Otimização e Validação de Método Analítico para Determinação de Carbendazim em Amostras de Tomate Solanum *Lycopersicum L*

Optimization and Validation of an Analytical Method for Determination of Carbendazim in Tomato Samples Solanum Lycopersicum L.

Liliana A. P. Queiroza, Simone M. Goularta, João P. V. Santosa & Adilson C. Goulart

Neste trabalho foi otimizado e validado um método simples e eficiente para determinação e quantificação de carbendazim em tomate. A técnica de preparo de amostra selecionada foi a extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura seguida de análise por cromatografia líquida de alta eficiência. A validação comprovou que o método é seletivo, linear, exato, com porcentagens de recuperação entre 98% e 120%, preciso DPR<8% e com limites de detecção e quantificação de 0,02 e 0,07 mg Kg^{-1} respectivamente. A metodologia foi aplicada em amostras comerciais que não apresentaram resíduos do agrotóxico carbendazim.

Palavras-chave: *agrotóxico; ESL-PBT; CLAE-UV.*

In this work, a simple and efficient method for determination and quantification of carbendazim in tomato was optimized and validated. The sample preparation technique selected was solid-liquid extraction with low-temperature partitioning followed by analysis by high-performance liquid chromatography. The validation proved that the method is selective, linear, accurate, with recovery percentages between 98% and 120%, precise (RSD<8%), and with detection and quantification limits of 0.02 and 0.07 mg Kg^{-1}, respectively. The methodology was applied to commercial samples that did not present residues of the pesticide carbendazim.

Keywords: *pesticide; SLE-LTP; HPLC-UV.*

Introdução

O tomate (Solanum *lycopersicum L.*) é uma olerícola que se tornou um dos alimentos mais frequentes no prato dos consumidores. Ele se originou na Zona Andina, englobando o Peru, Norte do Chile, Equador (incluindo as Ilhas Galápagos), mas é produzido e consumido por todos os continentes. Esse alimento é de grande importância na dieta, uma vez que é fonte de vitaminas do complexo C, A e K, além disso o fruto é rico em licopeno que se destaca pela sua atuação antioxidante trazendo vários benefícios à saúde se tornando um dos frutos mais consumidos por todo o planeta.[1-3]

Assim como outras culturas, as plantações de tomates estão susceptíveis ao acometimento de seres considerados nocivos ao seu desenvolvimento e produção, sendo necessária a intervenção química no manejo desta cultura.[4,5] Sendo assim, a aplicação de produtos químicos como, por exemplo, os agrotóxicos é uma prática comum na produção de tomates produzidos em cultivares convencionais.[6,7] Desta forma, a análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de tomates deve ser uma prática incentivada e habitual.

Com o propósito de investigar a contaminação de alimentos de origem vegetal, produzidas em solo nacional, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) criou o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), que gera a cada biênio um relatório com informações acerca da contaminação de alimentos de origem vegetal consumidas em todo o país.[8] Em 2017 e 2018 a ANVISA coletou e analisou 316 amostras de tomates provenientes de todos os Estados da Federação e Distrito Federal, as análises constataram a presença de 45 tipos de resíduos de agrotóxicos nas amostras de tomates, entre eles o carbendazim foi um dos ingredientes ativos com maior frequência de detecção sendo encontrado em cerca de 25% das amostras analisadas.[9]

O carbendazim é um fungicida sistêmico, de nomenclatura química methyl N-(1H-benzimidazol-2-yl)carbamate e fórmula molecular $C_9H_9N_3O_2$. Pertence ao grupo químico dos Benzimidazólico, sua classe toxicológica é a III (medianamente tóxica), para o ambiente este agrotóxico é classificado como perigoso de classificação III.[10,11] O carbendazim é amplamente empregado em vários tipos de cultivo, segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, no ano de 2020 foram comercializadas mais de 7.700 toneladas de carbendazim em todo o território brasileiro. Somente na região Centro Oeste do país foram mais de 1.500 toneladas sendo que no Estado de Goiás foram mais de 620 toneladas do produto.[12]

Dessa forma, são necessários trabalhos voltados para o desenvolvimento e à validação de métodos analíticos que visem a determinação e o monitoramento do carbendazim em tomates e outras amostras alimentícias, principalmente em regiões onde este agrotóxico é comercializado frequentemente, como no Estado de Goiás. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e validação de um método analítico para a determinação do carbendazim em amostras de tomate. Após a validação, o método foi aplicado em amostras de tomate as quais foram coletadas no comércio local do município de Itumbiara-GO.

O método desenvolvido empregou a técnica de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) seguida de análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV). A ESL-PBT foi selecionada devido a sua praticidade e viabilidade econômica, uma vez que utiliza baixas quantidades de amostras e solvente extrator. Além disso, a técnica de extração tem sido utilizada como método alternativo para a extração de vários tipos de agrotóxicos em variados tipos de amostras como por exemplo em amostras ambientais[13-15]; em grãos;[16-18] e em frutas, verduras e hortaliças.[19-22]

Materiais e Métodos

EQUIPAMENTOS E REAGENTES UTILIZADOS

Para otimização, validação e aplicação do método de ESL-PBT para determinação e do carbendazim nas amostras de tomate, foram necessários: Agitador de tubos Vortex (Biomixer, velocidade 2.800 rpm, potência 60 W); Banho ultrassônico (capacidade 2,1 litros; frequência 50/60 Hz). Freezer vertical; Balança analítica de precisão com capela (capacidade 220 g);

Cromatógrafo a líquido Shimadzu LC com detector UV-VIS Shimadzu SPD; Sistema de operação LabSolutions Shimadzu. Os reagentes necessários foram: Acetonitrila (grau 99,9% HPLC); Metanol (grau 99,9% HPLC); água ultrapurificada e padrão analítico do carbendazim.

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ESL-PBT

Para a otimização do método foram obtidas amostras de tomates orgânicos cultivados sem aplicação de agrotóxicos (branco). Foram adquiridos 2 tomates os quais foram triturados inteiros em liquidificador industrial até formação de pasta aquosa a qual foi mantida sob refrigeração até o momento do uso. Para a otimização do método foi elaborado um planejamento fatorial 2^2 para avaliar de forma simultânea dois fatores em dois níveis, sendo eles o tipo de agitação (vortex ou banho ultrassônico) e quantidade de amostras (0,5 gramas ou 1,0 gramas) conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento Fatorial 22 para otimização da extração do agrotóxico carbendazim das amostras de tomate.

Fatores codificados			Fatores originais	
Ensaios	**Tipos de agitação**	**Massa amostra**	**Tipo de agitação**	**Massa amostra em gramas**
1	-	-	Vortex	0,5
2	+	-	B.U	0,5
3	-	+	Vortex	1,0
4	+	+	B.U	1,0

Desta forma, em frascos de vidro com tampa foram pesados 0,5 g ou 1,0 g de tomate, as quais foram fortificadas com solução do padrão carbendazim, para se obter nos extratos finais 5 mg Kg^{-1}. Em seguida foram adicionados a cada sistema 2 mL de água deionizada e 4 mL do solvente orgânico acetonitrila. Posteriormente, cada frasco foi agitado em vortex por 1,0 minuto ou em banho ultrassônico por 5,0 minutos, conforme indicado no planejamento fatorial apresentado na Tabela 1. Após a agitação os sistemas foram deixados em refrigeração a -20 ºC por um período 3 horas para que ocorresse o congelamento da fração aquosa do sistema e separação das fases. Posteriormente foi retirada uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante, solvente orgânico acetonitrila, o qual foi injetado no cromatógrafo a líquido de alta eficiência.

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Para a realização das análises cromatográficas foram adotadas as seguintes configurações: Detector de UV a 213 nm; Coluna Kinetex 5 µm EVO C 18 - 150 X 4,6 mm; Fase móvel (modo isocrático); Acetonitrila:Água deionizada 45:55 v/v; Vazão da fase móvel: 0,8 mL min-1; Temperatura da coluna: 30 °C; Volume de injeção: 20 µL; e Tempo de análise: 3 minutos.

VALIDAÇÃO DO MÉTODO ESL-PBT

Após estabelecidas as melhores condições de extração do carbendazim no tomate, o método foi validado em consonância com os preceitos preconizados pelo guia de validação europeu SANTE/11312/2021 (Guindance documento n analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Os parâmetros estudados foram a Seletividade; Linearidade; Limite de detecção (LD); Limite de Quantificação (LQ); Precisão e Exatidão.[23]

SELETIVIDADE

A seletividade do método ESL-PBT na determinação de carbendazim em tomate foi avaliada por meio da comparação do cromatograma obtido por meio da aplicação da ESL-PBT no branco da amostra de tomate sobreposto com cromatograma obtido por meio da injeção de uma solução do padrão carbendazim a 0,5 mg L^{-1}.

LINEARIDADE

A linearidade do método otimizado foi avaliada mediante a construção de uma curva analítica elaborada a partir da fortificação do branco da matriz de tomate nas concentrações de 0,03 mg.L^{-1}, 0,06 mg.L^{-1}, 0,09 mg.L^{-1}, 0,15 mg.L^{-1}, 0,2 mg.L^{-1}, 0,3 mg.L^{-1}, 0,4 mg.L^{-1}, 0,5 mg.L^{-1}, posteriormente a fortificação as amostras foram submetidas ao método de ESL-PBT otimizado.

LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O LQ foi estabelecido pelo sinal ruído, para tanto, foi injetado no cromatógrafo soluções do padrão de carbendazim em concentrações decrescentes onde a menor concentração que possibilitou a quantificação com desvio padrão relativo inferior a 20% foi estabelecido como LQ. Para a definição do LD dividiu-se o valor de LQ por 3,3.

PRECISÃO E EXATIDÃO

Para avaliar a exatidão e a precisão do método otimizado a matriz de tomate foi fortificada em três níveis de concentração, correspondendo a 1x, 3x e 10x o valor de LQ em sextuplicata. A exatidão foi avaliada mediante as porcentagens médias de recuperação do analito na amostra e a precisão pelo desvio padrão relativo (RSD).

APLICAÇÃO DO MÉTODO ESL-PBT

Para aplicação do método, entre os meses de janeiro/2023 e junho/2023 amostras de tomate foram coletadas em 4 estabelecimentos localizados no município de Itumbiara-GO, sendo 3 verdurões e 1 feira livre. Em cada ponto de coleta foram adquiridos aproximadamente 1 Kg de tomate (amostra simples). Para cada ponto coletado a amostra simples foi triturada em liquidificador industrial formando uma amostra composta para cada ponto analisado. A avaliação da presença de resíduos do agrotóxico carbendazim nas amostras comerciais foi realizada mediante aplicação do método ESL-PBT otimizado e validado neste estudo.

Resultados e discussão

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO ESL-PBT

Seguindo o planejamento fatorial 2^2 foram realizados, em triplicata, 4 ensaios variando o tipo de agitação e a massa da amostra de tomate. Na Figura 1 são apresentadas as porcentagens médias de recuperação do carbendazim nas amostras de tomate.

Como pode ser visto na Figura 1, em todos os ensaios a recuperação do carbendazim nas amostras de tomate foi superior a 94%. Este resultado demonstra a aplicabilidade da ESL-PBT na determinação do carbendazim em amostras de tomate, uma vez que o guia SANTE/11312/2021 orienta que porcentagens de recuperação entre 80% e 120% são ideais para determinação de agrotóxicos em matrizes alimentícias. Além disso, para todos os ensaios é observado desvio padrão relativo (RSD) inferior a 20% conforme preconizado pelo referido instrumento normativo.[23]

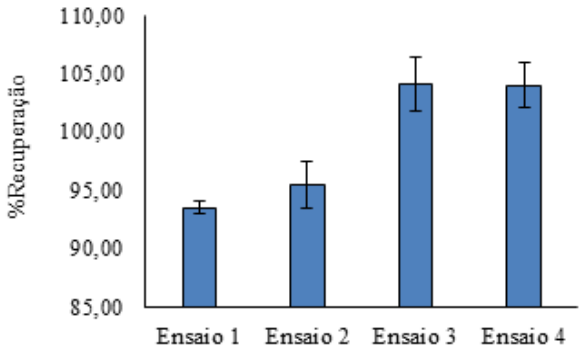

Figura 1. Porcentagem de recuperação do carbendazim extraído das amostras de tomate pelo método ESL-PBT.

ESTUDO DOS EFEITOS DOS FATORES DO PLANEJAMENTO FATORIAL 22

A significância dos fatores e seus níveis foram avaliados pelo teste t de student a 95% de confiança e 5% de significância. Na Tabela 2 estão apresentados os efeitos do tipo de agitação e massa da amostra na porcentagem de recuperação do carbendazim das amostras de tomate, onde valores de $p < 0,05$ são significativos.[24]

Tabela 2. Efeito dos fatores avaliados na extração do carbendazim em matrizes de tomate.

Fatores	Efeitos		Erros	p-valor
Tipo de agitação	0,96	±	1,063	0,3908
Massa da amostra	**9,50**	±	**1,063**	**2,00E-05**
Interação entre Fatores	-1,028	±	1,063	0,3615

Segundo a análise estatística obtida pela aplicação do teste t de student, apresentada na Tabela 2, apenas a variação na massa da amostra interferiu significativamente na recuperação do carbendazim, uma vez que ao aumentar

a massa do tomate de 0,5 gramas para 1,0 grama ocorreu um aumento de 9,5% na porcentagem de recuperação do carbendazim na amostra de tomate. Por outro lado, o tipo de agitação não apresentou resultados significativos, isso porque, ao alterar a agitação por vortex para banho ultrassônico ocorreu um pequeno aumento de 0,94% na porcentagem de recuperação do carbendazim das amostras de tomate.

O aumento de 9,5% observados na recuperação do carbendazim nas amostras de tomate ao elevar a quantidade de amostra provavelmente tenha ocorrido devido às características físico-químicas do tomate, uma vez que a presença de compostos orgânicos como, por exemplo, açúcares, proteínas e vitaminas, além dos carotenoides responsáveis pela coloração do tomate,[2,3,26] pode estar provocando pequenas interferências no sinal cromatográfico provocando um efeito de matriz de adição.[25,26] Sendo assim, o ensaio 2 foi selecionado para prosseguir com o processo de validação da metodologia, uma vez que se utiliza 0,5 gramas de amostra. Além disso, neste ensaio utiliza-se o banho ultrassônico que viabiliza a frequência analítica por permitir a homogeneização de várias amostras ao mesmo tempo.

MÉTODO ESL-PBT OTIMIZADO

Para a determinação do carbendazim em amostras de tomate deve-se: (1) triturar os tomates inteiros em liquidificador industrial; (2) pesar 0,5 gramas da amostra; (3) adicionar ao sistema 2 mL de água deionizada e 4 mL do solvente orgânico acetonitrila; (4) agitar em banho ultrassônico por 5 minutos; (5) deixar sob refrigeração a aproximadamente -20 °C por 3 horas; (6) retirar uma alíquota de 1 mL do sobrenadante e injetar em CLAE-UV.

VALIDAÇÃO DO MÉTODO ESL-PBT

SELETIVIDADE

A Figura 2 apresenta dois cromatogramas para avaliação da seletividade do método ESL-PBT, obtidos pela extração realizada no branco da matriz de tomate, sobreposto com cromatograma obtido por meio da fortificação da matriz tomate com solução do padrão carbendazim a 0,5 mg L^{-1}.

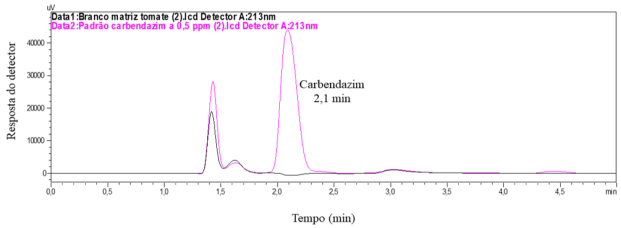

Figura 2. Cromatograma solução do padrão carbendazim a 0,5 mg L-1 (––––––) sobreposto com cromatograma obtido por meio da aplicação da ESL-PBT no branco da matriz tomate (––––––)

Como visto na Figura 2, ao observar a linha correspondente ao cromatograma do branco da matriz de tomate, verifica-se a ausência de sinal cromatográfico no tempo de retenção do carbendazim (tr = 2,1) indicando a seletividade do método ESL-PBT na determinação deste agrotóxico em amostras de tomate. O método ESL-PBT tem demonstrado seletividade na determinação de diferentes classes de agrotóxicos em diversificados tipos de matrizes, como, por exemplo, em amostras de cenoura,[19] cajá-manga,[21] banana[22] e mamão.[27]

LINEARIDADE

A Figura 3 apresenta o gráfico de dispersão onde é verificada a relação entre as concentrações do carbendazim e a resposta do detector.

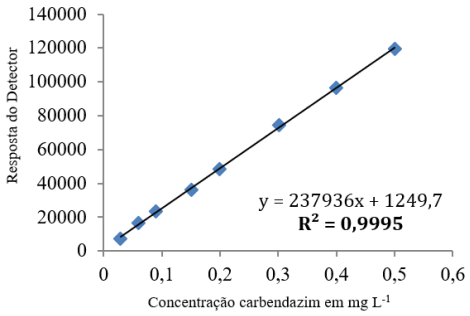

Figura 3. Curva analítica obtida pela fortificação das amostras de tomate com padrão carbendazim seguida da aplicação do método ESL-PBT.

Como pode ser observado na Figura 3 a curva de calibração apresentou coeficiente de correlação de 0,9995. Segundo o guia de validação SANTE/11312/2021, método cujas curvas analíticas apresentem coeficiente de correlação superiores a 0,99 são considerados lineares,

sendo assim, a linearidade do método ESL-PBT otimizado para a determinação do agrotóxico carbendazim em matrizes de tomate atende ao requisito estabelecido,

LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

A menor concentração do carbendazim que gerou sinal na linha de base do cromatograma foi de 0,07 mg Kg^{-1}, desta forma, este valor foi adotado como LQ do método ESL-PBT. Efetuando a razão do valor de LQ por 3,3, foi obtido um limite de detecção de 0,02 mg Kg^{-1}. O carbendazim não é autorizado para a cultura do tomate,[10] desta forma, não é estabelecido em sua monografia limite máximo de resíduos permitido impossibilitando a comparação do LD e LQ estabelecidos com a legislação vigente. Entretanto, no PARA, biênio 2017-2018, foi adotado limite máximo de resíduo de 0,2 mg Kg^{-1} para o tomate,[9] dessa forma, nessa condição, tanto o LD quanto LQ atendem o limite estabelecido.

PRECISÃO E EXATIDÃO

Na Tabela 3 estão apresentadas as porcentagens médias de recuperação e seus respectivos desvios padrão relativo do método ESL-PBT otimizado para a determinação do agrotóxico carbendazim nas amostras de tomate.

Tabela 3. Porcentagens de recuperação e valores do desvio padrão relativo (DPR) para validação da exatidão e precisão do método ESL-PBT.

	% Recuperação		
	1xLQ	**3xLQ**	**10xLQ**
Extração 1	120	106	101
Extração 2	105	101	105
Extração 3	109	111	102
Extração 4	106	102	105
Extração 5	107	98	105
Extração 6	103	105	102
DPR	8	4	2

Como pode ser observado na Tabela 3, as porcentagens médias de recuperação do carbendazim nas amostras de tomate apresentaram valores entre 98% e 120% e DPR<8%. Segundo o guia de validação SANTE/11312/2021 métodos analíticos cujas porcentagens de recuperação estejam entre 80% e 120% bem como DPR < 20% são considerados exatos e precisos. O método ESL-PBT tem sido muito utilizado como método alternativo e demonstrado exatidão e precisão para uma vasta gama de compostos orgânicos em diferentes tipos de matrizes, esta técnica de extração já foi aplicada em matrizes alimentícias, ambientais, biológicas e até mesmo de interesse forense sempre com porcentagens de recuperação e variações analíticas dentro dos limites estabelecidos pelos principais instrumentos normativos de validação de métodos analíticos.[28]

APLICAÇÃO DO MÉTODO ESL-PBT

Para aplicação do método, amostras de tomates comercializadas em 4 estabelecimentos, localizados no município de Itumbiara-GO, foram coletadas e analisadas entre os meses de janeiro/2023 e junho/2023. As análises realizadas nas amostras de tomate comerciais não indicaram contaminação por resíduos do agrotóxico carbendazim dentro do limite de detecção do método ESL-PBT. Sendo assim, as amostras analisadas não estavam contaminadas com resíduos do agrotóxico carbendazim ou estes resíduos estavam em concentrações abaixo de 0,02 mg Kg^{-1}.

Conclusão

Neste estudo foi conduzido processo de otimização e validação de uma metodologia simples e eficiente, baseada na ESL-PBT, para determinação de carbendazim em amostras de tomate. O método desenvolvido é economicamente viável uma vez que utiliza apenas 0,5 gramas de amostra e 4 mL de solvente orgânico para extrair o carbendazim da amostra de tomate. A validação do método constatou sua seletividade e coeficiente de correlação R2>0,99 demonstrando sua linearidade. Foram estabelecidos limites de determinação e quantificação de 0,02 mg Kg^{-1} e 0,07 mg Kg^{-1}. O método validado foi exato com porcentagens de recuperação entre 98% e 120% e preciso com valores de RSD<8%. As amostras de tomates coletadas em comércios localizados no município de Itumbiara – GO não apresentaram resíduos do agrotóxico carbendazim ou estavam abaixo do limite de detecção do método desenvolvido neste trabalho.

Referências

1. DANTAS, L. O; MAIA, A. G.; MORENO, M. NUNES.; MELO, N. G. M.; SOUZA, R. P.; SOUZA, R. A. T.; MARTIM, S. R. Análise físico-química e microbiológica de tomates cereja (Solanum lycopersicum var. cesariforme) comercializados em empórios de Manaus-AM. Research, Society and Development, v. 10, n. 15, p. e527101523276-e527101523276, **2021**.

2. KUMAR, M.; TOMAR, M.; BHUYAN, D. J.; PUNIA, S.; GRASSO, S.; SÁ, A. G. A.; CARCIOFI, B. A. M. C.; ARRUTIA, F.; CHANGAN, S.; RADHA; SINGH, S.; DHUMAL, S.; SENPATHY, M.; SATANKAR, V.; ANITHA, T.; SHARMA, A.; PANDISELVAM, R.; AMAROWICZ, R. Tomato (Solanum *lycopersicum L.*) seed: A review on bioactives and biomedical activities. Biomedicine & Pharmacotherapy, v. 142, p. 112018, **2021**.

3. ALSAMIR, M.; MAHMOOD, T.; TRETHOWAN, R.; AHMAD, N. An overview of heat stress in tomato (Solanum *lycopersicum L.*). Saudi journal of biological sciences, v. 28, n. 3, p. 1654-1663, **2021**.

4. MAZZEI, R. R. F.; FREIRE, E.; SERRA, E. G.; MACEDO, J. R.; OLIVEIRA, A. C.; BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M. Estudo comparativo das concentrações de agrotóxicos no solo provenientes dos métodos de plantio do tomate convencional, orgânico e sustentável. Brazilian Journal of Development, v. 7, n. 3, p. 22981-23000, **2021**.

5. ADEKIYA , A. O.; DAHUNSI , S. O.; AYENI , J. F.; AREMU , C.; ABOYEJI , C. M.; OKUNLOLA, F.; OYELAMI, A. E. Organic and in-organic fertilizers effects on the performance of tomato (Solanum lycopersicum) and cucumber (Cucumis sativus) grown on soilless medium. Scientific Reports, v. 12, n. 1, p. 12212, **2022**.

6. BUTSENKO, L.; PASICHNYK, L.; KOLOMIIETS, Y.; KALINICHENKO, A. The effect of pesticides on the tomato bacterial speck disease pathogen Pseudomonas syringae pv. tomato. Applied Sciences, v. 10, n. 9, p. 3263, **2020**.

7. EL-SHEIKH, E. A.; LI, D.; HAMED, I.; ASHOUR, M. B.; REDE, B. D. Residue analysis and risk exposure assessment of multiple pesticides in tomato and strawberry and their products from markets. Foods, v. 12, n. 10, p. 1936, **2023**.

8. BRASIL. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). Disponível em: https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos. Acesso em: 24 de abril de **2024**.

9. BRASIL. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). Relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018. Brasília, 2019. Disponível em: https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3770json-file-1. Acesso em: 24 de abril de **2024**.

10. BRASIL. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografia do Carbendazim. Brasília, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/4227json-file-1/view. Acesso em 12 de abril de **2024**.

11. PPDB - Pesticide Proerties Database. Agricultural substances databases: background and support information. Disponível em: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm, acesso em: 07 jul. **2024**.

12. IBAMA. Relatório de comercialização de agrotóxicos: boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. 2020. Disponível em: http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#:~:text=Para%20os%20produtos%20Microbiol%C3%B3gicos%2C%20as%20vendas%20foram%20de%20492.725%2C95,%2C4%25%20nas%20vendas%20nacionais. Acesso em: 21 de maio de **2022**.

13. RAMÍREZ, A. C. R.; TEIXEIRA, M. F. F.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; FURTADO, I. F.; OLIVEIRA, A. F. Development and validation of a solid-liquid extraction with low temperature partitioning (SLE/LTP) method for determination of the herbicide indaziflam in brazilian soils by high performance liquid chromatography (HPLC-UV/Vis). Journal of Experimental Agriculture International, v. 21, n. 3, p. 1-8, **2018**.

14. PEREIRA, N. G. F.; SILVÉRIO, F. O.; PINHO, G. P. Optimisation, validation and application of the solid-liquid extraction with low-temperature purification followed by gas chromatography-mass spectrometry for determination of phthalates in sewage sludge. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 100, n. 9, p. 968-980, **2020**.

15. SILVA, G. L. O.; TERRA, G. P.; SICUPIRA, L. C.; SILVÉRIO, F. O. Optimization and Validation of the Miniaturized Solid-Liquid Extraction with Low Temperature Purification (SLE-LTP) Method for Determining Fluopyram in Sandy, Clayey and Medium-Textured Soil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 34, p. 582-589, **2023**.

16. FREITAS, J. F., QUEIROZ, M. E. L. R., OLIVEIRA, A. F., RIBEIRO, L. P., SALVADOR, D. V., MIRANDA, L. D. L., ALVES, R. R., RODRIGUES, A. A. Z. Evaluation of imazalil dissipation/migration in postharvest papaya using low-temperature partition extraction and GC–MS analysis. Food Chemistry, v. 418, 135969, **2023**.

17. ÁVILA, M. B. R., FARONI, L. R. A., HELENO, F. F., QUEIROZ, M. E. L. R., ALMEIDA, R. I. A simple and efficient optimized solid-liquid extraction with low temperature partition procedure for dissipation and translocation study of pesticide residues in rice grains. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 31, p. **1991-1999**, **2020**.

18. OLIVEIRA JÚNIOR, C. I.; CARDOSO, A. T.; GOULART, A. C.; OLIVEIRA, M. A. C.; SANTOS, J. P. V.; GOULART, S. M. Determination of Pesticides in Soybean Seeds Incorrectly Discarded

Near a Spring of the Paranaíba River, GO-Brazil. Chemistry & Biodiversity, v. 19, n. 1, p. e202100560, **2022**. https://doi.org/10.1002/cbdv.202100560

19. 1ARAÚJO , E. A.; LARA , M. C. R.; REIS , M. R.; VIRIATO , R. L. S.; ROCHA , R. A. R.; GONÇALVES , R. G. L.;HELENO , F. F.; QUEIROZ , M. E. L. R.; TRONTO, J.; PINTO, F. G. Determination of haloxyfop-methyl, linuron, and procymidone pesticides in carrot using SLE-LTP extraction and GC-MS. Food analytical methods, v. 9, p. 1344-1352, **2016**.

20. RODRIGUES, A. A. Z.; QUEIROZ, M. E. L. R.; OLIVEIRA, A. F.; NEVES, A. A.; HELENO, F. F.; ZAMBOLIM, L.; FREITAS, J. F.; MORAIS, E. H. C. Pesticide residue removal in classic domestic processing of tomato and its effects on product quality. Journal of environmental science and health, part b, v. 52, n. 12, p. 850-857, **2017**.

21. SANTANA, E. T. D., SOARES, D. F. FARIA, A. M. Development of a methodology for the determination of pesticide residues in Caja-Manga pulp (Spondias dulcis L.) using solidliquid extraction with low-temperature partitioning. Journal of Chemistry, v. 2018, 6012503, **2018**.

22. CASTRICINI, A.; OLIVEIRA, A. L. S.; CACIQUE, A. P.; RODRIGUES, M. G. V.; SILVÉRIO, F. O. Determinação de resíduo de bifentrina em banana após a colheita e na água de lavagem. Brazilian Journal of Food Technology, v. 24, **2021**.

23. SANTE. European Commission Reference Laboratories (EURL), document SANTE/11312/ 2021. Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Disponível em: https://food.ec.europa.eu/system/files/2023-11/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf. Acesso em: 13 de abril de **2024**.

24. TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Química Nova, v. 29, n. 2, p. 338-350, **2006**.

25. PINHO, G. P., NEVES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVÉRIO, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. Química Nova, v. 32, p. 987-995, **2009**.

26. PINHO, G. P., NEVES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVÉRIOA, F. O., MARTHE, D. B. Influence of tomato components in the quantification of four pesticides by gas chromatography. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, p. 294-300, **2012**.

27. FREITAS, J. F., QUEIROZ, M. E. L. R., OLIVEIRA, A. F., RIBEIRO, L. P., SALVADOR, D. V., MIRANDA, L. D. L., ALVES, R. R., RODRIGUES, A. A. Z. Evaluation of imazalil dissipation/migration in postharvest papaya using low-temperature partition extraction and GC–MS analysis. Food Chemistry, v. 418, 135969, **2023**.

28. GOULART, A. C.; RODRIGUES, A. A. Z.; HELENO, F. F.; FARIA, A. M.; GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E. L. R. Liquid-liquid and solid-liquid extractions with low-temperature partitioning–A review. Analytica Chimica Acta, p. 342795, **2024**.

Liliana A. P. Queiroz, Simone M. Goulart, João P. V. Santosa & Adilson C. Goulart*

Instituto Federal de Goiás. 74270-040, Itumbiara, GO, Brasil,
Departamento de áreas acadêmicas

*E-mail: adilson.goulart@ifg.edu.br