1,0	45,1
<i>Azoxistrobina</i>	81,6	11,9	24,8	90,7	12,1	6,3	78,3	13,6	6,8	1,0	38,6	1,0	34,7	1,0	63,5
<i>Benalaxil</i>	83,4	20,0	16,3	91,1	15,7	7,0	78,2	12,8	5,9	0,9	17,1	1,0	23,9	1,0	28,6
<i>Bentiavalicarbe isopropil</i>	90,7	13,1	17,5	83,2	16,6	7,4	72,7	13,5	6,3	0,9	21,6	1,0	32,7	1,0	34,5
<i>Benzulida</i>	82,8	19,2	43,3	88,1	15,8	9,9	77,9	19,5	11,4	0,9	16,3	1,0	35,3	0,9	21,1
<i>Bifentrina</i>	97,4	19,6	21,0	89,8	18,8	8,3	82,8	11,5	5,8	0,9	12,5	1,0	51,2	1,0	15,4
<i>Bitertanol</i>	90,8	19,8	28,7	91,7	14,4	7,3	74,2	19,3	9,0	0,9	18,1	0,9	18,0	1,0	25,0
<i>Boscalida</i>	101,4	<b>35,5</b>	39,1	92,4	18,1	12,5	78,3	17,6	11,6	0,9	18,9	1,0	15,4	1,0	28,9
<i>Buprofenzina</i>	88,0	13,1	17,0	86,3	12,5	5,9	79,4	10,9	5,3	0,9	17,7	1,0	26,6	1,0	80,4
<i>Cadusafôs</i>	80,6	14,8	22,8	87,3	16,9	7,8	77,5	18,7	8,4	0,9	21,8	1,0	21,5	0,9	17,8
<i>Carbaril</i>	87,5	11,5	13,0	82,7	9,8	4,7	74,4	6,8	3,8	1,0	35,7	1,0	39,7	1,0	64,7
<i>Carbendazim</i>	81,5	11,0	15,7	76,6	15,5	6,9	70,0	7,9	4,3	1,0	50,2	1,0	58,5	0,9	17,2
<i>Carbofurano</i>	91,2	7,9	10,1	88,2	9,6	4,5	74,9	7,1	3,7	1,0	56,0	1,0	51,1	1,0	58,9
<i>Carboxina</i>	80,8	15,4	12,2	83,6	11,4	5,2	83,5	7,4	3,9	1,0	60,7	1,0	46,7	1,0	43,1
<i>Carfentrazona etil</i>	84,8	19,2	23,3	90,4	11,8	6,8	73,8	18,2	9,3	0,9	18,0	0,9	15,8	1,0	22,4
<i>Carpropamida</i>	92,1	19,0	20,8	93,3	17,3	7,8	87,4	15,7	7,2	1,0	22,9	0,9	19,2	1,0	33,8
<i>Ciazofamida</i>	84,4	17,6	27,9	89,1	12,9	6,7	78,9	10,3	6,0	1,0	24,1	1,0	25,9	1,0	27,1

Analito	1° nivel			2° nivel			3° nivel			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Ciflufenamida</i>	79,9	15,7	35,7	86,7	16,5	8,5	79,9	14,8	8,0	0,9	20,7	0,9	18,5	1,0	35,1
<i>Cimoxanil</i>	88,3	12,3	10,3	82,9	16,4	7,1	74,8	7,5	3,8	1,0	42,8	1,0	42,9	1,0	25,6
<i>Cinidon etilico</i>	92,2	19,8	25,9	82,6	14,8	8,6	78,5	13,4	8,6	1,0	26,4	1,0	28,0	1,0	23,9
<i>Cipermetrina</i>	97,6	18,9	22,7	86,5	10,4	6,4	81,4	9,4	5,5	1,0	41,7	1,0	68,5	1,0	28,8
<i>Ciproconazol</i>	78,6	<b>39,0</b>	30,7	82,6	17,4	8,2	75,4	16,5	7,9	1,0	31,7	1,0	28,8	1,0	27,7
<i>Ciprodinil</i>	99,6	<b>31,6</b>	25,3	87,5	16,6	7,7	81,8	18,3	8,3	1,0	15,3	1,0	24,6	1,0	22,5
<i>Clodinafope propargil ester</i>	88,0	19,5	29,2	95,5	18,9	10,8	77,2	12,6	10,7	0,9	21,7	1,0	31,8	1,0	24,4
<i>Clofentezina</i>	73,7	19,7	20,6	89,6	18,8	9,0	82,0	17,2	8,8	1,0	23,2	1,0	38,8	1,0	33,6
<i>Clomazona</i>	83,1	15,5	9,6	85,9	9,8	4,6	75,4	8,6	4,1	1,0	35,0	1,0	32,9	1,0	51,0
<i>Cloransulan metil</i>	87,3	14,1	22,3	81,6	10,3	5,5	73,3	12,5	6,2	1,0	26,6	0,9	16,8	1,0	37,6
<i>Clorantraniniprole</i>	83,5	18,1	22,9	86,0	13,7	6,6	74,2	12,0	6,1	1,0	22,1	1,0	25,6	1,0	42,3
<i>Clorbromurom</i>	94,9	19,2	28,9	88,3	14,4	8,6	75,5	10,8	8,9	1,0	28,7	1,0	25,9	1,0	24,0
<i>Clorfenvinfos</i>	76,6	20,0	17,7	85,0	19,6	8,5	82,3	17,9	7,9	1,0	30,3	1,0	33,8	1,0	36,0
<i>Clorfluazuron</i>	88,5	15,2	11,6	87,4	9,2	4,5	73,3	9,7	4,6	1,0	48,4	1,0	52,8	1,0	40,1
<i>Cloroxuron</i>	81,5	19,9	18,7	84,3	13,9	6,6	77,1	16,9	7,5	1,0	23,5	1,0	34,8	1,0	38,2
<i>Clorpirifos</i>	85,2	18,4	22,7	83,9	17,2	8,0	75,9	13,5	6,7	0,9	18,9	1,0	21,8	1,0	33,0
<i>Coumafós</i>	82,6	<b>31,3</b>	36,3	83,6	16,8	8,5	78,3	14,5	7,8	0,9	18,6	1,0	25,1	1,0	28,2
<i>Cresoxim metil</i>	80,6	18,3	28,1	84,7	13,9	7,0	76,1	13,0	6,8	1,0	23,2	1,0	26,1	1,0	32,2
<i>Deltametrina</i>	98,1	17,6	14,5	89,8	10,5	5,0	77,6	10,2	4,9	1,0	23,6	1,0	58,7	1,0	26,5
<i>Desmedifam</i>	84,5	14,1	10,5	86,7	11,6	5,3	77,8	8,5	4,2	1,0	44,1	1,0	21,9	1,0	52,8
<i>Diclobutrazol</i>	94,1	19,1	28,5	91,3	10,5	6,1	76,9	14,7	7,5	1,0	30,8	1,0	23,2	1,0	29,2
<i>Diclofope metil</i>	72,1	<b>56,1</b>	43,6	84,8	18,6	9,4	78,9	18,3	9,3	0,9	15,7	1,0	23,1	0,9	15,6
<i>Dietofencarbe</i>	89,8	12,5	14,5	84,9	14,6	6,6	74,3	11,1	5,3	1,0	32,9	1,0	29,5	1,0	39,1

Analito	1° nivel			2° nivel			3° nivel			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Difenoconazol</i>	87,0	15,6	19,4	87,7	15,8	7,2	78,1	17,4	8,2	0,9	19,6	1,0	49,1	1,0	31,9
<i>Dimetenamida</i>	84,1	14,9	15,3	84,4	12,6	5,8	76,5	10,6	5,1	1,0	32,4	1,0	38,8	1,0	46,4
<i>Dimetoato</i>	84,7	14,7	18,7	84,1	10,7	5,4	71,1	9,5	5,0	1,0	53,2	1,0	43,9	1,0	43,3
<i>Dimetomorfe</i>	87,4	11,8	12,6	87,3	11,4	5,3	74,2	11,8	5,4	1,0	48,9	1,0	39,3	1,0	48,5
<i>Dimoxistrobina</i>	83,5	14,7	20,5	92,0	19,3	8,6	78,0	12,2	6,0	1,0	24,2	1,0	35,4	1,0	53,7
<i>Diurom</i>	84,2	16,6	21,6	86,2	12,5	6,1	73,9	8,6	4,9	1,0	31,5	1,0	47,6	1,0	33,8
<i>Emamectina bla</i>	86,8	16,1	19,4	87,9	18,7	8,3	81,4	17,4	7,8	1,0	22,0	0,9	19,8	1,0	31,9
<i>Epoxiconazol</i>	101,2	15,6	32,8	82,9	18,8	11,1	73,4	10,2	10,2	0,9	21,7	1,0	42,2	1,0	26,8
<i>Espirodiclofen</i>	93,4	17,2	32,1	91,1	15,7	8,1	80,5	15,1	7,9	0,9	20,8	1,0	27,5	1,0	29,8
<i>Etiofencarbe</i>	82,1	13,1	9,6	86,4	9,6	4,5	79,0	10,1	4,7	1,0	53,4	1,0	39,5	1,0	51,1
<i>Etiona</i>	82,6	18,9	19,4	83,2	16,8	7,5	80,5	11,7	5,7	1,0	24,2	1,0	34,1	0,9	17,1
<i>Etiprole</i>	88,6	17,8	15,1	88,6	15,0	6,9	74,0	14,5	6,7	0,9	21,1	1,0	28,3	1,0	21,9
<i>Etofenprox</i>	85,6	9,1	7,8	82,3	12,9	5,7	75,5	10,2	4,7	0,9	16,2	1,0	167,0	1,0	94,3
<i>Etofumesato</i>	86,7	19,8	25,8	94,4	19,5	9,7	76,8	19,3	9,4	1,0	26,5	1,0	25,2	1,0	23,0
<i>Etoprofos</i>	93,0	19,5	24,3	82,2	17,1	8,1	71,9	15,9	7,7	0,9	19,3	0,9	18,0	1,0	41,2
<i>Etoxazol</i>	82,7	9,0	16,6	87,6	10,4	5,2	76,5	8,7	4,6	1,0	30,1	1,0	38,0	1,0	75,0
<i>Fenamidona</i>	80,8	18,9	14,6	85,4	11,6	5,4	77,3	11,1	5,2	1,0	31,2	1,0	28,4	1,0	35,6
<i>Fenamifos</i>	82,8	18,4	26,7	82,3	19,2	8,8	72,7	15,0	7,3	1,0	22,7	1,0	36,7	1,0	33,4
<i>Fenamifos sulfona</i>	78,9	18,4	22,3	80,9	11,9	6,0	76,8	9,4	5,2	1,0	26,6	1,0	59,4	0,9	20,5
<i>Fenazaquina</i>	85,8	15,2	12,7	85,5	11,6	5,3	77,1	8,0	4,1	1,0	23,7	1,0	49,8	1,0	69,5
<i>Fenbuconazol</i>	87,8	19,8	48,4	89,2	17,1	10,5	79,5	14,2	7,7	0,9	16,7	0,9	16,2	1,0	22,3
<i>Fenobucarbe</i>	91,6	12,7	15,3	92,4	13,8	6,3	79,4	11,0	5,3	1,0	30,8	1,0	27,3	1,0	47,5
<i>Fenoxaprope-etil</i>	83,8	14,0	25,3	85,4	11,4	6,1	80,8	14,8	7,2	0,9	16,8	1,0	28,3	1,0	53,6

Analito	1° nivel			2° nivel			3° nivel			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Fenoxaprope-p-etil R</i>	84,2	13,9	18,8	86,1	16,1	7,3	78,0	12,9	6,1	1,0	23,8	1,0	31,0	1,0	41,9
<i>Fenoxicarbe</i>	81,2	20,0	17,2	87,9	14,6	6,6	75,1	15,5	6,9	1,0	25,3	1,0	24,2	1,0	25,0
<i>Fenpiroximato</i>	88,3	16,4	10,2	88,4	15,4	6,7	79,5	11,3	5,1	1,0	23,2	1,0	54,7	1,0	58,3
<i>Fensulfotiona</i>	83,8	14,8	8,8	87,7	12,3	5,4	78,7	9,4	4,4	1,0	35,1	1,0	55,2	1,0	77,3
<i>Fentin acetato</i>	85,6	18,2	21,4	85,3	17,6	7,9	76,3	17,1	7,8	1,0	24,2	1,0	23,0	1,0	52,9
<i>Fluasifope p-butilico</i>	83,9	11,9	16,9	86,3	12,5	5,9	77,1	13,3	6,2	1,0	21,9	1,0	29,5	1,0	55,0
<i>Flubendiamida</i>	89,6	19,8	<b>54,7</b>	96,3	19,0	15,2	71,4	14,2	16,1	0,8	10,6	0,9	15,7	0,9	20,4
<i>Fludioxinil</i>	112,9	<b>30,6</b>	33,1	82,0	19,9	9,0	78,6	15,5	7,5	1,0	24,2	0,9	19,8	1,0	30,0
<i>Flufenacete</i>	99,1	18,6	18,9	86,0	19,2	8,4	76,6	16,7	7,5	0,9	20,7	0,9	21,4	1,0	23,7
<i>Flufenoxuron</i>	95,2	18,5	23,4	87,7	11,6	6,6	76,3	10,0	6,8	1,0	46,9	1,0	32,5	1,0	28,2
<i>Flufenpir etil</i>	87,8	16,8	27,2	82,5	18,0	8,4	80,5	12,5	6,6	0,9	18,1	0,9	20,5	1,0	39,5
<i>Fluopicolida</i>	79,8	20,0	29,3	87,2	16,8	8,6	73,4	14,7	7,9	0,9	16,6	1,0	47,0	1,0	37,7
<i>Fluquinconazol</i>	99,4	20,0	31,9	89,3	18,5	9,5	79,4	19,1	9,5	0,9	14,7	0,9	18,5	1,0	23,7
<i>Fluvalinato tautomero</i>	95,9	16,4	17,5	84,7	16,8	8,2	77,1	15,7	8,4	1,0	23,1	1,0	34,4	1,0	16,1
<i>Fluxaproxade</i>	85,0	14,5	19,8	87,7	16,7	7,6	81,9	13,6	6,4	1,0	22,1	1,0	41,1	1,0	36,9
<i>Fluzilazol</i>	89,2	<b>29,8</b>	24,1	92,4	17,8	8,0	79,1	16,1	7,4	0,9	19,6	0,9	19,0	1,0	34,8
<i>Forato</i>	-	-	-	78,7	15,3	8,1	71,8	16,1	8,2	1,0	34,7	1,0	21,6	0,9	14,5
<i>Forato sulfoxido</i>	81,9	12,8	8,7	85,2	7,3	3,7	73,1	10,2	4,7	1,0	34,9	1,0	47,8	1,0	51,6
<i>Formotiona</i>	84,9	17,3	22,0	82,4	10,8	5,6	75,4	8,9	5,0	1,0	39,2	1,0	40,0	1,0	44,9
<i>Fosmete</i>	90,0	13,2	14,3	89,5	9,9	4,8	77,7	10,6	5,1	0,9	19,3	1,0	25,5	1,0	29,3
<i>Furatiocarbe</i>	79,3	14,4	16,5	88,2	15,1	6,8	83,0	13,0	6,0	1,0	25,1	1,0	31,0	1,0	23,3
<i>Haloxifope metil</i>	85,5	19,5	18,6	87,0	15,8	8,1	83,6	15,3	9,1	1,0	22,0	0,9	19,6	1,0	55,8
<i>Hexazinona</i>	84,6	9,6	11,8	77,8	7,9	4,0	71,5	9,2	4,5	1,0	45,2	1,0	84,6	1,0	48,4

Analito	1° nivel			2° nivel			3° nivel			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Hexitiazoxi</i>	89,3	18,7	18,4	83,4	13,4	6,3	78,0	11,8	5,7	1,0	23,8	1,0	30,4	1,0	51,3
<i>Imazetapir</i>	79,2	19,4	27,7	75,7	16,4	8,4	71,3	13,8	7,7	1,0	31,1	0,9	19,6	1,0	37,1
<i>Imidacloprido</i>	94,5	15,2	27,7	80,5	14,6	7,2	72,0	7,6	5,3	1,0	34,9	1,0	47,1	1,0	26,7
<i>Indoxacarbe</i>	100,9	18,0	29,9	94,1	16,5	8,0	84,0	16,0	7,9	0,9	17,0	1,0	24,1	1,0	34,3
<i>Iprobenfos</i>	92,9	11,0	23,6	81,8	14,8	7,1	79,7	12,5	6,3	1,0	22,1	1,0	26,1	1,0	38,3
<i>Iprovalicarbe</i>	90,0	13,2	18,6	82,9	14,0	6,5	74,5	12,3	5,9	1,0	50,7	1,0	42,7	1,0	45,0
<i>Isazofos</i>	83,6	15,5	31,3	82,6	13,6	7,2	75,5	15,4	7,8	0,9	20,0	1,0	22,8	1,0	24,6
<i>Isoprocabe</i>	85,0	19,9	19,5	85,8	16,2	7,3	76,1	8,8	4,8	1,0	31,3	1,0	26,7	1,0	37,6
<i>Isoproturon</i>	83,2	12,3	8,1	83,2	11,0	5,0	79,1	7,8	3,8	1,0	41,1	1,0	53,7	1,0	56,9
<i>Isouron</i>	81,2	12,6	13,7	81,0	11,0	5,2	76,5	10,9	5,2	1,0	38,6	1,0	26,1	1,0	50,9
<i>Isoxaflutol</i>	84,7	19,2	17,1	83,8	17,6	7,7	84,1	13,6	6,2	1,0	36,0	1,0	38,1	1,0	33,9
<i>Lufenuron</i>	92,4	<b>20,9</b>	19,5	84,8	18,2	8,3	76,4	18,9	8,5	1,0	22,1	1,0	24,0	0,9	20,9
<i>Malaoxon</i>	86,6	11,7	13,1	76,6	12,2	5,6	73,1	9,1	4,5	1,0	30,3	1,0	36,4	1,0	68,2
<i>Malationa</i>	80,3	16,8	20,7	85,9	16,7	8,0	73,2	10,0	5,9	1,0	35,3	1,0	32,5	1,0	40,8
<i>Mandipropamida</i>	103,9	20,0	27,6	92,4	19,0	10,0	83,1	14,4	9,1	0,9	20,1	1,0	25,7	1,0	37,2
<i>Mefosfolan</i>	83,0	12,9	20,5	79,3	7,3	4,5	74,6	7,6	4,6	1,0	34,9	1,0	47,1	1,0	61,5
<i>Mepanipirim</i>	91,2	<b>25,6</b>	14,6	86,7	18,8	8,1	76,4	17,1	7,4	1,0	26,9	1,0	34,6	1,0	36,3
<i>Metalaxil</i>	78,3	13,5	12,5	84,6	10,2	4,8	74,2	10,6	5,0	1,0	58,9	1,0	55,0	1,0	56,8
<i>Metazaclor</i>	83,9	9,7	9,6	84,1	11,7	5,3	78,1	9,7	4,6	1,0	42,2	1,0	34,9	1,0	35,6
<i>Meticonazol</i>	91,9	<b>22,2</b>	25,1	87,3	14,0	7,8	77,2	18,1	9,1	0,9	18,0	1,0	22,2	1,0	29,0
<i>Metidationa</i>	87,9	13,5	15,1	82,7	12,3	5,7	80,8	10,5	5,1	1,0	26,2	1,0	38,8	1,0	42,9
<i>Metiocarbe sulfona</i>	91,4	19,5	30,3	80,9	12,2	6,7	75,3	8,1	5,6	1,0	23,1	1,0	38,2	0,9	20,4
<i>Metobromurom</i>	81,3	14,2	20,2	84,1	8,4	4,8	80,7	7,6	4,6	1,0	27,4	1,0	36,4	1,0	40,8

Analito	1° nivel			2° nivel			3° nivel			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Metomil</i>	86,8	14,8	21,9	75,6	10,3	5,4	<b>68,6</b>	8,1	4,8	1,0	37,0	1,0	36,1	1,0	67,2
<i>Metoxurom</i>	89,2	9,8	17,5	77,0	13,4	6,2	76,3	13,2	6,2	1,0	23,7	1,0	49,5	1,0	36,1
<i>Metribuzina</i>	102,3	<b>33,0</b>	21,1	83,6	18,4	8,1	77,3	17,3	7,7	1,0	23,7	1,0	39,0	1,0	27,0
<i>Mevinfos</i>	86,0	<b>28,2</b>	27,6	80,6	12,3	6,4	74,9	14,4	7,1	1,0	25,2	1,0	25,9	1,0	23,7
<i>Miclobutanil</i>	88,5	19,1	23,4	85,6	15,6	8,1	72,1	16,5	8,8	0,9	21,4	1,0	34,5	1,0	22,2
<i>Monolinuron</i>	86,5	13,7	12,0	83,0	10,8	5,0	78,8	8,6	4,3	1,0	53,2	1,0	74,6	1,0	54,2
<i>Monurom</i>	78,6	<b>25,1</b>	24,7	75,7	12,5	6,3	73,5	16,9	7,8	1,0	27,7	0,9	20,9	0,9	17,9
<i>Oxadiazona</i>	82,3	18,8	17,6	85,8	14,6	6,8	80,6	13,2	6,4	1,0	25,9	1,0	30,0	1,0	27,8
<i>Oxadixil</i>	79,5	15,5	14,5	79,5	13,7	6,2	75,5	12,7	5,8	1,0	23,3	1,0	40,3	1,0	44,5
<i>Paraoxom etil</i>	83,6	16,8	14,5	85,8	10,9	5,2	78,5	9,0	4,5	1,0	57,4	1,0	29,3	1,0	49,8
<i>Paraoxom metil</i>	82,2	19,6	16,4	75,6	7,9	4,3	76,2	11,2	5,4	1,0	32,6	1,0	26,6	1,0	33,4
<i>Pencicurorom</i>	92,6	17,7	19,3	84,6	18,6	8,2	96,9	15,3	7,0	0,9	17,4	1,0	24,8	0,9	21,3
<i>Penconazol</i>	89,2	20,0	23,9	82,1	17,3	7,9	81,4	12,1	6,2	1,0	22,3	1,0	29,3	1,0	29,8
<i>Pendimetalina</i>	85,2	17,6	28,4	87,8	18,3	8,8	80,0	11,4	6,4	1,0	25,9	1,0	29,3	1,0	31,4
<i>Picolinafem</i>	87,6	15,4	10,5	83,2	13,2	5,9	79,1	14,7	6,4	0,9	20,3	1,0	31,6	1,0	48,5
<i>Picoxistrobina</i>	80,6	20,0	23,7	82,7	13,7	6,7	75,3	16,5	7,7	1,0	23,5	1,0	25,7	1,0	31,1
<i>Piperonil butoxido</i>	85,7	12,8	22,1	85,4	12,4	6,2	80,5	12,2	6,1	1,0	30,8	1,0	40,1	1,0	36,7
<i>Piraclostrobina</i>	92,3	17,1	16,4	85,3	13,3	6,1	76,4	15,5	6,9	0,9	16,0	1,0	24,3	1,0	33,8
<i>Piraflufem etil</i>	77,9	19,6	24,9	87,7	13,6	6,8	85,7	18,0	8,5	0,9	17,1	1,0	30,5	1,0	26,6
<i>Pirazofos</i>	92,7	<b>20,5</b>	15,1	88,7	19,6	9,0	79,9	11,5	5,5	1,0	25,6	1,0	31,2	1,0	46,8
<i>Pirazoxifeno</i>	89,5	17,2	30,7	86,8	17,2	8,3	84,0	13,5	7,2	0,9	15,8	1,0	23,2	0,9	18,0
<i>Piridabem</i>	89,0	14,6	11,2	84,1	11,6	5,3	84,4	10,6	4,9	0,9	17,7	1,0	43,8	1,0	84,2
<i>Piridafentiona</i>	88,1	15,4	22,0	86,5	17,3	7,9	78,0	14,9	7,0	0,9	17,1	1,0	28,4	1,0	35,6

Analito	1° nivel			2° nivel			3° nivel			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Pirifenox</i>	84,1	16,0	14,6	83,3	12,3	5,7	75,4	8,8	4,4	1,0	26,1	1,0	41,8	1,0	44,0
<i>Pirifitalida</i>	88,4	15,1	16,2	87,7	10,3	5,1	79,0	11,5	5,5	1,0	38,6	1,0	28,9	1,0	52,5
<i>Pirimetamil</i>	96,4	19,8	20,8	83,7	16,2	7,8	75,6	10,8	5,7	1,0	39,8	1,0	37,2	1,0	36,5
<i>Pirimicarbe</i>	80,0	6,6	8,2	81,4	10,6	4,9	73,4	9,1	4,3	1,0	38,4	1,0	34,9	1,0	82,2
<i>Pirimifos etil</i>	86,0	15,2	17,0	85,2	19,0	8,3	81,9	13,9	6,4	0,9	21,2	1,0	38,3	1,0	41,0
<i>Pirimifos metil</i>	92,8	19,2	20,4	89,7	19,1	8,7	76,7	13,9	6,5	1,0	27,3	1,0	31,0	1,0	35,3
<i>Piroquilona</i>	85,0	17,3	18,7	77,7	10,2	5,2	76,1	12,8	6,1	1,0	35,6	1,0	40,1	1,0	30,9
<i>Profenofós</i>	84,9	14,4	23,3	83,3	20,0	9,1	74,4	14,1	6,8	0,9	15,7	0,9	20,6	1,0	31,1
<i>Promecarbe</i>	88,1	16,2	12,6	82,0	6,6	3,6	74,5	12,9	5,8	1,0	22,7	1,0	25,8	1,0	47,6
<i>Prometon</i>	86,0	10,1	10,4	80,1	8,8	4,3	73,8	9,8	4,6	1,0	35,2	1,0	48,4	1,0	45,6
<i>Propanil</i>	93,7	14,8	16,2	88,1	12,8	5,9	83,2	12,8	5,9	0,9	19,3	1,0	33,3	1,0	28,5
<i>Propaquizafope</i>	91,8	15,8	22,1	85,8	13,2	6,4	82,4	7,9	4,8	0,9	16,2	1,0	39,7	1,0	32,4
<i>Propargito</i>	87,8	16,3	21,6	89,2	15,2	7,1	80,2	7,4	4,6	1,0	35,4	1,0	37,4	1,0	39,1
<i>Propiconazol</i>	73,6	17,1	32,7	85,4	16,3	8,2	82,9	15,7	8,0	0,9	20,2	1,0	31,5	1,0	29,6
<i>Propizamida</i>	90,7	16,1	23,3	87,5	7,1	4,7	83,0	9,6	5,5	1,0	31,8	1,0	24,2	1,0	47,3
<i>Propoxur</i>	84,6	17,1	17,5	85,3	6,6	4,0	77,6	8,8	4,7	1,0	36,1	1,0	36,1	1,0	26,4
<i>Quinalfos</i>	88,1	<b>20,5</b>	30,5	88,3	14,7	11,4	80,4	10,6	13,3	0,9	18,6	1,0	22,7	1,0	22,4
<i>Quizalofope etil</i>	84,8	16,1	30,3	86,5	17,1	8,3	82,0	17,4	8,4	0,9	21,4	1,0	34,7	1,0	37,8
<i>Quizalofope-p-etil</i>	79,0	19,6	23,8	85,2	16,1	8,2	84,9	18,4	9,2	0,9	18,3	1,0	28,2	1,0	34,6
<i>S-metacloro</i>	79,8	16,5	19,9	82,4	17,8	7,9	76,6	12,3	6,0	0,9	21,5	1,0	25,7	1,0	30,9
<i>Sulprofós</i>	88,2	17,5	32,0	84,2	16,5	8,4	82,7	8,9	6,1	0,9	18,9	1,0	29,6	1,0	38,4
<i>Tebufenozida</i>	94,6	13,3	32,5	93,8	12,9	8,0	77,0	11,1	8,5	0,9	17,1	0,9	20,4	1,0	29,5
<i>Tebupirinfos</i>	89,0	12,0	20,0	86,5	15,0	6,9	80,3	13,1	6,3	1,0	24,0	1,0	46,4	1,0	58,7

Analito	1º nível			2º nível			3º nível			1º dia		2º dia		3º dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Temefós</i>	87,9	14,6	17,3	87,2	14,5	6,6	77,5	12,9	6,0	1,0	23,4	1,0	28,4	1,0	37,6
<i>Terbutilazina</i>	75,3	11,5	19,3	86,7	12,5	6,0	78,0	14,4	6,7	1,0	26,6	1,0	25,1	1,0	44,9
<i>Tetraconazol</i>	90,9	19,3	22,8	85,5	17,7	8,4	76,9	17,3	8,3	0,9	18,2	1,0	24,3	1,0	29,8
<i>Tiacloprido</i>	91,4	11,4	22,7	81,1	11,6	5,9	70,0	12,7	6,3	1,0	40,1	1,0	57,3	1,0	32,9
<i>Tiametoxam</i>	88,9	19,5	22,9	78,4	9,9	7,9	<b>68,5</b>	8,4	8,3	1,0	24,4	1,0	41,2	1,0	33,3
<i>Tiobencarbe</i>	80,0	20,0	28,1	83,1	12,9	7,0	75,6	10,2	6,1	0,9	17,0	1,0	28,8	1,0	37,2
<i>Tiofanato metilico</i>	86,1	13,9	19,1	81,0	14,7	6,8	90,0	18,8	8,3	0,9	19,7	0,9	14,7	0,9	18,0
<i>Triadimefon</i>	86,8	19,2	22,7	89,2	19,7	9,3	81,1	12,9	6,6	1,0	24,8	1,0	22,9	1,0	26,8
<i>Triadimenol</i>	92,4	<b>21,4</b>	21,9	92,1	17,5	9,3	79,9	18,2	10,4	1,0	23,7	1,0	35,8	1,0	31,5
<i>Triciclazol</i>	85,4	14,9	11,0	76,3	12,7	5,7	70,9	14,7	6,4	1,0	25,9	1,0	49,6	0,9	17,1
<i>Trifloxissulfuron</i>	90,6	16,0	17,0	79,8	17,2	7,8	84,0	12,3	5,9	1,0	39,0	1,0	34,0	1,0	25,9
<i>Triflumuron</i>	89,4	16,6	29,4	88,5	19,6	9,3	79,8	14,9	7,8	1,0	28,4	1,0	25,1	1,0	46,1
<i>Trinexapaque etilico</i>	97,9	12,8	15,6	80,7	15,4	6,9	72,1	8,4	4,4	1,0	38,9	1,0	52,0	1,0	22,3
<i>Triticonazol</i>	96,3	18,6	34,9	85,7	18,5	10,7	83,8	8,8	7,4	1,0	31,9	1,0	24,2	1,0	30,3
<i>Zoxamida</i>	95,9	19,9	31,0	87,9	17,6	9,1	76,6	11,3	6,8	1,0	28,4	0,9	20,7	1,0	31,1
<i>AFB<sub>1</sub></i>	87,8	18,0	16,9	81,5	18,5	8,6	78,4	19,0	8,3	1,0	34,9	1,0	27,5	1,0	24,6
<i>AFG<sub>1</sub></i>	81,7	19,5	25,7	78,2	16,8	9,5	75,7	11,9	7,4	1,0	40,5	1,0	36,9	1,0	24,6
<i>AFB<sub>2</sub></i>	-	-	-	84,4	19,5	28,2	79,5	19,2	17,2	0,8	10,6	0,8	9,3	0,8	9,1
<i>AFG<sub>2</sub></i>	-	-	-	81,2	18,9	32,7	<b>68,6</b>	14,5	16,0	0,6	6,2	0,8	9,8	0,5	4,9
<i>DON</i>	76,3	20,0	16,7	<b>64,4</b>	14,0	6,3	<b>60,4</b>	8,4	4,3	1,0	29,8	1,0	28,7	1,0	32,6
<i>OTA</i>	76,4	18,2	25,8	88,1	17,4	8,5	82,4	12,6	6,6	0,9	20,8	1,0	30,8	1,0	46,6
<i>ZEA</i>	93,5	19,5	19,4	84,0	11,0	5,4	80,2	13,1	6,2	1,0	27,4	1,0	21,5	1,0	36,1

Fonte: Autor.



**Tabela 7.** Resultados obtidos para os parâmetros recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição, bem como valores de  $r^2$  e da estatística  $t$  calculadas na validação do procedimento analítico para a matriz malte.

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	$r^2$	$t_{calc}$	$r^2$	$t_{calc}$	$r^2$	$t_{calc}$
<i>Acetamiprido</i>	91,2	15,3	10,7	79,9	17,7	7,6	82,1	10,3	4,8	1,0	63,6	1,0	60,2	1,0	27,8
<i>Acetoclor</i>	109,1	18,3	17,5	99,9	15,4	6,9	102,9	13,3	6,1	1,0	36,6	1,0	30,6	0,9	21,8
<i>Alacloro</i>	107,3	10,6	25,3	103,7	10,1	5,7	101,4	9,2	5,5	1,0	45,8	1,0	55,2	1,0	31,1
<i>Aldicarbe sulfona</i>	99,2	19,6	25,6	82,3	17,8	8,7	77,6	11,5	6,2	1,0	43,6	1,0	24,6	0,9	19,1
<i>Ametrina</i>	103,2	15,7	19,2	93,6	10,3	5,2	93,8	9,1	4,9	1,0	66,0	1,0	38,8	1,0	30,8
<i>Asulan</i>	114,3	19,6	34,8	92,3	12,3	9,8	78,0	9,8	8,5	1,0	29,4	1,0	27,1	1,0	26
<i>Atrazina</i>	100,2	16,3	17,6	95,4	10,7	5,3	90,4	11,2	5,4	1,0	53,6	1,0	61,3	1,0	50,4
<i>Azametifos</i>	108,9	13,1	11,7	96,3	8,7	4,4	95,3	9,6	4,7	1,0	71,6	0,9	21,3	1,0	64,0
<i>Azinfos metil</i>	109,8	9,3	20,7	96,8	11,1	5,6	96,9	15,0	7,0	1,0	41,9	1,0	42,3	1,0	28,3
<i>Azoxistrobina</i>	109,6	9,6	7,9	105,3	10,5	4,8	104,5	7,9	3,9	1,0	55,4	1,0	46,1	1,0	41,4
<i>Barban</i>	-	-	-	107,3	15,6	7,8	99,2	16,5	8,1	1,0	30,8	1,0	22,0	0,8	11,9
<i>Benalaxil</i>	102,8	12,0	10,0	100,1	10,1	4,7	96,2	9,3	4,4	1,0	52,8	1,0	54,5	1,0	29,5
<i>Bentiavalicarbe isopropil</i>	106,6	14,2	15,5	102,8	9,9	4,9	96,5	14,1	6,4	1,0	60,1	1,0	33,9	1,0	28,5
<i>Bifentrina</i>	91,2	18,8	38,2	92,0	16,5	10,7	86,9	20,0	13,8	0,9	7,6	1,0	7,9	0,9	15,1
<i>Bitertanol</i>	97,3	<b>33,3</b>	35,5	99,4	15,0	8,2	92,9	19,0	9,6	0,9	20,4	1,0	25,5	0,8	9,1
<i>Boscalida</i>	108,0	14,4	13,6	102,9	10,3	4,9	99,4	10,7	5,1	1,0	41,7	1,0	42,5	1,0	42,4
<i>Bromuconazol</i>	98,4	<b>27,6</b>	35,2	103,8	18,7	9,3	96,9	13,5	7,5	1,0	34,9	1,0	21,5	0,9	19,7
<i>Buprofenzina</i>	104,8	10,7	22,9	95,7	7,8	4,9	98,0	9,2	5,2	1,0	87,4	1,0	44,8	1,0	28,8
<i>Cadusafös</i>	108,0	9,2	17,9	97,2	20,0	9,0	96,2	12,1	5,8	1,0	65,6	1,0	34,9	0,9	20,5
<i>Carbaril</i>	101,6	11,3	32,0	101,0	11,0	17,0	96,2	15,6	8,0	1,0	29,8	1,0	8,2	1,0	33,33

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Carbendazim</i>	79,9	14,9	18,4	70,4	7,6	4,4	70,2	12,4	6,1	1,0	71,7	1,0	30,1	1,0	22,2
<i>Carbofurano</i>	118,8	11,3	22,4	108,5	9,7	6,2	100,8	8,7	6,2	1,0	70,8	1,0	39,6	1,0	45,6
<i>Carboxina</i>	101,4	16,4	17,8	96,8	9,3	4,9	95,1	9,6	5,0	1,0	89,8	1,0	26,6	1,0	40,6
<i>Carfentrazona etil</i>	111,3	14,1	18,0	108,4	18,9	8,3	101,8	8,5	4,6	1,0	59,5	1,0	47,5	1,0	23,2
<i>Carpropamida</i>	101,7	18,5	17,7	104,4	12,9	6,0	100,5	10,0	5,0	1,0	57,0	1,0	43,8	1,0	28,9
<i>Cialofope butil</i>	105,3	<b>30,0</b>	32,4	105,6	17,8	10,2	100,9	10,9	8,1	0,9	21,7	0,9	21,3	0,9	18,9
<i>Cianofenfos</i>	113,4	14,0	21,2	99,3	10,0	6,4	92,8	13,9	7,9	1,0	52,2	1,0	28,7	1,0	33,6
<i>Ciazofamida</i>	105,7	10,7	28,9	103,0	9,3	5,8	104,7	12,1	6,6	1,0	59,1	1,0	54,2	0,9	19,7
<i>Ciflufenamida</i>	118,7	16,3	11,4	105,2	11,7	5,3	106,1	7,3	3,8	1,0	52,7	1,0	50,5	1,0	34,8
<i>Cimoxanil</i>	102,9	12,5	13,5	92,7	17,4	7,6	91,1	6,5	3,7	1,0	47,2	1,0	34,4	1,0	34,6
<i>Cinidon etilico</i>	107,5	18,8	27,9	98,8	12,9	8,5	96,8	13,0	8,9	1,0	26,1	1,0	27,1	0,9	17,7
<i>Cipermetrina</i>	<b>123,1</b>	<b>45,2</b>	34,7	92,3	11,8	8,3	90,0	15,3	8,5	1,0	28,4	1,0	34,6	0,9	14,9
<i>Ciproconazol</i>	107,6	17,4	17,4	99,1	16,1	7,2	96,8	11,3	5,5	1,0	64,7	1,0	38,4	1,0	30,0
<i>Ciprodinil</i>	98,5	17,8	27,6	103,2	13,8	7,3	99,7	10,7	6,1	1,0	34,5	1,0	34,9	0,9	18,5
<i>Clodinafope propargil ester</i>	110,9	11,2	25,8	111,5	8,8	5,4	105,8	7,9	5,2	1,0	79,0	1,0	43,3	1,0	25,6
<i>Clofentezina</i>	88,6	15,5	16,0	97,1	11,1	5,3	98,1	7,4	4,1	1,0	59,7	1,0	45,8	1,0	31,2
<i>Clomazona</i>	115,6	12,5	10,9	98,4	14,2	6,3	97,3	10,4	4,8	1,0	59,9	1,0	42,0	1,0	44,9
<i>Cloransulan metil</i>	111,2	15,7	18,5	103,0	11,6	5,7	97,2	9,4	5,0	1,0	56,3	1,0	36,7	1,0	25,2
<i>Clorantraniniprole</i>	104,7	12,7	14,9	95,7	9,7	4,8	98,1	10,3	5,0	1,0	37,6	1,0	57,4	1,0	24,4
<i>Clorbromurom</i>	109,2	14,1	26,1	104,9	13,0	6,6	100,8	8,1	5,2	1,0	35,2	1,0	33,5	1,0	23,3
<i>Clorfenvinfos</i>	96,1	16,2	30,2	101,1	15,1	9,8	94,4	14,0	13,2	1,0	39,9	1,0	8,5	1,0	27,3
<i>Clorfluazuron</i>	110,1	19,5	27,7	95,4	15,7	8,4	87,0	17,7	10,0	0,9	18,5	1,0	22,7	0,9	20,8
<i>Cloroxuron</i>	108,9	16,4	21,5	102,5	16,5	7,5	96,6	10,9	5,6	1,0	44,1	1,0	42,2	1,0	27,9

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Clorpirifos</i>	104,1	15,7	12,6	90,0	12,2	5,5	85,7	10,4	4,9	1,0	41,7	1,0	57,9	1,0	27,0
<i>Clotianidina</i>	87,6	20,0	17,6	84,0	14,6	6,8	78,7	12,2	5,8	1,0	44,6	1,0	33,3	1,0	29,0
<i>Coumafós</i>	92,6	17,4	16,0	100,8	9,0	4,6	95,6	12,0	5,6	1,0	46,3	1,0	50,2	1,0	32,0
<i>Cresoxim metil</i>	108,1	16,2	15,2	109,4	10,6	5,2	107,5	8,2	4,3	1,0	46,4	1,0	44,2	0,9	20,3
<i>Deltametrina</i>	<b>132,4</b>	<b>33,4</b>	<b>39,7</b>	93,2	13,2	6,8	85,5	15,3	7,5	0,9	17,1	1,0	22,1	0,9	17,7
<i>Desmedifam</i>	112,2	12,9	17,8	100,1	10,2	5,1	95,3	10,0	5,1	1,0	58,8	1,0	31,3	1,0	24,9
<i>Diclobutrazol</i>	112,7	18,3	22,1	106,3	13,5	7,9	107,9	8,6	7,4	1,0	53,5	1,0	34,0	1,0	27,4
<i>Dietofencarbe</i>	114,5	13,2	15,9	106,2	11,1	5,3	102,2	7,7	4,2	1,0	60,4	1,0	47,7	1,0	26,4
<i>Difenoconazol</i>	100,6	8,2	9,7	100,9	10,2	4,7	102,1	7,1	3,7	1,0	56,0	1,0	40,4	1,0	29,8
<i>Diflufenicam</i>	105,2	13,3	15,0	97,2	12,8	5,9	94,7	11,9	5,6	1,0	23,8	0,9	20,6	1,0	28,9
<i>Dimetenamida</i>	102,9	13,3	15,0	97,3	14,6	6,5	94,5	16,6	7,3	1,0	68,3	1,0	53,3	1,0	42,7
<i>Dimetoato</i>	107,8	19,5	12,4	83,0	13,6	6,0	78,6	11,5	5,3	1,0	73,3	1,0	49,0	1,0	23,9
<i>Dimetomorfe</i>	109,1	12,9	10,8	97,6	12,2	5,5	93,4	13,7	6,1	1,0	75,1	1,0	51,0	1,0	27,7
<i>Dimoxistrobina</i>	108,1	16,6	19,4	109,1	18,6	8,2	104,4	13,8	6,4	1,0	34,8	1,0	50,8	0,9	19,8
<i>Diurom</i>	105,7	16,0	16,0	93,8	9,0	4,6	94,8	9,3	4,7	1,0	71,3	1,0	33,1	1,0	46,1
<i>Dodemorfe a1</i>	92,9	12,9	10,5	94,9	13,6	6,0	88,7	11,1	5,1	1,0	25,4	1,0	26,1	1,0	42,4
<i>Espirodiclofen</i>	106,6	19,7	35,3	98,9	17,8	8,9	103,1	19,6	9,5	1,0	26,1	1,0	35,4	0,8	11,9
<i>Etiofencarbe</i>	107,7	11,5	14,1	94,5	11,8	5,6	95,6	11,9	5,7	1,0	69,4	1,0	35,5	1,0	36,8
<i>Etiofencarbe sulfona</i>	93,3	15,3	17,3	80,4	18,5	8,1	83,4	9,9	5,0	1,0	44,7	1,0	31,1	0,9	21,2
<i>Etiona</i>	108,3	16,1	18,6	107,9	9,6	5,0	105,4	11,6	5,6	1,0	59,7	1,0	38,2	1,0	26,0
<i>Etiprole</i>	118,2	14,0	11,4	102,1	10,6	4,9	101,1	9,7	4,6	1,0	60,8	1,0	40,8	1,0	35,1
<i>Etofumesato</i>	108,6	18,4	19,8	105,8	17,0	8,1	103,8	12,6	6,2	1,0	26,6	1,0	45,6	0,9	18,1
<i>Etoprofos</i>	112,3	17,7	16,5	101,9	10,6	5,2	105,7	13,5	6,2	1,0	41,5	1,0	37,1	1,0	43,4

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Fenamidona</i>	107,4	9,5	13,4	99,8	8,1	4,2	98,3	11,4	5,3	1,0	59,1	1,0	47,9	1,0	30,8
<i>Fenamifos</i>	108,2	16,6	17,0	103,7	8,2	4,4	100,3	11,3	5,5	1,0	42,1	1,0	85,7	1,0	29,2
<i>Fenamifos sulfona</i>	103,0	17,0	33,2	89,3	13,6	8,2	88,8	9,9	6,9	1,0	37,2	1,0	24,6	1,0	29,1
<i>Fenarimol</i>	97,7	17,5	29,0	98,2	14,1	7,2	95,6	12,8	6,8	1,0	36,6	1,0	34,8	0,9	17,8
<i>Fenbuconazol</i>	114,3	19,7	26,3	104,2	11,3	6,1	101,9	10,6	5,9	1,0	62,9	1,0	22,4	0,9	19,3
<i>Fenexamida</i>	108,4	15,9	14,9	103,7	18,4	8,0	97,0	14,6	6,5	1,0	40,4	1,0	41,6	0,9	21,6
<i>Fenobucarbe</i>	106,1	10,2	16,6	107,7	10,8	5,3	102,2	7,1	4,1	1,0	49,8	1,0	54,9	1,0	41,5
<i>Fenoxaprope-etil</i>	113,2	8,4	12,6	102,8	7,8	4,1	101,0	4,9	3,3	1,0	104,3	1,0	48,9	1,0	63,0
<i>Fenoxaprope-p-etil R</i>	108,5	9,9	16,6	103,1	11,9	5,7	102,0	6,1	3,9	1,0	66,0	1,0	51,9	1,0	61,7
<i>Fenoxicarbe</i>	108,5	19,9	17,8	104,7	14,9	6,7	97,7	10,6	5,2	1,0	41,2	1,0	39,2	1,0	40,1
<i>Fenpiroximato</i>	102,7	15,5	15,3	98,0	11,2	5,3	92,6	13,3	6,1	0,9	19,6	1,0	25,0	1,0	70,1
<i>Fenpropimorfe</i>	115,0	<b>26,7</b>	32,9	93,3	18,4	9,7	99,5	16,5	11,9	0,9	17,7	0,9	12,4	1,0	26,5
<i>Fensulfotiona</i>	98,8	12,3	18,8	101,4	10,6	5,3	97,1	8,5	4,7	1,0	54,5	1,0	26,7	1,0	39,5
<i>Fentin acetato</i>	98,9	9,0	12,7	102,4	9,4	4,6	102,9	9,7	4,7	1,0	104,2	1,0	50,7	1,0	54,0
<i>Fentoato</i>	106,7	16,6	23,3	108,9	16,3	7,6	99,4	12,1	6,2	1,0	41,2	1,0	47,0	0,9	18,8
<i>Fluasifope p-butílico</i>	109,4	9,2	12,2	99,9	6,7	3,7	98,9	7,8	4,1	1,0	106,5	1,0	66,8	1,0	43,5
<i>Fludioxinil</i>	88,6	<b>50,2</b>	27,1	100,0	19,6	9,4	106,3	16,9	7,8	1,0	30,0	1,0	29,5	0,9	19,8
<i>Flufenacete</i>	108,3	17,4	28,5	105,8	9,2	5,7	100,1	11,8	6,4	1,0	31,0	1,0	31,9	0,9	20,7
<i>Flufenpir etil</i>	105,0	13,3	26,4	104,7	14,4	7,1	97,5	12,3	6,5	1,0	44,1	1,0	76,1	0,9	18,7
<i>Fluopicolida</i>	102,7	13,4	14,8	102,7	16,8	7,4	98,1	13,0	6,0	1,0	34,1	1,0	25,6	1,0	29,2
<i>Fluquinconazol</i>	97,6	18,2	14,6	104,1	17,6	8,4	99,4	10,2	5,1	1,0	44,2	1,0	30,1	0,9	19,9
<i>Fluxaproxade</i>	101,2	11,6	19,0	105,3	11,9	5,8	98,3	8,4	4,7	1,0	40,8	1,0	50,4	1,0	24,8
<i>Fluzilazol</i>	108,9	17,7	13,7	103,4	10,0	4,8	98,3	13,6	6,1	1,0	52,9	1,0	51,3	1,0	36,5

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Foransulfurom</i>	89,2	18,0	47,9	80,7	19,0	14,2	79,1	18,8	17,7	0,9	18,1	0,9	17,4	0,9	17,0
<i>Forato sulfoxido</i>	117,6	13,7	10,2	97,8	14,4	6,5	99,8	11,5	5,4	1,0	58,2	1,0	31,3	1,0	59,2
<i>Formotiona</i>	106,0	17,1	15,6	95,4	11,0	5,3	92,5	13,5	6,3	1,0	43,1	1,0	60,6	0,9	20,6
<i>Fosmete</i>	115,7	15,9	17,3	101,3	10,3	5,1	100,7	12,6	5,9	1,0	46,5	1,0	38,3	1,0	44,3
<i>Furatiocarbe</i>	108,1	9,9	8,3	96,5	10,4	4,8	93,4	13,6	6,0	1,0	71,7	1,0	69,4	1,0	39,4
<i>Haloxifope metil</i>	98,7	15,1	23,3	100,1	12,9	6,4	94,7	13,7	6,7	1,0	34,3	1,0	61,2	0,9	13,8
<i>Haloxifope-R-metil</i>	99,2	14,1	17,9	99,3	14,7	6,7	91,7	14,6	6,7	1,0	54,3	1,0	53,8	0,9	15,5
<i>Hexazinona</i>	90,9	18,6	22,9	82,1	10,4	5,6	81,3	15,1	7,3	1,0	47,0	0,9	12,0	1,0	27,3
<i>Hexitiazoxi</i>	96,9	10,3	10,0	93,8	9,6	4,6	94,6	7,7	3,9	1,0	58,4	1,0	61,2	1,0	39,7
<i>Imazalil</i>	99,8	17,4	17,9	96,4	14,3	6,6	94,2	8,5	4,6	1,0	49,8	1,0	30,0	1,0	26,3
<i>Imazapir</i>	107,1	<b>30,9</b>	45,6	103,2	14,4	11,6	98,0	13,1	11,5	1,0	24,6	0,9	15,9	0,9	16,3
<i>Imidacloprido</i>	89,9	17,7	21,9	85,9	18,0	8,3	82,5	7,9	4,8	1,0	58,6	1,0	32,0	0,9	16,6
<i>Indoxacarbe</i>	103,9	19,1	13,6	101,1	17,3	7,7	101,2	10,1	4,9	1,0	44,8	1,0	26,5	0,9	18,3
<i>Iprobenfos</i>	117,3	19,9	23,0	111,4	17,7	8,0	100,2	17,7	8,1	1,0	45,0	0,9	19,5	0,9	17,1
<i>Iprovalicarbe</i>	98,7	13,0	15,8	100,6	13,0	6,0	99,2	8,6	4,5	1,0	45,6	1,0	60,8	0,9	20,2
<i>Isazofos</i>	101,2	12,5	9,9	105,8	14,8	6,4	101,0	10,7	4,9	1,0	63,6	1,0	42,7	1,0	22,3
<i>Isoprocabe</i>	102,2	18,7	25,3	101,7	18,8	8,8	98,3	18,8	8,8	1,0	39,1	1,0	22,9	1,0	22,7
<i>Isoproturon</i>	102,9	6,7	11,8	93,6	7,1	3,8	91,6	8,6	4,3	1,0	62,5	1,0	45,8	1,0	47,1
<i>Isouron</i>	101,1	11,2	13,2	89,1	9,8	4,8	87,8	9,8	4,9	1,0	65,3	1,0	27,4	1,0	41,9
<i>Isoxaflutol</i>	97,4	15,4	13,9	100,8	11,2	5,2	98,9	9,1	4,5	1,0	41,3	1,0	42,4	1,0	39,6
<i>Lufenuron</i>	99,3	19,1	23,9	92,5	13,3	6,8	87,0	8,8	5,3	1,0	28,6	1,0	33,5	1,0	24,7
<i>Malaoxon</i>	96,9	12,0	25,2	95,8	8,6	5,7	92,1	10,1	5,9	1,0	69,7	1,0	32,1	1,0	36,0
<i>Malationa</i>	106,5	19,9	26,9	96,7	19,9	9,1	96,2	20,0	9,1	1,0	40,3	1,0	22,4	0,9	21,8

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Mandipropamida</i>	100,2	15,8	22,0	102,6	11,6	5,9	98,2	10,7	5,6	1,0	49,6	1,0	36,3	1,0	32,8
<i>Mefosfolan</i>	96,0	13,6	35,4	85,9	13,5	8,3	85,3	14,1	8,6	1,0	53,0	1,0	26,8	1,0	27,4
<i>Mepanipirim</i>	106,5	13,6	11,2	98,9	9,2	4,4	94,1	11,3	5,2	1,0	49,4	1,0	40,9	1,0	26,1
<i>Metalaxil</i>	99,3	9,7	14,5	99,3	8,6	4,4	94,7	7,6	4,1	1,0	46,9	1,0	53,3	1,0	30,3
<i>Metazaclor</i>	108,1	9,8	9,6	95,4	15,0	6,6	96,9	9,4	4,5	1,0	59,6	1,0	42,0	1,0	39,7
<i>Meticonazol</i>	93,6	19,7	16,9	102,1	13,9	7,0	95,1	12,2	6,3	1,0	68,7	1,0	31,3	0,9	18,0
<i>Metidationa</i>	107,9	18,7	27,8	97,7	14,6	7,2	96,1	14,0	7,1	1,0	30,3	1,0	44,8	0,9	18,5
<i>Metiocarbe sulfona</i>	95,8	17,3	12,9	85,5	17,9	7,7	83,7	14,2	6,3	1,0	51,9	1,0	39,6	1,0	24,3
<i>Metiocarbe sulfoxido</i>	88,1	13,9	11,1	70,9	16,0	7,5	70,0	5,3	5,2	1,0	94,6	1,0	38,5	1,0	37,7
<i>Metissulfurom metil</i>	90,7	11,4	15,4	89,9	11,4	5,4	86,2	11,8	5,6	1,0	41,8	1,0	39,7	1,0	23,8
<i>Metobromurom</i>	102,4	17,2	27,5	99,3	16,6	8,1	102,0	19,5	9,2	1,0	48,5	1,0	86,0	1,0	44,1
<i>Metomil</i>	97,4	14,9	14,4	97,0	14,2	6,4	90,0	7,1	3,9	1,0	41,1	1,0	43,4	1,0	26,8
<i>Metoxurom</i>	90,3	18,8	22,3	93,4	12,4	6,3	87,0	12,3	6,2	1,0	42,2	0,9	17,5	1,0	28,1
<i>Metribuzina</i>	101,7	16,6	22,3	97,4	15,0	7,2	91,4	9,4	5,3	1,0	37,1	0,9	17,7	1,0	21,9
<i>Mevinfos</i>	89,1	18,2	26,3	89,5	19,5	10,0	91,8	17,0	9,2	1,0	22,2	0,9	17,1	1,0	26,2
<i>Miclobutanil</i>	104,4	19,4	15,9	103,2	11,4	5,4	98,4	10,3	5,0	1,0	36,8	1,0	55,0	1,0	23,6
<i>Monolinuron</i>	99,8	10,7	18,1	96,4	10,5	5,4	94,1	8,4	4,7	1,0	94,6	1,0	39,4	1,0	50,3
<i>Monurom</i>	93,7	19,6	27,1	85,0	15,4	7,8	91,1	15,1	7,7	1,0	37,0	0,9	21,3	1,0	25,7
<i>Oxadiargil</i>	104,2	18,9	26,7	108,3	16,3	8,3	100,4	10,5	6,2	1,0	29,1	1,0	28,8	0,9	15,7
<i>Oxadiazona</i>	108,2	19,0	22,5	93,7	12,7	6,4	105,8	13,4	6,6	0,9	21,1	0,9	19,2	1,0	41,5
<i>Oxadixil</i>	97,5	16,3	29,0	93,1	18,6	8,9	87,2	16,3	8,1	1,0	64,4	0,9	19,5	0,9	20,7
<i>Oxamil</i>	80,7	20,0	32,2	75,9	19,1	12,0	72,8	8,6	10,8	1,0	32,0	1,0	36,7	0,9	17,5
<i>Oxassulfurom</i>	87,8	19,5	18,1	81,9	18,8	8,2	82,7	15,6	7,0	1,0	40,7	1,0	46,5	1,0	27,1

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Paraoxom etil</i>	91,2	11,2	11,1	97,0	11,0	16,1	94,5	9,2	4,4	1,0	55,4	1,0	58,2	1,0	45,6
<i>Paraoxom metil</i>	99,3	20,0	38,7	85,2	16,0	12,4	83,3	13,5	14,0	1,0	54,3	0,8	11,7	1,0	35,7
<i>Pebulato</i>	98,9	19,8	24,9	93,2	19,7	10,0	91,7	12,7	8,1	0,9	21,3	1,0	23,4	1,0	23,2
<i>Pencicuirom</i>	81,9	11,3	17,2	102,9	15,8	7,9	104,8	10,5	7,7	1,0	37,4	1,0	65,5	0,9	18,7
<i>Penconazol</i>	102,4	19,6	16,6	97,8	15,3	6,9	94,0	15,1	6,8	1,0	53,4	1,0	35,7	1,0	31,4
<i>Pendimetalina</i>	97,8	18,0	21,3	95,0	11,4	5,7	90,4	12,6	6,1	1,0	42,8	0,9	20,1	0,9	20,6
<i>Penoxsulam</i>	101,5	14,7	12,4	101,5	10,9	5,2	95,5	14,3	6,5	1,0	66,4	1,0	22,3	1,0	26,6
<i>Picolinafem</i>	99,7	11,6	15,0	101,4	10,2	5,0	100,0	9,9	4,9	1,0	69,8	1,0	73,8	1,0	51,9
<i>Piperonil butoxido</i>	96,3	16,8	39,9	102,7	13,2	9,0	100,3	12,5	9,4	1,0	31,0	1,0	32,8	0,9	15,6
<i>Piraclostrobina</i>	97,8	16,4	14,9	103,4	9,9	4,8	98,0	8,4	4,3	1,0	45,3	1,0	50,9	1,0	29,9
<i>Piraflufem etil</i>	96,9	15,3	23,2	100,1	16,7	7,7	98,4	6,5	4,6	1,0	42,2	1,0	48,9	1,0	35,9
<i>Pirazofos</i>	104,2	12,3	8,8	102,1	10,0	4,6	102,1	7,8	3,9	1,0	44,7	1,0	64,8	1,0	40,1
<i>Pirazoxifeno</i>	104,1	9,7	20,5	102,4	11,3	5,7	100,2	8,5	4,9	1,0	68,5	1,0	45,2	1,0	31,6
<i>Piridafentiona</i>	104,5	9,8	13,7	107,2	17,4	7,6	100,4	11,1	5,2	1,0	33,9	1,0	52,7	1,0	23,0
<i>Pirifenox</i>	105,5	18,4	21,3	94,9	14,9	6,9	103,9	13,9	6,6	1,0	55,1	0,9	15,0	0,9	20,7
<i>Piriftalida</i>	107,3	12,0	12,4	101,5	14,6	6,5	98,6	11,8	5,4	1,0	76,2	1,0	48,5	1,0	37,9
<i>Pirimetamil</i>	99,9	14,0	14,8	92,3	14,0	6,3	92,5	13,5	6,1	1,0	50,0	1,0	34,7	1,0	43,1
<i>Pirimicarbe</i>	92,6	12,8	11,4	84,6	12,8	5,9	88,6	8,0	4,1	1,0	84,4	1,0	29,1	1,0	44,8
<i>Pirimifos etil</i>	95,8	9,7	20,8	103,2	9,3	5,1	101,3	10,6	5,5	1,0	55,7	1,0	32,7	1,0	34,5
<i>Pirimifos metil</i>	107,7	17,8	17,8	108,5	13,9	6,4	101,8	8,0	4,4	1,0	29,4	1,0	34,0	1,0	25,1
<i>Piroquilona</i>	88,9	13,6	15,3	83,0	10,6	5,5	83,8	8,2	4,6	1,0	78,2	1,0	48,5	1,0	33,5
<i>Profenofós</i>	96,3	12,7	16,9	96,7	7,8	4,3	95,7	9,1	4,7	1,0	53,8	1,0	56,3	1,0	28,5
<i>Promecarbe</i>	103,5	13,8	22,2	98,8	14,0	6,7	97,0	11,6	5,9	1,0	38,2	1,0	40,6	1,0	29,7

Analito	1° nível			2° nível			3° nível			1° dia		2° dia		3° dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Prometon</i>	94,9	11,0	14,0	92,3	11,5	5,4	88,9	10,3	5,0	1,0	59,9	1,0	61,6	1,0	35,8
<i>Propanil</i>	100,4	10,0	15,0	102,8	10,2	5,0	99,2	12,8	5,9	1,0	44,2	1,0	35,3	1,0	28,0
<i>Propaquizafope</i>	106,6	12,6	14,8	104,8	11,4	5,4	97,6	8,1	4,3	1,0	89,1	1,0	83,7	1,0	45,1
<i>Propiconazol</i>	96,6	18,4	29,3	102,8	9,9	7,7	99,1	10,1	7,5	1,0	56,3	0,9	18,7	1,0	31,0
<i>Propizamida</i>	107,5	8,8	12,6	100,6	12,6	5,7	99,4	11,4	5,3	1,0	50,9	1,0	40,6	1,0	47,7
<i>Propoxur</i>	101,2	15,1	20,5	96,7	11,6	6,2	95,0	10,1	5,6	1,0	47,0	1,0	34,4	1,0	22,9
<i>Prossulfurom</i>	98,5	16,0	20,2	95,7	8,7	5,3	93,2	14,2	6,7	1,0	32,3	1,0	35,4	1,0	40,4
<i>Quinalfos</i>	100,9	19,9	19,2	94,8	14,1	6,5	93,6	15,1	6,9	1,0	46,9	1,0	30,2	0,9	20,2
<i>Quizalofope etil</i>	101,0	9,5	15,4	104,7	10,1	5,0	102,1	8,0	4,3	1,0	61,7	1,0	59,4	1,0	63,7
<i>Quizalofope-p-etil</i>	97,2	14,5	16,4	101,5	6,7	4,0	99,7	6,3	3,9	1,0	71,6	1,0	75,7	1,0	41,7
<i>Simazina</i>	118,8	17,7	13,0	86,6	13,5	6,4	86,2	11,2	5,5	1,0	51,0	1,0	30,3	1,0	31,6
<i>S-metacoloro</i>	98,1	10,4	16,9	102,1	8,5	4,6	100,5	12,1	5,7	1,0	43,3	1,0	59,1	1,0	22,5
<i>Sulfossulfurona</i>	80,3	11,7	20,4	88,4	13,4	6,4	88,5	12,4	6,1	1,0	43,1	1,0	68,1	1,0	36,5
<i>Sulfossulfurona metil</i>	85,9	15,7	24,9	87,4	13,2	6,7	86,2	17,1	8,1	1,0	59,3	1,0	36,7	1,0	32,1
<i>Sulprofós</i>	89,9	18,4	25,0	89,2	12,2	6,3	91,7	9,3	5,4	1,0	59,4	1,0	49,0	1,0	38,8
<i>Tebupirinfos</i>	105,0	10,7	21,8	100,1	17,3	7,9	102,3	10,1	5,4	1,0	73,8	1,0	47,7	1,0	49,8
<i>Teflubenzuron</i>	113,0	19,4	32,6	99,8	19,9	9,4	93,0	14,4	7,6	1,0	27,5	1,0	29,6	0,9	18,1
<i>Temotriona</i>	97,2	19,0	27,5	87,7	18,0	8,8	93,8	18,2	8,9	1,0	8,5	1,0	21,5	1,0	33,5
<i>Temefós</i>	98,7	19,2	17,2	99,0	7,7	4,3	95,7	6,4	3,9	1,0	33,6	1,0	34,4	0,9	15,6
<i>Tepraloxidina</i>	108,2	19,0	24,6	98,3	17,0	7,9	98,3	10,2	5,6	1,0	38,8	1,0	35,5	1,0	23,8
<i>Terbutilazina</i>	99,4	13,9	19,2	98,9	10,3	5,3	96,1	9,6	5,1	1,0	81,0	1,0	46,5	1,0	37,4
<i>Tetraconazol</i>	105,2	11,3	23,2	107,2	15,6	7,3	103,3	12,8	6,4	1,0	45,1	0,9	19,7	1,0	33,5
<i>Tiabendazol</i>	94,2	13,4	39,3	73,3	19,5	13,6	78,2	19,8	25,6	0,8	11,4	0,7	8,6	0,9	19,0



Analito	1º nível			2º nível			3º nível			1º dia		2º dia		3º dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc</sub>
<i>Tiacloprido</i>	101,9	15,6	16,2	84,8	18,7	8,2	85,2	9,7	4,9	1,0	45,3	1,0	46,9	1,0	26,4
<i>Tiametoxam</i>	97,1	20,0	16,2	76,4	17,8	8,1	74,4	13,9	6,7	1,0	42,8	1,0	36,6	1,0	30,3
<i>Tifensulfurom metil</i>	98,3	9,9	14,1	88,6	7,2	4,0	90,0	10,7	5,1	1,0	52,0	1,0	52,8	1,0	29,2
<i>Tiobencarbe</i>	110,4	12,4	18,3	102,6	8,3	4,6	98,8	9,2	4,9	1,0	61,1	1,0	42,6	1,0	26,7
<i>Tiofanato metilico</i>	98,0	19,2	34,8	89,7	19,1	10,8	86,3	19,8	11,9	1,0	29,4	0,9	15,5	0,9	17,0
<i>Triadimefon</i>	102,2	15,3	34,3	110,1	14,8	7,9	99,7	11,6	7,0	1,0	42,6	1,0	29,1	1,0	30,4
<i>Triadimenol</i>	97,6	51,7	46,2	99,1	16,4	12,0	98,4	12,1	11,2	1,0	54,8	1,0	37,4	0,8	10,8
<i>Triassulfurom</i>	102,9	19,8	21,0	92,3	18,2	8,1	93,6	17,6	7,9	0,9	18,6	1,0	35,0	1,0	27,0
<i>Triciclazol</i>	90,5	19,1	19,3	72,7	11,0	5,5	70,9	12,8	6,1	1,0	65,4	1,0	33,1	1,0	35,7
<i>Trifloxissulfuron</i>	86,3	19,5	28,0	92,1	12,1	6,6	95,0	13,0	6,9	1,0	59,3	1,0	27,9	1,0	38,0
<i>Triflumuron</i>	109,2	10,9	24,1	102,9	15,9	7,5	97,1	10,6	5,8	1,0	42,5	1,0	65,8	1,0	50,2
<i>Triflussulfuron</i>	104,5	14,7	17,6	92,2	14,6	6,6	89,0	18,0	7,9	1,0	43,3	1,0	33,0	0,9	18,1
<i>Trinexapaque etilico</i>	96,5	14,7	12,3	86,0	16,4	7,1	85,2	11,8	5,4	1,0	46,7	1,0	39,7	1,0	24,6
<i>Triticonazol</i>	102,4	12,3	11,9	97,3	15,0	6,6	95,7	10,8	5,0	1,0	75,4	1,0	44,0	1,0	32,8
<i>Vamidationa</i>	90,4	17,3	24,2	70,4	17,3	8,0	70,7	18,4	8,6	1,0	50,7	0,9	16,0	0,9	16,0
<i>Zoxamida</i>	109,4	13,2	9,0	103,6	10,0	4,6	99,1	7,8	3,9	1,0	68,9	1,0	66,5	1,0	34,2
<i>AFB<sub>1</sub></i>	114,5	18,8	47,4	94,0	17,8	13,4	89,3	10,0	10,3	1,0	31,4	0,9	13,3	0,9	18,8
<i>AFG<sub>1</sub></i>	97,6	18,5	28,2	88,7	18,8	10,7	88,9	16,1	9,7	1,0	54,4	0,9	18,1	0,9	18,5
<i>OTA</i>	94,7	15,5	30,2	98,8	12,7	6,9	96,6	13,6	7,2	1,0	50,9	1,0	51,4	1,0	41,5
<i>ZEA</i>	106,9	14,9	21,5	107,4	10,3	5,4	100,0	10,9	5,6	1,0	39,2	1,0	27,3	1,0	28,2

Fonte: Autor.

Dos 39 analitos avaliados, que possuem limites estabelecidos para cevada ou malte de cevada, fenpropimorfe, fipronil e metissulfuron metil (7,7%) não atenderam aos critérios estabelecidos para validação em nenhum dos três níveis de concentração analisados para a matriz cerveja; e epoxiconazol, etofemprox, fipronil e as micotoxinas DON, AFB<sub>2</sub> e AFG<sub>2</sub> (15,4%) para a matriz malte. Já para os demais, ao menos dois níveis foram atendidos, atendendo o requisito mínimo para validação estabelecido pelo SANTE/11813/2017 (EC, 2018(B)). Os níveis considerados não validados foram rachurados nas Tabelas 6 e 7.

No caso da matriz cerveja, o primeiro nível de fortificação estabelecido para os analitos AFG<sub>2</sub>, DON, metomil e tiametoxan atenderam aos critérios de validação, mas um ou dois dos outros apresentaram desvios referentes à veracidade. Tal comportamento é curioso, visto que os níveis mais baixos são, geralmente, mais propensos a problemas desse tipo, devido à ação de interferentes, como anteriormente exposto. O comportamento desses analitos foi acompanhado durante as bateladas de rotina e atenderam aos critérios de qualidade estipulados, sendo assim foram considerados validados.

Para a matriz cerveja, 184 dos 251 analitos presentes no método de aquisição foram considerados validados (73,3%); no caso do malte, foram 201 (80,1%). Os índices foram considerados bastante satisfatórios, podendo ser melhorados a partir do acúmulo de dados provindos de bateladas de rotina. Essa foi a via adotada para a validação da matriz resíduo de mosturação. Dados de 3 bateladas de rotina foram reunidos e os parâmetros referentes à linearidade, precisão, veracidade e incerteza de medição, foram estimados. O valor tabelado de  $t$  crítico bicaudal para um nível de confiança de 95% e grau de liberdade  $(N - 2) = 13$  é igual a 1,77. Os resultados obtidos podem ser encontrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados obtidos para os parâmetros recuperação, precisão intermediária e incerteza de medição, bem como valores de  $r^2$  e da estatística  $t$  calculados para a matriz resíduo de mosturação.

Analito	1º nível			2º nível			1º dia		2º dia		3º dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	$r^2$	$t_{calc.}$	$r^2$	$t_{calc.}$	$r^2$	$t_{calc.}$
<i>Acetamiprido</i>	93,5	15,1	22,8	91,5	12,5	8,7	1,0	25,2	1,0	87,2	1,0	107,6
<i>Aldicarbe sulfona</i>	106,2	18,7	30,9	100,4	15,4	11,0	1,0	27,4	1,0	48,1	1,0	53,9
<i>Ametrina</i>	91,5	18,0	21,8	86,6	17,4	12,5	1,0	31,4	1,0	43,1	1,0	46,8
<i>Buprofenzina</i>	95,2	19,5	18,8	93,8	13,4	8,7	1,0	60,6	1,0	37,2	1,0	84,67
<i>Cadusafós</i>	94,4	19,8	38,8	88,3	16,6	11,4	1,0	38,9	0,8	8,3	1,0	24,3
<i>Carpropamida</i>	100,9	18,6	27,9	100,0	12,4	9,5	1,0	25,3	1,0	26,7	1,0	41,4

Analito	1º nível			2º nível			1º dia		2º dia		3º dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>
<i>Ciazofamida</i>	112,3	18,6	21,9	93,8	17,6	13,0	1,0	34,9	1,0	27,4	1,0	45,8
<i>Ciflufenamida</i>	94,3	17,2	24,7	102,5	18,0	12,5	1,0	32,5	1,0	16,6	1,0	33,1
<i>Cimoxanil</i>	100,6	17,7	15,2	99,8	15,7	10,0	1,0	28,3	1,0	50,9	1,0	71,5
<i>Ciprodinil</i>	99,2	18,5	43,4	85,1	17,0	13,6	1,0	21,8	1,0	17,4	1,0	43,8
<i>Clorantraniniprole</i>	111,8	16,2	30,4	101,6	16,6	12,9	1,0	20,8	1,0	35,6	1,0	43,4
<i>Clorpirifos</i>	120	18,8	40,4	92,8	17,4	12,6	0,6	4,0	0,9	12,4	1,0	21,8
<i>Clotianidina</i>	91	18,5	22,0	89,7	10,8	7,8	1,0	24,2	1,0	36,8	1,0	34,5
<i>Coumafôs</i>	103,1	<b>20,1</b>	27,5	92,4	17,9	13,8	1,0	50,5	1,0	23,0	1,0	33,0
<i>Diclofope metil</i>	103,2	17,2	40,9	90,6	14,0	10,7	0,9	13,1	1,0	30,5	1,0	26,9
<i>Dicrotofós</i>	78,4	17,2	18,7	<b>69,0</b>	15,8	10,1	1,0	34,3	1,0	20,4	1,0	97,4
<i>Dimetenamida</i>	96,9	17,3	18,7	101,0	<b>20,4</b>	14,5	1,0	24,1	1,0	44,5	1,0	39,9
<i>Dimetoato</i>	93,9	19,9	21,5	94,0	14,7	9,6	1,0	22,9	1,0	62,2	1,0	55,4
<i>dodemorfe a1</i>	98,9	16,4	20,3	98,3	20,0	12,7	1,0	73,7	1,0	16,3	1,0	125,3
<i>Etiofencarbe sulfona</i>	106	19,1	19,5	98,6	13,0	8,4	1,0	39,6	1,0	49,0	1,0	54,6
<i>Etiofencarbe sulfoxido</i>	73,6	19,2	15,5	74,5	16,0	10,2	1,0	43,2	1,0	54,6	1,0	91,9
<i>Etiona</i>	96,5	19,6	20,9	97,5	16,3	11,3	1,0	58,7	1,0	38,5	1,0	42,4
<i>Etofumesato</i>	100,8	<b>20,1</b>	30,1	102,1	18,7	13,4	1,0	25,7	1,0	25,7	1,0	29,0
<i>Etoxazol</i>	109,6	16,8	18,5	113,9	6,6	4,9	1,0	80,3	1,0	53,9	1,0	43,3
<i>Fenamidona</i>	99,2	18,6	18,8	105,8	19,8	12,7	1,0	44,0	1,0	32,8	1,0	57,3
<i>Fenobucarbe</i>	91,4	20,0	23,5	95,1	18,5	13,0	1,0	61,0	1,0	29,3	1,0	39,7
<i>Fenoxaprope-etil</i>	85,1	20,0	23,6	92,6	18,8	12,9	1,0	35,6	1,0	22,5	1,0	36,6
<i>Fenoxaprope-p-etil R</i>	86,8	<b>20,5</b>	18,7	95,6	19,1	13,0	1,0	84,3	1,0	25,7	1,0	52,0
<i>Fenoxicarbe</i>	95,5	18,7	26,6	111,5	14,5	10,2	1,0	40,7	1,0	27,3	1,0	30,1
<i>Fenpiroximato</i>	94,4	19,0	20,7	101,0	14,5	10,1	1,0	39,4	1,0	22,9	1,0	49,5
<i>Fentoato</i>	103,2	16,7	23,8	100,8	19,4	13,7	1,0	30,8	1,0	20,4	1,0	33,6
<i>Fluasifope p-butílico</i>	94,2	20,0	24,5	86,9	12,8	9,9	1,0	50,6	1,0	17,8	1,0	51,4
<i>Flufenacete</i>	99,6	16,8	26,2	98,8	17,9	12,4	1,0	53,2	1,0	18,0	1,0	34,9
<i>Flufenoxuron</i>	111	18,0	22,2	112,3	10,5	7,2	1,0	29,8	1,0	26,6	1,0	28,9
<i>Forato sulfoxido</i>	107,9	16,5	16,1	103,7	16,3	13,1	0,9	11,0	1,0	45,9	1,0	69,5
<i>Formotiona</i>	100,6	17,8	34,2	108,5	13,3	25,9	0,7	5,2	1,0	91,7	1,0	65,2
<i>Haloxifope metil</i>	90,2	16,9	25,1	95,3	19,8	12,7	1,0	25,0	1,0	27,1	1,0	30,7
<i>Haloxifope-R-metil</i>	112	14,0	17,4	98,1	<b>20,3</b>	14,1	1,0	30,8	1,0	33,2	1,0	37,9
<i>Hexazinona</i>	97,1	16,2	26,9	96,9	18,4	17,5	1,0	18,0	1,0	36,4	1,0	86,4
<i>Hexitiazoxi</i>	101,1	18,8	25,3	80,4	<b>20,5</b>	13,2	1,0	48,7	0,9	8,8	1,0	31,6
<i>Imazalil</i>	84,3	20,0	18,9	89,3	19,5	14,4	1,0	37,8	1,0	24,1	1,0	36,6
<i>Imidacloprido</i>	88,6	16,2	14,3	90,1	15,4	9,8	1,0	20,9	1,0	55,2	1,0	45,3
<i>Isazofos</i>	105,7	16,4	22,9	96,5	19,4	22,0	1,0	34,6	1,0	15,6	1,0	26,4
<i>Isoprocarbe</i>	110,9	12,8	36,1	110,9	<b>20,5</b>	19,9	0,9	8,7	1,0	27,3	1,0	59,0
<i>Isouron</i>	102	14,5	37,8	94,4	19,7	15,0	0,9	10,5	1,0	71,9	1,0	78,8
<i>Malaoxon</i>	103,5	<b>20,1</b>	15,3	103,4	<b>20,3</b>	13,2	1,0	37,8	1,0	79,6	1,0	68,8
<i>Mefosfolan</i>	110,5	10,4	31,8	105,0	13,6	14,2	0,8	8,3	1,0	66,1	1,0	62,0
<i>Metalaxil</i>	91,3	<b>20,4</b>	32,6	90,8	19,6	15,8	0,9	13,0	1,0	55,7	1,0	65,7
<i>Metazaclor</i>	98	18,6	17,9	99,5	19,8	15,1	1,0	35,3	1,0	77,0	1,0	53,2

Analito	1° nivel			2° nivel			1° día		2° día		3° día	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>
<i>Metiocarbe sulfona</i>	107,5	10,2	19,2	99,8	17,6	11,6	1,0	31,2	1,0	80,6	1,0	51,2
<i>Metiocarbe sulfoxido</i>	94	17,2	13,8	79,8	14,6	9,4	1,0	70,1	1,0	50,6	1,0	67,2
<i>Metissulfurom metil</i>	96,6	19,5	22,1	93,8	18,7	12,8	1,0	52,3	1,0	57,7	1,0	43,1
<i>Metobromurom</i>	104,8	13,9	18,3	98,6	<b>20,5</b>	14,4	1,0	45,7	1,0	73,8	1,0	54,3
<i>Metomil</i>	103,5	14,8	14,8	99,8	11,4	7,4	1,0	39,9	1,0	32,9	1,0	62,5
<i>Metribuzina</i>	107,6	10,5	18,7	104,6	20,0	13,8	1,0	24,3	1,0	70,3	1,0	80,5
<i>Mevinfos</i>	102,8	<b>20,2</b>	45,0	82,6	19,0	15,5	0,8	6,6	1,0	28,2	1,0	35,8
<i>Monocrotofos</i>	91,1	16,2	32,0	72,5	20,0	15,7	1,0	29,0	0,9	10,1	1,0	81,1
<i>Monolinuron</i>	103,1	19,0	17,3	105,5	19,5	14,9	1,0	52,7	1,0	72,8	1,0	61,0
<i>Monurom</i>	103,5	18,3	26,4	95,0	18,1	11,8	1,0	19,4	1,0	57,8	1,0	23,9
<i>Oxadiargil</i>	102,2	18,3	37,2	93,5	20,0	13,6	1,0	23,8	1,0	16,0	1,0	37,8
<i>Oxadiazona</i>	90,3	16,5	18,3	96,7	18,9	12,2	1,0	29,7	1,0	43,1	1,0	37,4
<i>Oxamil</i>	94	18,4	27,4	88,7	17,5	11,4	1,0	16,7	1,0	26,3	1,0	73,8
<i>Oxassulfurom</i>	86,4	18,3	17,7	89,5	<b>20,2</b>	15,2	1,0	61,4	1,0	42,7	1,0	91,3
<i>Paraoxom metil</i>	106,9	9,5	15,1	102,4	15,0	10,4	0,9	13,3	1,0	46,3	1,0	87,3
<i>Pebulato</i>	108,9	17,7	27,8	102,7	17,2	11,2	1,0	32,7	1,0	26,7	1,0	28,9
<i>Pencicurorom</i>	76,9	19,0	24,0	95,0	18,0	13,5	1,0	37,4	1,0	28,7	1,0	31,1
<i>Penconazol</i>	112,6	12,1	27,7	97,0	17,5	12,5	1,0	29,6	1,0	27,3	1,0	29,3
<i>Pendimetalina</i>	107,1	15,7	22,1	99,3	18,2	12,7	1,0	34,8	1,0	38,0	1,0	53,2
<i>Picolinafem</i>	78,9	<b>20,5</b>	34,5	91,6	16,3	11,6	1,0	32,0	1,0	53,8	1,0	50,2
<i>Piperonil butoxido</i>	97,4	13,9	15,7	96,5	18,5	13,9	1,0	35,7	1,0	33,6	1,0	91,7
<i>Pirifenox</i>	97,4	17,6	29,3	103,3	17,8	14,7	1,0	45,2	1,0	25,7	1,0	39,7
<i>Pirimetanil</i>	82	19,8	22,1	90,2	19,6	12,6	1,0	28,5	1,0	36,0	1,0	48,0
<i>Pirimifos etil</i>	92,5	<b>20,5</b>	17,2	93,7	12,6	8,1	1,0	112,9	1,0	82,6	1,0	75,5
<i>Pirimifos metil</i>	77,1	19,4	31,5	92,8	<b>20,5</b>	16,6	1,0	31,7	0,9	13,4	1,0	17,3
<i>Piroquilona</i>	99,5	18,0	39,9	96,7	19,1	12,8	0,9	11,4	1,0	59,7	1,0	72,0
<i>Profenofós</i>	80,3	19,8	20,7	99,3	19,5	12,7	1,0	33,2	1,0	25,0	1,0	91,7
<i>Prometon</i>	91	18,1	15,6	86,5	20,0	13,8	1,0	43,4	1,0	30,3	1,0	57,2
<i>Propanil</i>	100,1	16,5	24,0	89,9	<b>20,5</b>	14,7	1,0	23,6	1,0	36,8	1,0	34,5
<i>Propaquizafope</i>	95,2	19,9	26,7	99,0	15,9	12,0	1,0	37,8	1,0	46,6	1,0	32,2
<i>Propargito</i>	100,8	17,3	15,8	116,0	16,0	12,5	1,0	21,5	1,0	55,0	1,0	43,7
<i>Propoxur</i>	104,6	10,2	21,5	105,1	19,0	12,3	0,9	9,3	1,0	44,6	1,0	80,2
<i>Quizalofope etil</i>	87,6	<b>20,2</b>	27,1	92,1	17,4	14,1	1,0	31,7	1,0	26,9	1,0	51,5
<i>Quizalofope-p-etil</i>	86,9	19,1	23,3	92,0	<b>20,3</b>	13,9	1,0	50,5	1,0	35,0	1,0	58,5
<i>Simazina</i>	87,3	16,5	42,9	101,8	16,6	11,7	0,8	7,4	1,0	66,5	1,0	69,2
<i>S-metacoloro</i>	91	18,7	21,9	95,5	17,2	16,1	1,0	28,4	1,0	20,6	1,0	30,1
<i>Sulfossulfurona</i>	79,4	18,2	27,2	106,7	15,9	12,1	0,9	8,5	1,0	21,3	1,0	51,9
<i>Tebupirinfos</i>	96,3	<b>20,5</b>	19,5	92,8	15,9	10,3	1,0	48,1	1,0	46,7	1,0	56,8
<i>Temefós</i>	99,9	18,6	19,6	101,1	12,4	8,9	1,0	47,7	1,0	73,9	1,0	42,3
<i>Terbutilazina</i>	100,5	18,5	20,0	94,6	20,0	15,1	1,0	41,4	1,0	34,2	1,0	36,2
<i>Tiabendazol</i>	93,7	18,0	50,0	81,9	<b>20,4</b>	15,1	0,8	7,7	0,9	13,2	1,0	45,2
<i>Tiacloprido</i>	90,1	14,7	16,2	94,7	14,4	9,2	1,0	30,3	1,0	54,9	1,0	62,4
<i>Tiametoxam</i>	88,8	17,8	26,5	98,2	15,4	11,2	1,0	25,4	1,0	18,9	1,0	34,9

Analito	1º nível			2º nível			1º dia		2º dia		3º dia	
	R%	CV%	U%	R%	CV%	U%	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>	r <sup>2</sup>	t <sub>calc.</sub>
<i>Tifensulfurom metil</i>	94,1	19,4	21,4	96,9	<b>20,3</b>	13,0	1,0	56,6	1,0	48,2	1,0	25,6
<i>Tiobencarbe</i>	100,9	19,0	27,3	91,7	16,9	12,3	1,0	37,8	1,0	17,0	1,0	22,3
<i>Tiofanato metilico</i>	100,2	16,3	26,8	109,7	19,8	14,4	0,9	13,3	1,0	67,7	1,0	41,7
<i>Triciclazol</i>	86,9	10,3	39,2	83,6	12,1	20,2	0,8	6,9	1,0	83,8	1,0	60,5
<i>Trinexapaque etilico</i>	88,5	14,8	18,4	94,6	15,8	10,1	1,0	31,7	1,0	81,1	1,0	71,4
<i>Vamidationa</i>	88,3	18,9	21,5	78,9	16,7	13,4	1,0	40,7	0,9	14,4	1,0	30,2
<i>Zoxamida</i>	102,1	13,7	23,1	94,2	13,9	9,2	1,0	28,3	1,0	19,2	1,0	64,1
<i>AFB<sub>1</sub></i>	96,7	17,6	35,9	78,5	10,8	10,6	0,9	11,6	1,0	46,2	1,0	34,4
<i>AFG<sub>1</sub></i>	105,1	19,4	44,1	80,7	8,0	8,0	0,9	9,7	1,0	29,7	1,0	67,7
<i>OTA</i>	73,8	15,2	21,8	101,2	<b>20,5</b>	14,3	1,0	57,3	1,0	49,1	1,0	54,1
<i>ZEA</i>	95,9	17,2	32,9	100,6	<b>20,5</b>	16,2	1,0	28,8	1,0	25,3	1,0	24,3

Fonte: Autor.

Dos 39 analitos com limites estabelecidos para cevada ou malte de cevada avaliados, apenas 15 (38,5%) atenderam aos critérios estabelecidos para validação nos dois níveis de concentração analisados. No total, apenas 103 dos 251 analitos presentes no método de aquisição foram considerados validados (41,0%). O índice foi considerado baixo em relação aos obtidos nas validações completas realizadas para as matrizes cerveja e malte. O principal problema encontrado foi em relação à precisão do método, podendo-se perceber que houve coeficientes de variação ligeiramente acima de 20%. Esse problema pode ser atribuído à baixa quantidade de dados coletados até o momento, apenas 3 bateladas, dado que o desvio padrão é inversamente proporcional à raiz quadrada do número total de dados; o número recomendado pelo SANTE/11813/2017, por exemplo, são 5 bateladas (EC, 2018(B)).

### 3.3.3. Reprodutibilidade

Os resultados obtidos para a amostra de aveia referente ao ensaio de proficiência provido pela FUNED, “Determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos de baixa umidade – Rodada 2019”, e analisada seguindo a mesma marcha analítica das amostras de malte podem ser encontrados na Tabela 9. O objetivo foi fornecer um indicativo da reprodutibilidade do procedimento analítico.

**Tabela 9.** Resultados obtidos para a amostra de aveia do ensaio de proficiência provido pela FUNED.

<b>Analito</b>	<b>Valor de consenso (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Desvio padrão de proficiência (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor obtido (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fator h</b>	<b>Fator h<sub>crítico,95%</sub></b>
Azoxistrobina	0,037	0,009	0,040	0,33	1,815
Ciproconazol	0,017	0,004	0,020	0,75	1,798
Clomazina	0,046	0,011	0,048	0,18	1,798
Clorpirifós	0,029	0,007	0,040	1,57	1,777
Difenoconazol	0,013	0,003	0,013	0,00	1,777
Imidacloprido	0,029	0,007	0,038	1,29	1,798

Fonte: FUNED, 2019 (adaptado).

Os fatores h experimentais foram calculados de acordo com as orientações do Relatório Técnico FUNED-DIOM-QDIOM-PEP-AGR 2019 (FUNED, 2019). Todos os 6 analitos avaliados obtiveram resultados satisfatórios, ou seja, valores de fator h inferiores àqueles críticos para um nível de 95% de confiança. Sendo assim, o procedimento analítico mostrou-se reprodutível nas condições avaliadas.

### 3.4. Amostras

Foi analisado um total de 40 amostras coletadas de cervejarias da grande Belo Horizonte, entre malte, resíduo de mosturação e cerveja. As análises foram realizadas em duplicata. Em condições reais de fiscalização, as possíveis violações deveriam ser submetidas à uma reanálise, em triplicata. Os resultados podem ser encontrados no Quadro 14.

**Quadro 14.** Detecções nas amostras de cervejarias da grande Belo Horizonte analisadas.

<b>Batelada</b>	<b>Analito</b>	<b>Concentração (mg kg<sup>-1</sup>)</b>			<b>Limite cevada (mg kg<sup>-1</sup>)</b>		<b>Limite resíduo (Codex) (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite cerveja (ANVISA) (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
		<i>Malte</i>	<i>Resíduo</i>	<i>Cerveja</i>	<i>ANVISA</i>	<i>Codex</i>		
223	Bitertanol	-	-	0,002	Banido	0,05	-	Banido
	Boscalida	-	-	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
	Piperonil butóxido	0,06	0,21	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	0,02	<LQ	-	NPC	7	NPC	-

Batelada	Analito	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )			Limite cevada (mg kg <sup>-1</sup> )		Limite resíduo (Codex) (mg kg <sup>-1</sup> )	Limite cerveja (ANVISA) (mg kg <sup>-1</sup> )
		Malte	Resíduo	Cerveja	ANVISA	Codex		
226	Boscalida	-	-	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
	Fluxapiraxade	-	0,01	-	-	-	30	-
	Mandipropamida	-	-	0,002	NPC	NPC	-	NPC
	Piperonil butóxido	0,59	0,96	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	-	<LQ	-	-	-	NPC	-
227	Boscalida	-	-	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
	Ciprodinil	<LQ	-	-	NPC	3	-	-
	Piperonil butóxido	0,04	-	-	Sem registro	30	-	-
	Pirimifós metil	0,04	-	-	NPC	7	-	-
228	Boscalida	-	-	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
	Piperonil butóxido	0,12 (cevada), 0,05 (aveia)	0,52	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	0,02	<LQ	-	NPC	7	NPC	-
G	Piperonil butóxido	0,43	0,88	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	0,20	0,51	-	NPC	7	NPC	-
	OTA	0,02	-	-	0,01 (malte de cevada)	0,005	-	-
L	Piperonil butóxido	0,13	0,32	NA	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	<LQ	0,01	NA	NPC	7	NPC	-
238	Boscalida	-	-	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
	Deltametrina	0,1	-	-	1	2	-	-
	Picolinafem	-	-	0,034	Sem registro	Sem registro	-	Sem registro
	Piperonil butóxido	0,47	0,62	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	-	0,80	-	-	-	NPC	-
	Fluxapiraxade	-	0,03	-	-	-	30	-

Batelada	Análito	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )			Limite cevada (mg kg <sup>-1</sup> )		Limite resíduo (Codex) (mg kg <sup>-1</sup> )	Limite cerveja (ANVISA) (mg kg <sup>-1</sup> )
		Malte	Resíduo	Cerveja	ANVISA	Codex		
240	Boscalida	-	-	0,003	NPC	0,5	-	NPC
	Cipermetrina	<LQ	-	-	0,5	2	-	-
	Deltametrina	0,25	1,70	-	1	2	NPC	-
	Dimetomorfe	-	-	<LQ	NPC	NPC	-	NPC
	Mandipropamida	-	-	0,002	NPC	NPC	-	NPC
	Piperonil butóxido	0,65	1,22	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	-	0,32	-	-	-	NPC	-
241	Boscalida	-	-	0,003	NPC	0,5	-	NPC
	Cipermetrina	<LQ	0,10	-	0,5	2	NPC	-
	Deltametrina	0,05	-	-	1	2	-	-
	Dimetomorfe	-	-	<LQ	NPC	NPC	-	NPC
	Fluxaproxade	-	0,01	-	-	-	30	-
	Mandipropamida	-	-	0,002	NPC	NPC	-	NPC
	Piperonil butóxido	0,31	0,64	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	0,62	1,38	-	NPC	7	NPC	-
	Triflumuron	0,02	0,06	-	NPC	Sem registro	NPC	-
738	Azoxistrobina	-	-	<LQ	0,6	1,5	-	0,12
	Boscalida	-	-	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
	Ciprodinil	-	0,02	-	-	-	NPC	-
	Deltametrina	0,08	1,04	-	1	2	NPC	-
	Fluxaproxade	<LQ	0,02	-	0,5	2	30	-
	Piperonil butóxido	0,37	1,00	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	0,32	0,04	-	NPC	7	NPC	-
902	Deltametrina	0,17	0,24	-	1	2	NPC	-
	Fluxaproxade	<LQ	<LQ	-	0,5	2	30	-
	Piperonil butóxido	0,40	0,42	-	Sem registro	30	NPC	-
	Pirimifós metil	0,54	0,52	-	NPC	7	NPC	-
C_1	Boscalida	NA	NA	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
C_2	Boscalida	NA	NA	0,003	NPC	0,5	-	NPC



Batelada	Analito	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )			Limite cevada (mg kg <sup>-1</sup> )		Limite resíduo (Codex) (mg kg <sup>-1</sup> )	Limite cerveja (ANVISA) (mg kg <sup>-1</sup> )
		Malte	Resíduo	Cerveja	ANVISA	Codex		
	Dimetomorfe			<LQ	NPC	NPC	-	NPC
	Mandipropamida			0,003	NPC	NPC	-	NPC
C_3	-	NA	NA	-	-	-	-	-
C_4	Boscalida	NA	NA	<LQ	NPC	0,5	-	NPC
C_5	-	NA	NA	-	-	-	-	-

Legenda: LQ = Limite de Quantificação; NPC = Não Permitido para a Cultura; NA = Não Analisado.

Fonte: Autor.

No geral, foi observada uma tendência de aumento no teor das substâncias nas amostras de resíduo em relação às dos respectivos maltes. Isso pode ser explicado pela relativa baixa polaridade da maioria dos agrotóxicos, já observada na etapa de otimização dos métodos, fazendo com que tenham maior afinidade pela fase mais apolar (resíduo), do que pela fase aquosa (mosto cervejeiro). Esse fato explica também a ausência dessas substâncias na cerveja produzida.

Na amostra de malte tipo Golden (G) encontrou-se um teor de OTA acima do permitido para a legislação brasileira (0,01 mg kg<sup>-1</sup>) e pelo Codex Alimentarius (0,005 mg kg<sup>-1</sup>). No entanto a contaminação não foi encontrada nem no resíduo de mosturação, nem na cerveja produzida, podendo a substância ter se particionado entre essas fases e sua concentração ter ficado abaixo dos limites de quantificação para essas matrizes. Já o malte da batelada 241 continha triflumuron, um inseticida benzoilurérico sem registro no Codex e não permitido para a cultura de cevada no Brasil. A substância foi encontrada num teor 3 vezes maior no respectivo resíduo de mosturação e não foi detectada na cerveja produzida, provavelmente devido ao seu caráter apolar (log P 4,91) (NIH, 2019).

Dentre os agrotóxicos mais detectados, destacam-se pirimifós metil, um inseticida organofosforado encontrado em quase 73% das amostras de malte e 91% das amostras de resíduo, e piperonil butóxido, um agente sinérgico encontrado em todas as amostras de malte e em 91% das amostras de resíduo. Não há permissão de uso de pirimifós metil na cultura de cevada e registro do piperonil butóxido pela ANVISA, mas há limites estabelecidos pelo Codex. No caso das amostras de resíduo, ambas as substâncias não são permitidas para a matriz tomada como referência (palha e forragem de cevada). Além dessas duas substâncias,

os agrotóxicos deltametrina, um inseticida piretróide, e ciprodinil, um fungicida anilino-pirimidínico, foram também detectados e não possuem limites previstos para a matriz.

As detecções encontradas na matriz resíduo de mosturação se tornam mais preocupantes na medida em que se observa o crescente interesse pelo seu uso também na alimentação humana, seja como substituto de cereais no preparo de alimentos, como *cupcakes* (RECH, 2017), seja como fonte de nutrientes para fabricação de suplementos alimentares, tais como extrato proteico (MEDEIROS, 2018), ácido ferúlico (FREITAS, 2016) e compostos fenólicos (STEFANELLO, 2014). Tais usos levantam questionamentos quanto à segurança alimentar dos eventuais consumidores dos produtos derivados.

Os fungicidas azoxistrobina - estrobilurínico, dimetomorfe - morfolínico, boscalida - anilídico, bitertanol - triazólico, e mandipropamida - um éter mandelamídico, foram detectados em amostras de cerveja, estes três últimos em níveis iguais ou muito próximos ao limite de quantificação do método. Não houve detecção desses analitos em nenhum malte analisado, o que levanta a hipótese de que talvez possam ter vindo de outra fonte de contaminação, como a água ou o lúpulo utilizado no processo de fabricação. Essa última hipótese parece bastante plausível, visto que todos (exceto bitertanol) possuem limites estabelecidos para essa matriz pelo Codex. Além disso, os níveis encontrados, em torno de  $0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ , são da mesma ordem de grandeza daqueles descritos na literatura para cervejas fabricadas com lúpulo cultivado utilizando-se agrotóxicos; a concentração média encontrada para boscalida, por exemplo, foi de  $0,007 \text{ mg kg}^{-1}$  (WALSH, 2018). Tentou-se relacionar a presença desses fungicidas com o perfil de lupulação das cervejas estudadas, mas não se dispunha desse perfil para todas as amostras. Não há atualmente limites de agrotóxicos estabelecidos pela ANVISA para lúpulo.

O herbicida piridinocarboxamídico picolinafem, utilizado para controle de ervas daninhas em culturas de cereais, também foi detectado em uma amostra de cerveja, em um nível bastante alto em relação às demais detecções ( $0,034 \text{ mg kg}^{-1}$ ). No entanto, não houve detecção na respectiva amostra de malte, o que deixa em aberto sua origem na amostra.

## 4. CONCLUSÕES

Um método analítico multiclasse para extrair agrotóxicos e micotoxinas em matrizes relacionadas ao processo produtivo da cerveja, com base na abordagem *D&S* seguida por determinação por LC-MS/MS, foi otimizado e validado de acordo com os guias europeus SANTE/11813/2017 e EC/401/2006; o Manual de Garantia da Qualidade Analítica, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento também foi considerado. A validação do método, realizada para duas matrizes representativas, resultou em boa seletividade, sensibilidade, precisão e veracidade para a maioria dos compostos, o que permitiu uma quantificação adequada de 201 e 184 analitos em malte e cerveja, respectivamente. O método foi aplicado para avaliar a contaminação de 40 amostras de maltes, resíduos de mosturação e cervejas coletadas em cervejarias localizadas em Minas Gerais. Trinta e seis apresentaram detecção de alguma das substâncias analisadas. Todas as amostras de malte e resíduo de mosturação apresentaram resíduos de agrotóxicos, sendo os níveis encontrados nos resíduos geralmente mais elevados; provavelmente devido ao caráter hidrofóbico da maioria das substâncias pesquisadas e a concentração causada pela extração do amido do malte. Nenhuma substância detectada nas matérias primas foi encontrada na cerveja produzida e vice versa, o que levanta questões sobre a origem dos resíduos encontrados nas cervejas analisadas e sobre os possíveis riscos que poderiam acarretar aos consumidores. O método foi considerado uma opção simples e econômica para quantificação confiável de agrotóxicos e micotoxinas, podendo ser útil em análises de rotina tanto de bebidas quanto de cereais. Além disso, sua aplicação potencial para outros tipos de matrizes está atualmente sob estudo.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada Nº 7, de 18 de fevereiro de 2011**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <[http://portal.ANVISA.gov.br/documents/10181/2968262/RDC\\_07\\_2011\\_COMP.pdf/afe3f054-bc99-4e27-85c4-780b92e2b966](http://portal.ANVISA.gov.br/documents/10181/2968262/RDC_07_2011_COMP.pdf/afe3f054-bc99-4e27-85c4-780b92e2b966)>. Acesso em 24 jun. 2018.

Agência Nacional De Vigilância Sanitária (ANVISA). **Monografias Autorizadas**. Disponível em: <<http://portal.ANVISA.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em 27 dez. 2019.

ALSHANNAQ, A.; YU, J.H. **Occurrence, Toxicity, and Analysis of Major Mycotoxins in Food**. International Journal of Environmental Research and Public Health, n. 14, p. 632-652, 2017.

ANASTASSIADES, Michelangelo *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, vol. 86, n.2, p. 412-431, 2003. Disponível em: <<http://pubag.nal.usda.gov/pubag/downloadPDF.xhtml?id=555&content=PDF>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL). **Dados do setor**. Disponível em: <[http://www.cervbrasil.org.br/novo\\_site/dados-do-setor/](http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/dados-do-setor/)>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BAMFORTH, C.W. **Nutritional aspects of beer - a review**. Nutrition Research, n. 22 p. 227–237, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de garantia da qualidade analítica**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <[www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Manual\\_Garantia\\_Analitica.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Manual_Garantia_Analitica.pdf)>. Acesso em: 20 jun. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Método multirresíduo para análise de agrotóxicos em matrizes vegetais e animais por LC-MS/MS – MET/LP/PL/010, V.7**. Pedro Leopoldo, MG, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa Nº 65, de 10 de dezembro de 2019**. Brasília, DF, 2019. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-65-de-10-de-dezembro-de-2019.pdf/view>>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BRASIL(A). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto Nº 9.902, de 8 de julho de 2019.** Brasília, DF, 2019. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/decreto-no-9-902-de-8-de-julho-de-2019.pdf/view>>. Acesso em: 27 dez. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **PNCRC/Vegetal.** 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: 15 jan. 2020.

CLADIÈRE, M. *et al.* **Multi-class analysis for simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, process-induced toxicants and packaging contaminants in tea.** Food Chemistry, n. 242, p. 113-121, 2018.

Codex Alimentarius Commission (CAC). **Glossary of Terms.** Disponível em: <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/pestres/glossary/en/>>. Acesso em: 23 jun. 2018.

Codex Alimentarius Commission (CAC). **Commodity Categories.** Disponível em: <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities/en/>>. Acesso em: 27 dez. 2019.

COELHO-COSTA, E.R. **A bebida de Ninkasi em terras tupiniquins: O mercado da cerveja e o Turismo Cervejeiro no Brasil.** Revista Iberoamericana de Turismo, Penedo, vol. 5, n. 1, p. 22-41, 2015.

European Commission (EC(A)). **Contaminants.** Disponível em: <[https://ec.europa.eu/food/safety/chemical\\_safety/contaminants\\_en](https://ec.europa.eu/food/safety/chemical_safety/contaminants_en)>. Acesso em: 20 jun. 2018.

European Commission (EC(B)). **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed - SANTE/11813/2017.** Disponível em: <[https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)>. Acesso em: 25 jun. 2018.

European Commission (EC(C)). **Commission Regulation Nº 401/2006 of 23 February 2006, laying down the methods of sampling and analysis for the official control of the levels of mycotoxins in foodstuffs - EC/401/2006.** Disponível em: <<https://www.fsvps.ru/fsvps-docs/ru/usefulinf/files/es401-2006.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

FRENICH, A.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; DEL MAR AGUILERA-LUIZ, M. **Comprehensive analysis of toxics (pesticides, veterinary drugs and mycotoxins) in food by UHPLC-MS.** Trends in Analytical Chemistry, n. 63, p. 158-169, 2014.

FREITAS, P.D.I. **Resíduos da indústria agro-alimentar como possíveis fontes de ácido ferúlico**. Universidade da Madeira, Funchal, Portugal, 2016.

Fundação Ezequiel Dias (FUNED). **Relatório técnico FUNED-DIOM-QDIOM-PEP-AGR 2019 – CORRIGIDO**. Belo Horizonte, MG, 2019.

INOUE, T. *et al.* **Fate of Mycotoxins during Beer Brewing and Fermentation**. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, n. 77, p. 1410-1415, 2013.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO (A)). **Vocabulário internacional de metrologia: conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Rio de Janeiro, RJ, 2012. Disponível em: <[www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim\\_2012.pdf](http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf)>. Acesso em: 27 dez. 2019.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO (B)). **Guia para a expressão de incerteza de medição (GUM 2008)**. Rio de Janeiro, RJ, 2012. Disponível em: <[www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/gum\\_final.pdf](http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/gum_final.pdf)>. Acesso em: 27 dez. 2019.

KONG, Z. *et al.* **Behavior of field-applied triadimefon, malathion, dichlorvos, and their main metabolites during barley storage and beer processing**. Food Chemistry, n. 211, p. 679–686, 2016.

KUANG, Y. *et al.* **Simultaneous quantification of mycotoxins and pesticide residues in ginseng with one-step extraction using ultra-high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry**. Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences, n. 939C, p. 98-107, 2013

LACINA, O. *et al.* **Critical assessment of extraction methods for the simultaneous determination of pesticide residues and mycotoxins in fruits, cereals, spices and oil seeds employing ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry**. Journal of chromatography A, n. 1262, p. 8-18, 2012.

MAGALHÃES, Wellington Ferreira de. **Metrologia Química: Quimiometria, Instrumentação, Gestão, Garantia e Controle de Qualidade Analítico**. Belo Horizonte, UFMG. Notas de aula, 2017.

MALTEUROP. **From Malt to Beer**. Disponível em: <<https://www.malteurop.com/en/node/178>>. Acesso em 27 dez. 2019.

MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ, G.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; FRENICH, A. **Multi-Class Methodology to Determine Pesticides and Mycotoxins in Green Tea and Royal Jelly Supplements by Liquid Chromatography Coupled to Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry**. Food Chemistry, n. 197, p. 907–915, 2015.

MARTÍNEZ-DOMÍNGUEZ, G. *et al.* **Multi-class determination of pesticides and mycotoxins in isoflavones supplements obtained from soy by liquid chromatography coupled to Orbitrap high resolution mass spectrometry.** Food Control, n. 59, p. 218-224, 2016.

MEDEIROS, B.; PAULA, M.; VIEIRA, M.C. **Valoração do resíduo cervejeiro para aplicação na indústria de alimentos.** Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2018. Disponível em: <<http://argo.furg.br/?RG001422054>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

MEGA, J.F. NEVES, E. ANDRADE, C.J. **A produção da cerveja no Brasil.** Revista CITINO, vol. 1, n. 1, p. 34-42, 2011.

MEUSSDOERFFER, F.G. **A Comprehensive History of Beer Brewing.** Handbook of Brewing: Processes, Technology, Markets, p. 1-42, 2009.

MOL, H.G.J. *et al.* **Toward a Generic Extraction Method for Simultaneous Determination of Pesticides, Mycotoxins, Plant Toxins, and Veterinary Drugs in Feed and Food Matrixes.** Analytical Chemistry, n. 80, vol. 24, p. 9450-9459, 2008.

NAGATOMI, Y. *et al.* **Simultaneous LC-MS/MS Analysis of Glyphosate, Glufosinate, and Their Metabolic Products in Beer, Barley Tea, and Their Ingredients.** Bioscience, biotechnology, and biochemistry, n. 77, p. 2218-2221, 2013.

National Institutes of Health (NIH). **PubChem.** Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 27 dez. 2019.

NAVARRO, S. *et al.* **Decay of Dinitroaniline Herbicides and Organophosphorus Insecticides during Brewing of Lager Beer.** Journal of food protection, n. 69, p. 1699-1706, 2006.

PASCARI, X. *et al.* **Mycotoxins and beer: Impact of beer production process on mycotoxin contamination. A review.** Food Research International, n. 103, p. 121-129, 2017.

PETERS, J. *et al.* **Mycotoxin profiling of 1000 beer samples with a special focus on craft beer.** Plos One, n. 12, 2017.

POELMANS, E.; SWINNEN, J. **A Brief Economic History of Beer.** The Economics of Beer, 2012.

REBELLO, F.F.P. **Produção de cerveja.** Revista Agrogeoambiental, dezembro de 2009.

RECH, K.P.M.; ZORZAN, V. **Aproveitamento de resíduos da indústria cervejeira na elaboração de cupcake.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2017.

REICHERT, B. *et al.* **Simultaneous determination of 117 pesticides and 30 mycotoxins in raw coffee, without clean-up, by LC-ESI-MS/MS analysis.** *Analytica Chimica Acta*, n. 1004, p. 40-50, 2017.

ROMERO-GONZÁLEZ, R. *et al.* **Simultaneous Determination of Pesticides, Biopesticides and Mycotoxins in Organic Products Applying a Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe Extraction Procedure and Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry.** *Journal of chromatography*, n. 1218, p. 1477-1485, 2011.

ROSA, N.A.; AFONSO, J.C. **A Química da Cerveja.** *Química Nova na Escola*, n. 2, vol. 37, p. 98-105, 2015.

SILVA, A.R. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de pesticidas em cerveja brasileira.** Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2018.

SILVA, L.P. *et al.* **Development and validation of a multianalyte method for quantification of mycotoxins and pesticides in rice using a simple Dilute and Shoot procedure and UHPLC-MS/MS.** *Food Chemistry*, vol. 270, p. 420-427, 2019.

SNYDER, L.R. **Classification off the Solvent Properties of Common Liquids.** *Journal of Chromatographic Science*, vol. 16, p. 223–234, 1978.

STATISTA. **Alcoholic Drinks.** Disponível em: <<https://www.statista.com/outlook/10000000/100/alcoholic-drinks/worldwide#market-volume>>. Acesso em: 27 dez. 2019.

STEFANELLO, F.S. *et al.* **Resíduo de cervejaria: bioatividade dos compostos fenólicos; aplicabilidade na nutrição animal e em alimentos funcionais.** *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, vol. 18, p. 01-10, Ed. Especial Mai. 2014.

TAMURA, M.; UYAMA, A.; MOCHIZUKI, N. **Development of a Multi-mycotoxin Analysis in Beer-based Drinks by a Modified QuEChERS Method and Ultra-High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry.** *Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, n. 27, p. 629-635, 2011.

WALSH, D.B. *et al.* **Evaluation of Pesticide Residues from Conventional, Organic, and Nontreated Hops on Conventionally Hopped, Late-Hopped, and Wet-Hopped Beers.** *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, n. 74, vol. 1, p. 53-56, 2018.

WONG, J.W. *et al.* **Multiresidue Determination of Pesticides in Malt Beverages by Capillary Gas Chromatography with Mass Spectrometry and Selected Ion Monitoring.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 52, vol. 21, p. 6361-6372, 2004.



**APÊNDICE 1** - Tempo de retenção, íons precursor e produto e potenciais de energia de colisão, *declustering* e saída da célula de colisão para os compostos avaliados.

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>AFB1_01</i>	2,74	313,0	285,0	116	33	16
<i>AFB1_02</i>	2,74	313,0	241,1	116	49	42
<i>AFB1_03</i>	2,74	313,0	213,1	116	61	10
<i>AFB2_01</i>	2,24	315,1	287,2	106	37	18
<i>AFB2_02</i>	2,24	315,1	259,1	106	39	16
<i>AFB2_03</i>	2,24	315,1	242,9	106	53	14
<i>AFG1_01</i>	1,89	329,1	243,2	76	37	14
<i>AFG1_02</i>	1,89	329,0	311,0	96	31	24
<i>AFG1_03</i>	1,89	329,1	215,1	76	45	12
<i>AFG2_01</i>	1,57	331,1	313,2	91	35	20
<i>AFG2_02</i>	1,57	331,1	245,0	91	39	14
<i>AFG2_03</i>	1,57	331,1	189,1	91	55	10
<i>DON_01</i>	0,95	297,1	249,2	56	15	10
<i>DON_02</i>	0,95	297,1	203,1	56	19	12
<i>DON_03</i>	0,95	297,1	231,1	66	19	22
<i>OTA_01</i>	4,56	404,0	239,0	60	33	14
<i>OTA_02</i>	4,56	404,0	102,0	60	101	16
<i>OTA_03</i>	4,56	404,0	239,0	61	35	18
<i>ZEA_01</i>	5,83	319,2	301,0	76	11	20
<i>ZEA_02</i>	5,83	319,2	283,0	76	17	18
<i>ZEA_03</i>	5,83	319,2	187,1	76	27	10
<i>Acefato 1</i>	0,73	184,1	142,9	36	11	8
<i>Acefato 2</i>	0,73	184,1	95,0	36	31	4
<i>Acefato 3</i>	0,73	184,1	124,8	36	25	6
<i>Acefato 4</i>	0,73	184,1	113,0	36	29	6
<i>Acefato 5</i>	0,73	184,1	111,0	36	27	8
<i>Acetamiprido 1</i>	1,26	223,1	126,0	56	29	12
<i>Acetamiprido 2</i>	1,26	223,1	90,1	56	45	8
<i>Acetoclor 1</i>	6,37	270,2	223,9	31	11	14
<i>Acetoclor 2</i>	6,37	270,2	148,1	31	25	8
<i>Alacloro 1</i>	6,38	270,1	238,1	31	9	14
<i>Alacloro 2</i>	6,38	270,1	162,1	31	27	14
<i>Alanicarbe 1</i>	6,93	400,1	237,9	31	13	14
<i>Alanicarbe 2</i>	6,93	400,1	253,9	31	7	18
<i>Aldicarbe 1</i>	2,08	208,1	116,0	21	13	3
<i>Aldicarbe 2</i>	2,08	208,1	88,9	21	21	3
<i>Aldicarbe sulfona 1</i>	0,77	223,1	86,1	61	21	8
<i>Aldicarbe sulfona 2</i>	0,77	223,1	76,1	61	11	8
<i>Aletrina 1</i>	8,34	303,3	151,3	56	14	12
<i>Aletrina 2</i>	8,34	303,3	123,3	56	24	8
<i>Ametrina 1</i>	5,29	228,0	186,0	56	25	16
<i>Ametrina 2</i>	5,29	228,0	116,0	76	35	10

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Asulan 1</i>	0,69	231,1	155,9	31	15	8
<i>Asulan 2</i>	0,68	231,1	91,9	31	33	16
<i>Atrazina 1</i>	4,23	216,2	174,0	51	25	8
<i>Atrazina 2</i>	4,23	216,2	96,2	51	33	16
<i>Atrazina 3</i>	4,23	216,2	104,0	51	41	18
<i>Azametifos 1</i>	2,71	324,9	183,0	56	23	12
<i>Azametifos 2</i>	2,71	324,9	111,9	56	49	16
<i>Azinfos etil 1</i>	6,17	346,0	132,2	61	21	12
<i>Azinfos etil 2</i>	6,17	346,0	160,2	41	15	12
<i>Azinfos metil 1</i>	4,82	318,0	132,1	51	21	12
<i>Azinfos metil 2</i>	4,82	318,0	160,0	56	13	16
<i>Azoxistrobina 1</i>	5,41	404,1	371,9	46	19	34
<i>Azoxistrobina 2</i>	5,41	404,1	343,9	46	29	34
<i>Barban 1</i>	5,74	258,1	178,0	66	13	16
<i>Barban 2</i>	5,74	258,1	143,1	66	27	14
<i>Benalaxil 1</i>	7,09	326,0	148,0	61	27	12
<i>Benalaxil 2</i>	7,09	326,0	208,0	61	21	28
<i>Benfuracarbe 1</i>	8,01	411,2	190,0	66	15	36
<i>Benfuracarbe 2</i>	8,01	411,2	194,8	66	31	10
<i>Bentiavalicarbe isopropil 1</i>	5,89	382,1	116,1	61	31	6
<i>Bentiavalicarbe isopropil 2</i>	5,89	382,1	180,2	61	39	10
<i>Benzulida 1</i>	6,78	398,0	313,9	46	15	8
<i>Benzulida 2</i>	6,78	398,0	157,8	46	33	8
<i>Bifentrina 1</i>	10,51	440,1	181,2	46	19	10
<i>Bifentrina 2</i>	10,51	440,1	166,2	46	59	8
<i>Bitertanol 1</i>	7,34	338,1	70,0	51	25	24
<i>Bitertanol 2</i>	7,34	338,1	269,2	51	15	10
<i>Boscalida 1</i>	5,64	343,0	307,0	76	27	28
<i>Boscalida 2</i>	5,64	343,0	139,9	76	27	28
<i>Bromuconazol 1</i>	6,06	378,0	159,0	91	45	10
<i>Bromuconazol 2</i>	6,06	378,0	239,9	91	21	14
<i>Buprofenzina 1</i>	8,26	306,3	201,1	51	17	18
<i>Buprofenzina 2</i>	8,26	306,3	116,0	51	21	10
<i>Cadusafós 1</i>	7,59	271,2	159,0	46	19	8
<i>Cadusafós 2</i>	7,59	271,2	215,0	46	13	14
<i>Carbaril 1</i>	3,47	202,2	144,9	46	15	12
<i>Carbaril 2</i>	3,47	202,2	127,0	46	35	14
<i>Carbendazim 1</i>	1,51	192,0	160,1	66	25	14
<i>Carbendazim 2</i>	1,51	192,0	132,1	71	41	12
<i>Carbofurano 1</i>	3,11	222,1	123,0	56	29	2
<i>Carbofurano 2</i>	3,11	222,1	165,2	51	17	2
<i>Carbossulfano 1</i>	9,93	381,2	118,0	66	29	20
<i>Carbossulfano 2</i>	9,93	381,2	160,2	61	21	14
<i>Carboxina 1</i>	3,28	236,1	142,9	56	21	10
<i>Carboxina 2</i>	3,28	236,1	86,9	56	31	14
<i>Carfentrazona etil 1</i>	6,81	412,0	346,2	86	33	22
<i>Carfentrazona etil 2</i>	6,81	412,0	384,1	86	19	24
<i>Carpropamida 1</i>	6,95	334,0	139,0	76	25	12
<i>Carpropamida 2</i>	6,95	334,0	103,0	71	59	10
<i>Cialofope butil 1</i>	7,74	375,1	256,0	36	23	16

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Cialofope butil 2</i>	7,74	375,1	120,3	36	45	22
<i>Cialofope butil 3</i>	7,74	375,1	302,1	36	13	6
<i>Cianofenfos 1</i>	6,61	304,1	276,0	66	17	18
<i>Cianofenfos 2</i>	6,61	304,1	157,1	66	31	28
<i>Ciazofamida 1</i>	6,42	325,0	108,0	51	19	10
<i>Ciazofamida 2</i>	6,42	325,0	261,0	46	15	24
<i>Ciflufenamida 1</i>	7,42	413,2	295,0	56	23	18
<i>Ciflufenamida 2</i>	7,42	413,2	241,1	56	33	14
<i>Ciflufenamida 3</i>	7,42	413,2	223,1	56	31	12
<i>Cimoxanil 1</i>	1,48	199,1	128,0	41	13	12
<i>Cimoxanil 2</i>	1,48	199,1	110,9	36	25	12
<i>Cinidon etílico 1</i>	8,01	411,1	348,0	16	29	32
<i>Cinidon etílico 2</i>	8,01	411,1	107,2	21	45	34
<i>Cipermetrina 1</i>	9,25	433,1	190,9	41	21	16
<i>Cipermetrina 2</i>	9,25	435,1	193,0	36	21	18
<i>Ciproconazol 1</i>	6,18	292,1	70,1	71	35	8
<i>Ciproconazol 2</i>	6,18	292,1	125,0	71	35	12
<i>Ciprodinil 1</i>	6,8	226,1	92,9	81	45	34
<i>Ciprodinil 2</i>	6,8	226,1	76,9	81	63	34
<i>Ciromazina 1</i>	0,69	167,1	125,0	66	25	8
<i>Ciromazina 2</i>	0,69	167,1	108,0	61	29	8
<i>Clodinafope propargil ester 1</i>	6,8	350,1	266,2	61	21	16
<i>Clodinafope propargil ester 2</i>	6,8	350,1	91,0	61	41	16
<i>Clofentezina 1</i>	7,19	303,0	137,9	41	21	12
<i>Clofentezina 2</i>	7,19	303,0	102,0	61	53	8
<i>Clomazona 1</i>	4,97	240,1	125,0	56	27	6
<i>Clomazona 2</i>	4,97	240,1	88,9	56	73	14
<i>Cloransulan metil 1</i>	3,13	429,9	398,0	56	17	28
<i>Cloransulan metil 2</i>	3,13	429,9	370,1	56	27	24
<i>Clorantraniniprole 1</i>	4,86	482,0	283,8	56	19	18
<i>Clorantraniniprole 2</i>	4,86	482,0	450,9	56	21	12
<i>Clorbromurom 1</i>	5,39	293,1	182,0	66	23	10
<i>Clorbromurom 2</i>	5,39	293,1	203,9	66	27	38
<i>Clorfenvinfos 1</i>	7,17	358,9	155,0	56	19	14
<i>Clorfenvinfos 2</i>	7,17	358,9	99,2	66	43	14
<i>Clorfluazuron 1</i>	9,12	540,0	383,0	66	25	24
<i>Clorfluazuron 2</i>	9,12	540,0	157,8	66	29	8
<i>Cloroxuron 1</i>	5,98	291,2	72,0	76	41	8
<i>Cloroxuron 2</i>	5,98	291,2	218,0	56	33	20
<i>Clorpirifos 1</i>	8,34	350,1	97,0	66	45	10
<i>Clorpirifos 2</i>	8,34	350,1	197,9	41	25	10
<i>Clorpirifos metil 1</i>	7,42	323,9	292,1	66	23	18
<i>Clorpirifos metil 2</i>	7,42	323,9	292,1	11	23	18
<i>Clotianidina 1</i>	1,06	250,0	169,0	41	17	10
<i>Clotianidina 2</i>	1,06	250,0	132,0	41	19	24
<i>Coumafós 1</i>	6,96	362,8	227,0	71	37	12
<i>Coumafós 2</i>	6,96	362,8	306,9	71	25	18
<i>Cresoxim metil 1</i>	6,79	314,1	206,1	46	9	12
<i>Cresoxim metil 2</i>	6,79	314,1	266,9	46	9	18
<i>Cresoxim metil 3</i>	6,79	314,1	116,1	46	17	6

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Deltametrina 1</i>	9,28	522,9	280,7	51	23	26
<i>Deltametrina 2</i>	9,28	522,9	181,3	41	51	26
<i>Deltametrina 3</i>	9,28	522,9	172,1	46	40	26
<i>Desmedifam 1</i>	4,65	318,1	182,0	41	19	16
<i>Desmedifam 2</i>	4,65	318,1	136,0	31	37	12
<i>Dialato 1</i>	7,68	270,1	86,0	61	21	14
<i>Dialato 2</i>	7,68	270,1	128,1	61	17	6
<i>Diclobutrazol 1</i>	6,81	327,9	70,0	61	47	12
<i>Diclobutrazol 2</i>	6,81	327,9	159,0	61	51	8
<i>Diclofope metil 1</i>	8,1	358,1	281,0	26	21	18
<i>Diclofope metil 2</i>	8,1	358,1	120,0	21	41	22
<i>Dicrotofos 1</i>	0,81	238,1	112,0	51	17	10
<i>Dicrotofos 2</i>	0,81	238,1	193,0	51	13	18
<i>Dietofencarbe 1</i>	5,23	268,0	226,0	46	13	18
<i>Dietofencarbe 2</i>	5,23	268,0	124,0	61	43	8
<i>Difenoconazol 1</i>	7,55	406,1	250,9	76	37	24
<i>Difenoconazol 2</i>	7,55	406,1	337,0	96	23	24
<i>Diflufenicam 1</i>	7,67	395,1	238,0	76	53	18
<i>Diflufenicam 2</i>	7,67	395,1	246,0	76	49	16
<i>Diflufenicam 3</i>	7,67	395,1	266,0	81	33	16
<i>Dimetenamida 1</i>	5,46	276,1	243,9	41	19	22
<i>Dimetenamida 2</i>	5,46	276,1	168,1	41	33	8
<i>Dimetoato 1</i>	1,2	230,0	125,0	51	29	12
<i>Dimetoato 2</i>	1,2	230,0	198,8	51	13	12
<i>Dimetomorfe 1</i>	5,77	388,1	300,9	71	29	26
<i>Dimetomorfe 2</i>	5,77	388,1	165,1	81	43	14
<i>Dimoxistrobina 1</i>	6,72	327,1	205,0	46	15	16
<i>Dimoxistrobina 2</i>	6,72	327,1	116,0	41	31	10
<i>Diurom 1</i>	4,31	233,1	71,9	61	31	12
<i>Diurom 2</i>	4,31	233,1	46,1	51	33	8
<i>DMST 1</i>	3,23	215,0	106,0	51	19	18
<i>DMST 2</i>	3,23	215,0	78,9	51	39	14
<i>dodemorfe a 1</i>	7,01	282,1	116,2	81	29	10
<i>dodemorfe a 2</i>	7,01	282,1	98,0	66	37	12
<i>dodemorfe b 1</i>	7,01	282,1	116,2	81	29	10
<i>dodemorfe b 2</i>	7,01	282,1	98,0	71	37	12
<i>Emamectina b1a 1</i>	8,68	887,4	82,0	101	119	18
<i>Emamectina b1a 2</i>	8,68	887,4	158,0	96	43	10
<i>Emamectina b1a 4</i>	8,41	887,4	83,2	86	121	12
<i>Emamectina b1b 1</i>	8,41	872,4	158,1	76	43	10
<i>Emamectina b1b 2</i>	8,41	872,4	82,1	76	123	14
<i>Epoxiconazol 1</i>	6,32	330,1	121,0	56	27	10
<i>Epoxiconazol 2</i>	6,32	330,1	101,0	71	65	10
<i>Espirodiclofen 1</i>	8,93	411,1	71,0	61	27	12
<i>Espirodiclofen 2</i>	8,93	411,1	313,0	61	13	20
<i>Etiofencarbe 1</i>	3,69	226,2	164,0	51	13	10
<i>Etiofencarbe 2</i>	3,69	226,2	168,9	51	11	10
<i>Etiofencarbe sulfona 1</i>	0,92	275,0	107,0	21	29	10
<i>Etiofencarbe sulfona 2</i>	0,92	275,0	201,0	21	15	18
<i>Etiofencarbe sulfoxido 1</i>	0,87	242,1	107,0	46	25	10

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Etiofencarbe sulfoxido 2</i>	0,87	242,1	185,0	51	11	16
<i>Etiona 1</i>	8,26	385,0	199,1	51	15	18
<i>Etiona 2</i>	8,26	385,0	171,0	31	23	18
<i>Etiprole 1</i>	5,53	397,0	350,9	71	29	30
<i>Etiprole 2</i>	5,53	397,0	254,9	71	47	22
<i>Etirimol 1</i>	4,4	210,2	140,1	61	31	8
<i>Etirimol 2</i>	4,4	210,2	98,1	81	39	4
<i>Etofenprox 1</i>	10,01	394,2	177,1	41	21	14
<i>Etofenprox 2</i>	10,01	394,2	107,1	41	61	12
<i>Etofumesato 1</i>	5,32	304,1	121,1	41	29	12
<i>Etofumesato 2</i>	5,32	304,1	161,2	31	31	12
<i>Etoprofos 1</i>	6,33	243,1	131,0	56	27	12
<i>Etoprofos 2</i>	6,33	243,1	96,9	56	41	10
<i>Etoxazol 1</i>	8,68	360,2	141,0	76	43	26
<i>Etoxazol 2</i>	8,68	360,2	304,4	76	25	18
<i>Etoxazol 3</i>	8,68	360,2	177,3	76	27	10
<i>Fenamidona 1</i>	5,51	312,1	236,2	66	19	14
<i>Fenamidona 2</i>	5,51	312,1	92,2	66	35	4
<i>Fenamidona 3</i>	5,51	312,1	264,1	66	13	16
<i>Fenamifos 1</i>	6,58	304,1	217,1	76	31	20
<i>Fenamifos 2</i>	6,58	304,1	202,0	81	45	20
<i>Fenamifos sulfona 1</i>	3,49	336,1	308,1	91	21	18
<i>Fenamifos sulfona 2</i>	3,49	336,1	266,0	91	27	24
<i>Fenamifos sulfoxido 1</i>	3,28	320,1	233,1	76	33	12
<i>Fenamifos sulfoxido 2</i>	3,28	320,1	292,1	66	21	18
<i>Fenarimol 1</i>	6,25	331,0	81,0	86	47	12
<i>Fenarimol 2</i>	6,25	331,0	268,1	66	33	14
<i>Fenazaquina 1</i>	9,18	307,2	57,0	61	37	10
<i>Fenazaquina 2</i>	9,18	307,2	91,0	66	87	14
<i>Fenbuconazol 1</i>	6,57	337,1	125,0	76	37	8
<i>Fenbuconazol 2</i>	6,57	337,1	69,9	51	25	8
<i>Fenexamida 1</i>	6,3	302,1	97,2	66	31	10
<i>Fenexamida 2</i>	6,3	302,1	55,1	86	55	8
<i>Fenobucarbe 1</i>	5,3	208,1	95,0	56	19	18
<i>Fenobucarbe 2</i>	5,3	208,1	152,0	46	13	38
<i>Fenobucarbe 3</i>	5,3	208,1	77,0	51	50	14
<i>Fenoxaprope-etil 1</i>	7,94	362,0	288,0	81	27	20
<i>Fenoxaprope-etil 2</i>	7,94	362,0	119,0	71	35	8
<i>Fenoxaprope-p-etil R 1</i>	7,93	362,1	287,9	76	25	18
<i>Fenoxaprope-p-etil R 2</i>	7,93	362,1	121,0	76	37	6
<i>Fenoxicarbe 1</i>	6,72	302,1	87,9	56	29	10
<i>Fenoxicarbe 2</i>	6,72	302,1	116,0	41	15	8
<i>Fenpiroximato 1</i>	8,96	422,1	366,1	81	25	34
<i>Fenpiroximato 2</i>	8,96	422,1	135,0	71	41	12
<i>Fenpropimorfe 1</i>	8,21	304,0	147,0	66	39	4
<i>Fenpropimorfe 2</i>	8,21	304,0	117,0	66	71	4
<i>Fensulfotiona 1</i>	4,62	309,1	281,0	56	19	18
<i>Fensulfotiona 2</i>	4,62	309,1	157,0	56	33	8
<i>Fensulfotiona 3</i>	4,62	309,1	235,0	56	29	14
<i>Fentin acetato 1</i>	7,8	409,2	186,0	41	19	12

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Fentin acetato 2</i>	7,8	409,2	206,0	41	19	18
<i>Fentoato 1</i>	6,78	321,0	79,1	41	51	16
<i>Fentoato 2</i>	6,78	321,0	163,1	51	17	16
<i>Fipronil 1</i>	6,75	453,9	368,1	21	31	34
<i>Fipronil 2</i>	6,75	456,0	369,8	41	31	30
<i>Fluasifope p-butílico 1</i>	8,13	384,1	282,0	56	29	26
<i>Fluasifope p-butílico 2</i>	8,13	384,1	328,0	61	23	30
<i>Flubendiamida 1</i>	6,97	683,1	407,9	46	9	12
<i>Flubendiamida 2</i>	6,97	683,1	274,1	46	49	14
<i>Fludioxinil 1</i>	5,62	266,0	229,0	41	23	14
<i>Fludioxinil 2</i>	5,62	266,0	227,1	41	13	14
<i>Flufenacete 1</i>	6,38	364,0	152,0	31	29	10
<i>Flufenacete 2</i>	6,38	364,0	194,1	56	15	14
<i>Flufenoxuron 1</i>	8,8	489,2	158,0	81	25	14
<i>Flufenoxuron 2</i>	8,8	489,2	141,0	76	63	14
<i>Flufenpir etil 1</i>	6,64	409,1	334,9	81	27	20
<i>Flufenpir etil 2</i>	6,64	409,1	381,2	81	21	10
<i>Fluopicolida 1</i>	5,89	382,9	172,8	61	29	10
<i>Fluopicolida 2</i>	5,89	382,9	145,0	61	69	26
<i>Fluquinconazol 1</i>	6,1	376,0	307,0	71	33	4
<i>Fluquinconazol 2</i>	6,1	376,0	349,0	71	25	4
<i>Fluvalinato tautomero 1</i>	9,87	520,2	208,0	51	23	12
<i>Fluvalinato tautomero 2</i>	9,87	520,2	181,2	51	43	12
<i>Fluxapiroxade 1</i>	5,89	382,2	342,1	56	29	24
<i>Fluxapiroxade 2</i>	5,89	382,2	362,1	56	17	24
<i>Fluzilazol 1</i>	6,72	316,0	247,0	81	25	22
<i>Fluzilazol 2</i>	6,72	316,0	165,1	81	37	14
<i>Foransulfurom 1</i>	2,49	453,1	182,1	46	27	16
<i>Foransulfurom 2</i>	2,49	453,1	272,1	66	19	16
<i>Forato 1</i>	4,07	278,1	171,0	31	21	16
<i>Forato 2</i>	4,07	278,1	97,0	36	23	10
<i>Forato sulfoxido 1</i>	4,1	277,0	199,0	46	13	18
<i>Forato sulfoxido 2</i>	4,1	277,0	142,9	46	27	12
<i>Formetanato 1</i>	0,73	222,2	120,0	51	37	8
<i>Formetanato 2</i>	0,73	222,2	65,0	51	65	10
<i>Formetanato 3</i>	0,73	222,2	93,0	51	49	16
<i>Formotiona 1</i>	2,2	258,0	198,8	36	11	12
<i>Formotiona 2</i>	2,2	258,0	125,1	36	29	6
<i>Formotiona 3</i>	2,2	258,0	100,0	36	15	18
<i>Fosmete 1</i>	4,92	318,0	133,0	56	49	12
<i>Fosmete 2</i>	4,92	318,0	160,0	51	19	14
<i>Furatiocarbe 1</i>	8,05	383,1	195,1	71	27	12
<i>Furatiocarbe 2</i>	8,05	383,1	252,1	71	17	16
<i>Haloxifope metil 1</i>	7,64	376,0	316,3	76	23	22
<i>Haloxifope metil 2</i>	7,64	376,0	288,1	76	35	18
<i>Haloxifope-R-metil 1</i>	7,64	376,0	316,2	61	23	20
<i>Haloxifope-R-metil 2</i>	7,64	376,0	91,1	61	49	16
<i>Hexazinona 1</i>	3,08	253,1	171,0	56	23	14
<i>Hexazinona 2</i>	3,08	253,1	70,9	61	41	12
<i>Hexitiazoxi 1</i>	8,47	353,0	228,0	16	21	20

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Hexitiazoxi 2</i>	8,47	353,0	168,1	46	35	16
<i>Imazalil 1</i>	6,55	297,0	159,0	66	31	14
<i>Imazalil 2</i>	6,55	297,0	200,9	71	23	14
<i>Imazalil 3</i>	6,55	296,9	200,9	71	25	12
<i>Imazapique 1</i>	1,04	276,1	231,0	66	27	20
<i>Imazapique 2</i>	1,04	276,1	216,0	71	33	20
<i>Imazapir 1</i>	6,62	262,1	217,0	61	27	14
<i>Imazapir 2</i>	6,62	262,1	217,3	61	27	8
<i>Imzetapir 1</i>	1,33	290,1	245,1	91	29	14
<i>Imzetapir 2</i>	1,3	290,1	177,1	81	39	10
<i>Imidacloprido 1</i>	1,07	256,2	175,1	61	27	16
<i>Imidacloprido 2</i>	1,07	256,2	209,1	41	21	20
<i>Indoxacarbe 1</i>	7,73	528,2	149,9	81	31	8
<i>Indoxacarbe 2</i>	7,73	528,2	248,9	81	21	16
<i>Iprobenfos 1</i>	6,81	289,0	90,9	41	27	14
<i>Iprobenfos 2</i>	6,81	289,0	204,8	31	15	16
<i>Iprovalicarbe 1</i>	6,15	321,2	119,0	46	27	6
<i>Iprovalicarbe 2</i>	6,15	321,2	203,2	46	13	12
<i>Isazofos 1</i>	6,08	314,1	162,1	66	21	10
<i>Isazofos 2</i>	6,08	314,1	97,0	66	47	16
<i>Isoprocarbe 1</i>	4,29	211,2	137,0	26	19	26
<i>Isoprocarbe 2</i>	4,29	211,2	152,0	26	17	8
<i>Isoproturon 1</i>	4,37	207,3	72,1	51	33	8
<i>Isoproturon 2</i>	4,37	207,3	165,1	66	19	14
<i>Isouron 1</i>	3,35	212,2	72,0	66	35	12
<i>Isouron 2</i>	3,35	212,2	167,1	66	21	10
<i>Isoxaflutol 1</i>	4,56	360,0	251,0	66	25	16
<i>Isoxaflutol 2</i>	4,56	360,0	251,1	61	19	16
<i>Lufenuron 1</i>	8,38	511,2	157,9	81	27	10
<i>Lufenuron 2</i>	8,38	511,2	140,8	56	63	10
<i>Malaoxon 1</i>	3,33	315,0	98,9	61	35	8
<i>Malaoxon 2</i>	3,33	315,0	126,9	61	17	6
<i>Malationa 1</i>	5,74	331,0	127,1	66	17	12
<i>Malationa 2</i>	5,74	331,0	99,0	46	29	26
<i>Mandipropamida 1</i>	5,79	414,0	330,1	56	17	8
<i>Mandipropamida 2</i>	5,79	414,0	358,1	56	15	24
<i>Mefosfolan 1</i>	2,96	270,0	139,9	56	33	10
<i>Mefosfolan 2</i>	2,96	270,0	196,0	71	19	12
<i>Mepanipirim 1</i>	6	224,1	105,9	61	35	10
<i>Mepanipirim 2</i>	6	224,1	76,8	61	53	14
<i>Mesotriona 1</i>	0,67	340,1	227,9	71	25	14
<i>Mesotriona 2</i>	0,67	340,1	228,0	86	25	14
<i>Metalaxil 1</i>	4,59	280,2	220,1	41	19	20
<i>Metalaxil 2</i>	4,59	280,2	159,9	36	31	18
<i>Metamidofos 1</i>	0,67	142,0	93,9	56	19	12
<i>Metamidofos 2</i>	0,67	142,0	124,9	56	19	12
<i>Metazaclor 1</i>	4,38	278,1	134,1	31	29	12
<i>Metazaclor 2</i>	4,38	278,1	210,1	41	15	18
<i>Meticonazol 1</i>	6,28	320,2	70,2	81	41	12
<i>Meticonazol 2</i>	6,28	320,2	89,0	81	93	16

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Metidationa 1</i>	4,61	303,0	145,0	46	13	14
<i>Metidationa 2</i>	4,61	303,0	85,1	51	29	8
<i>Metiocarbe sulfona 1</i>	1,26	275,0	122,0	36	31	8
<i>Metiocarbe sulfona 2</i>	1,26	275,0	200,9	26	19	16
<i>Metiocarbe sulfoxido 1</i>	1,09	242,1	185,1	51	19	16
<i>Metiocarbe sulfoxido 2</i>	1,09	242,1	185,1	56	17	10
<i>Metissulfurom metil 1</i>	0,89	382,1	198,9	51	27	16
<i>Metissulfurom metil 2</i>	0,89	382,1	167,1	26	21	16
<i>Metobromurom 1</i>	3,95	259,0	169,8	56	27	10
<i>Metobromurom 2</i>	3,95	259,0	147,9	56	21	10
<i>Metomil 1</i>	0,84	163,1	106,0	16	13	3
<i>Metomil 2</i>	0,84	163,1	88,1	26	13	3
<i>Metoxifenzida 1</i>	6,13	369,2	133,1	36	29	14
<i>Metoxifenzida 2</i>	6,13	369,2	105,0	36	55	6
<i>Metoxurom 1</i>	1,88	229,0	71,9	56	23	12
<i>Metoxurom 2</i>	1,88	229,0	156,0	66	33	10
<i>Metribuzina 1</i>	2,88	215,1	186,9	66	25	12
<i>Metribuzina 2</i>	2,88	215,1	83,9	81	29	14
<i>Mevinfos 1</i>	1,58	225,1	127,1	56	21	12
<i>Mevinfos 2</i>	1,58	225,1	193,0	41	13	16
<i>Miclobutanil 1</i>	5,98	289,1	70,1	66	33	10
<i>Miclobutanil 2</i>	5,98	289,1	125,1	46	41	10
<i>Monocrotofos 1</i>	0,77	224,1	127,0	51	23	12
<i>Monocrotofos 2</i>	0,77	224,1	98,0	61	17	12
<i>Monolinuron 1</i>	3,58	215,1	125,9	46	27	12
<i>Monolinuron 2</i>	3,58	215,1	148,0	51	19	12
<i>Monurom 1</i>	2,58	199,1	71,8	56	21	12
<i>Monurom 2</i>	2,58	199,1	126,1	46	35	8
<i>Norflurazon 1</i>	8,14	304,0	102,1	76	59	18
<i>Norflurazon 2</i>	8,14	304,0	145,2	76	59	26
<i>Ometoato 1</i>	0,67	214,1	125,0	46	29	12
<i>Ometoato 2</i>	0,67	214,1	183,0	41	15	16
<i>Oxadiargil 1</i>	7,23	341,1	223,0	66	21	12
<i>Oxadiargil 2</i>	7,23	341,1	230,0	71	21	14
<i>Oxadiazona 1</i>	8,22	345,0	220,0	66	27	16
<i>Oxadiazona 2</i>	8,22	345,0	176,9	81	35	10
<i>Oxadixil 1</i>	2,23	279,1	219,0	51	17	20
<i>Oxadixil 2</i>	2,22	279,1	133,3	56	29	12
<i>Oxamil 1</i>	0,71	237,2	90,0	6	13	10
<i>Oxamil 2</i>	0,71	237,2	72,1	26	21	8
<i>Oxassulfurom 1</i>	1,76	407,1	150,1	36	25	14
<i>Oxassulfurom 2</i>	1,76	407,1	107,1	51	63	10
<i>Paraoxom etil 1</i>	4,18	276,0	220,0	56	21	20
<i>Paraoxom etil 2</i>	4,18	276,0	174,0	66	33	16
<i>Paraoxom metil 1</i>	2,11	248,0	202,0	71	27	12
<i>Paraoxom metil 2</i>	2,11	248,0	90,0	76	33	14
<i>Pebulato 1</i>	7,39	204,1	128,0	51	15	10
<i>Pebulato 2</i>	7,39	204,1	72,0	51	19	12
<i>Pencicurom 1</i>	7,39	329,0	125,0	86	33	12
<i>Pencicurom 2</i>	7,39	329,0	218,0	71	23	20



Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Penconazol 1</i>	6,89	284,2	159,0	41	39	14
<i>Penconazol 2</i>	6,89	284,2	70,1	71	29	8
<i>Pendimetalina 1</i>	8,38	282,2	212,1	31	15	20
<i>Pendimetalina 2</i>	8,38	282,2	194,0	36	23	8
<i>Penoxsulam 1</i>	3,01	484,1	195,0	81	39	12
<i>Penoxsulam 2</i>	3,01	484,1	444,3	66	35	26
<i>Picolinafem 1</i>	8,14	377,2	238,3	56	35	14
<i>Picolinafem 2</i>	8,14	377,2	145,0	61	69	14
<i>Picoxistrobina 1</i>	6,73	368,0	145,1	36	31	8
<i>Picoxistrobina 2</i>	6,73	368,0	205,0	26	17	14
<i>Pimetrozina 1</i>	0,71	218,0	105,0	71	25	12
<i>Pimetrozina 2</i>	0,71	218,0	79,0	51	47	12
<i>Piperonil butóxido 1</i>	8,17	356,2	177,1	36	21	14
<i>Piperonil butóxido 2</i>	8,17	356,2	119,1	46	49	8
<i>Piraclostrobina 1</i>	7,14	388,0	194,1	46	19	18
<i>Piraclostrobina 2</i>	7,14	388,0	163,1	61	29	14
<i>Piraflufem etil 1</i>	7,06	413,0	338,9	86	29	26
<i>Piraflufem etil 2</i>	7,06	413,0	288,9	66	41	22
<i>Pirazofos 1</i>	7,14	374,1	222,1	51	29	20
<i>Pirazofos 2</i>	7,14	374,1	194,1	76	43	20
<i>Pirazoxifeno 1</i>	6,97	403,0	105,0	71	27	12
<i>Pirazoxifeno 2</i>	6,97	403,0	65,0	101	119	10
<i>Piridabem 1</i>	9,3	365,1	147,2	46	31	30
<i>Piridabem 2</i>	9,3	365,1	309,1	61	17	30
<i>Piridafentiona 1</i>	5,97	341,0	189,0	66	31	14
<i>Piridafentiona 2</i>	5,97	341,0	205,0	91	31	14
<i>Pirifeno 1</i>	6,49	295,0	93,1	66	27	8
<i>Pirifeno 2</i>	6,48	297,0	93,1	56	27	8
<i>Piriftalida 1</i>	5,07	319,1	138,9	71	41	26
<i>Piriftalida 2</i>	5,07	319,1	220,0	71	33	12
<i>Pirimetanil 1</i>	5,28	200,2	106,9	96	33	10
<i>Pirimetanil 2</i>	5,28	200,2	82,0	81	35	8
<i>Pirimicarbe 1</i>	4,16	239,2	72,1	56	31	3
<i>Pirimicarbe 2</i>	4,16	239,2	182,2	66	21	2
<i>Pirimifos etil 1</i>	8,2	334,2	198,0	96	29	18
<i>Pirimifos etil 2</i>	8,2	334,2	182,1	46	27	18
<i>Pirimifos metil 1</i>	7,33	306,1	164,1	81	29	14
<i>Pirimifos metil 2</i>	7,33	306,1	108,1	61	39	10
<i>Piroquilona 1</i>	2,84	174,1	132,0	81	31	6
<i>Piroquilona 2</i>	2,84	174,1	117,0	81	43	6
<i>Profenofós 1</i>	8,01	373,0	302,9	66	25	18
<i>Profenofós 2</i>	8,01	373,0	344,7	66	17	22
<i>Promecarbe 1</i>	5,76	208,2	109,1	51	23	10
<i>Promecarbe 2</i>	5,76	208,2	151,1	51	13	14
<i>Prometon 1</i>	5,2	226,2	184,2	56	25	12
<i>Prometon 2</i>	5,2	226,2	142,1	56	31	8
<i>Propanil 1</i>	5,22	218,1	162,0	61	23	30
<i>Propanil 2</i>	5,22	218,1	126,9	61	35	22
<i>Propaquizafope 1</i>	8,11	444,1	100,0	61	23	16
<i>Propaquizafope 2</i>	8,11	444,1	298,9	71	33	16

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Propargito 1</i>	8,76	368,1	175,1	36	23	16
<i>Propargito 2</i>	8,76	368,1	231,1	36	15	20
<i>Propiconazol 1</i>	7,17	342,1	159,1	81	37	14
<i>Propiconazol 2</i>	7,17	342,1	69,0	71	33	8
<i>Propizamida 1</i>	5,67	256,1	190,0	46	19	16
<i>Propizamida 2</i>	5,67	256,1	173,0	51	31	16
<i>Propoxur 1</i>	3,1	210,1	111,0	46	19	3
<i>Propoxur 2</i>	3,1	210,1	168,1	51	11	3
<i>Prossulfurom 1</i>	3,8	420,1	141,1	86	31	8
<i>Prossulfurom 2</i>	3,8	420,1	167,1	31	31	10
<i>Prossulfurom 3</i>	3,8	420,0	141,1	61	27	10
<i>Quinalfos 1</i>	6,7	299,1	163,1	61	29	14
<i>Quinalfos 2</i>	6,7	299,1	147,1	51	29	14
<i>Quincloraque 1</i>	0,71	244,1	226,0	41	19	14
<i>Quincloraque 2</i>	0,71	244,1	198,0	41	39	10
<i>Quincloraque 3</i>	0,71	244,1	161,2	41	53	8
<i>Quizalofope etil 1</i>	7,91	373,1	299,1	81	25	16
<i>Quizalofope etil 2</i>	7,91	373,1	271,0	81	33	18
<i>Quizalofope-p-etil 1</i>	7,91	373,0	299,0	66	27	26
<i>Quizalofope-p-etil 2</i>	7,91	373,0	271,0	81	35	22
<i>Rinssulfurona 1</i>	1,58	432,1	181,8	71	31	10
<i>Rinssulfurona 2</i>	1,58	432,1	324,9	76	21	18
<i>Silafluofen 1</i>	11,5	426,2	287,1	41	13	18
<i>Silafluofen 2</i>	11,5	426,2	168,2	41	53	8
<i>Simazina 1</i>	3,04	202,1	124,0	66	27	6
<i>Simazina 2</i>	3,04	202,1	132,0	56	27	6
<i>S-metacloro 1</i>	6,49	284,2	252,1	41	17	16
<i>S-metacloro 2</i>	6,49	284,2	176,3	41	35	10
<i>Sulfossulfurona 1</i>	1,8	471,0	210,9	41	17	12
<i>Sulfossulfurona 2</i>	1,8	471,0	260,9	31	23	16
<i>Sulfossulfurona metil 1</i>	2,38	365,1	150,1	56	25	10
<i>Sulfossulfurona metil 2</i>	2,38	365,1	107,0	46	63	12
<i>Sulprofós 1</i>	8,48	323,0	219,2	51	23	14
<i>Sulprofós 2</i>	8,48	323,0	246,8	51	15	16
<i>Tebufenozida 1</i>	6,75	353,2	133,1	21	25	12
<i>Tebufenozida 2</i>	6,75	353,2	297,1	46	11	28
<i>Tebupirinfos 1</i>	8,18	319,0	277,0	71	21	14
<i>Tebupirinfos 2</i>	8,18	319,0	153,1	41	41	10
<i>Teflubenzuron 1</i>	8,23	381,0	158,1	61	23	16
<i>Teflubenzuron 2</i>	8,23	381,0	140,9	71	61	8
<i>Tembotriona 1</i>	2,43	441,1	340,9	76	17	22
<i>Tembotriona 2</i>	2,43	441,0	341,0	86	13	10
<i>Tembotriona 3</i>	2,43	441,0	262,2	81	39	16
<i>Temefós 1</i>	8,26	467,0	125,2	71	43	6
<i>Temefós 2</i>	8,26	467,0	419,0	71	23	26
<i>Tepraloxidina 1</i>	5,14	342,1	250,0	71	19	12
<i>Tepraloxidina 2</i>	5,14	342,1	166,1	51	29	12
<i>Terbutilazina 1</i>	5,54	230,1	173,9	61	23	12
<i>Terbutilazina 2</i>	5,54	230,1	104,1	41	43	8
<i>Tetraconazol 1</i>	6,45	372,0	159,0	86	39	14

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons		Potenciais (V)		
		Precursor	Produto	Declustering	Energia de colisão	Saída
<i>Tetraconazol 2</i>	6,45	374,0	161,0	76	39	14
<i>Tiabendazol 1</i>	2,17	202,0	175,0	71	35	12
<i>Tiabendazol 2</i>	2,17	202,0	130,9	81	45	8
<i>Tiacloprido 1</i>	1,55	253,3	126,0	61	29	12
<i>Tiacloprido 2</i>	1,55	253,3	186,0	56	21	12
<i>Tiadinil 1</i>	6,82	268,1	235,8	76	17	16
<i>Tiadinil 2</i>	6,82	268,1	236,2	76	19	44
<i>Tiametoxam 1</i>	0,9	292,1	211,1	61	17	20
<i>Tiametoxam 2</i>	0,9	292,1	181,1	46	31	16
<i>Tifensulfurom metil 1</i>	0,87	388,0	167,1	51	21	14
<i>Tifensulfurom metil 2</i>	0,87	388,0	205,0	41	33	18
<i>Tiobencarbe 1</i>	7,38	258,0	125,0	61	23	12
<i>Tiobencarbe 2</i>	7,38	260,1	127,0	51	25	14
<i>Tiofanato metilico 1</i>	2,83	343,0	151,1	46	29	14
<i>Tiofanato metilico 2</i>	2,83	343,0	93,1	51	69	8
<i>Triadimefon 1</i>	5,95	294,0	197,0	51	21	18
<i>Triadimefon 2</i>	5,95	294,0	225,0	56	17	20
<i>Triadimenol 1</i>	6,13	296,1	70,1	41	19	8
<i>Triadimenol 2</i>	6,13	298,0	70,0	26	33	8
<i>Triassulfurom 1</i>	2,07	402,0	141,1	61	29	12
<i>Triassulfurom 2</i>	2,07	402,0	167,1	31	25	14
<i>Triciclazol 1</i>	1,83	190,1	163,0	71	31	14
<i>Triciclazol 2</i>	1,83	190,1	136,0	56	39	12
<i>Trifloxissulfuron 1</i>	3,86	460,0	178,1	61	27	10
<i>Trifloxissulfuron 2</i>	3,86	460,0	279,2	61	23	18
<i>Triflumuron 1</i>	7,25	359,1	156,0	56	21	8
<i>Triflumuron 2</i>	7,25	359,1	138,9	56	45	26
<i>Triflussulfuron 1</i>	4,94	493,0	264,3	56	25	16
<i>Triflussulfuron 2</i>	4,94	493,0	461,0	56	17	14
<i>Trinexapaque etilico 1</i>	1,53	253,0	126,0	71	31	8
<i>Trinexapaque etilico 2</i>	1,53	253,0	89,9	66	51	12
<i>Triticonazol 1</i>	6,3	318,1	70,0	51	43	12
<i>Triticonazol 2</i>	6,3	320,1	69,9	66	43	12
<i>Vamidationa 1</i>	1,24	288,0	146,0	51	19	10
<i>Vamidationa 2</i>	1,24	288,0	57,9	26	55	10
<i>Zoxamida 1</i>	6,98	336,0	186,9	56	31	10
<i>Zoxamida 2</i>	6,98	336,0	159,0	66	59	10

Fonte: Autor.