



CONTROLE DE QUALIDADE APLICADO ÀS SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS DE REFERÊNCIA DE PESTICIDAS: METODOLOGIA PARA AMPLIAÇÃO DO PRAZO DE VALIDADE

Celso Roberto Bueno Meireles¹, Juliano Luiz de Souza², Maria Helena Bertoni³, Ricardo Ferreira dos Santos Batista⁴, Carlos Gustavo Melão⁵, Edson Braz de Brito⁶

¹ LAB TEC Laboratório de Análises Químicas LTDA, Hortolândia, Brasil, celso_meireles@labtecanalises.com.br

² LAB TEC Laboratório de Análises Químicas LTDA, Hortolândia, Brasil, juliano@labtecanalises.com.br

³ LAB TEC Laboratório de Análises Químicas LTDA, Hortolândia, Brasil, mariabertoni@labtecanalises.com.br

⁴ LAB TEC Laboratório de Análises Químicas LTDA, Hortolândia, Brasil, ricardo_batista@labtecanalises.com.br

⁵ LAB TEC Laboratório de Análises Químicas LTDA, Hortolândia, Brasil, carlogustavo@labtecanalises.com.br

⁶ LAB TEC Laboratório de Análises Químicas LTDA, Hortolândia, Brasil, ebrito@labtecanalises.com.br

Resumo. O presente trabalho apresenta metodologia para ampliação do prazo de validade das substâncias químicas de referência empregadas nas análises de resíduos de pesticidas. O aumento do prazo de validade suscita dúvidas por parte de órgãos reguladores e usuários quanto à conformidade, sendo que o uso da ferramenta é frequentemente alvo de embates técnicos. Foi utilizada metodologia preconizada pelo documento SANCO 16447 da União Europeia e pelo Guia do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos-PARA da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Um padrão puro de Diclorvós (DDVP), com prazo de validade vencido, foi avaliado através da análise por cromatografia gasosa acoplada em espectrômetro de massas (CG/MS), frente a um padrão com prazo de validade em consonância com o recomendado pelo fabricante. Os resultados demonstram que a metodologia pode ser usada na rotina analítica para redução de rejeito, bem como evitar o desperdício de material.

Palavras chave: ampliação do prazo de validade, substância química de referência, resíduos de pesticidas.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Lei federal 7.802 [1], pesticidas são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas, de culturas florestais e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

O monitoramento desses produtos é continuamente realizado para assegurar que seu uso é aplicado de forma segura e responsável, evitando assim danos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo essencial que os laboratórios

disponham de sistemas de gestão da qualidade que proporcionem análises com alto grau de confiabilidade.

Na rotina analítica, as substâncias químicas tais como pesticidas são utilizadas como material de referência e configuram papel importante no controle de qualidade analítico dos ensaios. Em alguns casos, esses padrões têm seu prazo de validade vencido, levantando dúvidas por parte dos usuários quanto ao descarte ou continuidade de uso. O VIM [2] define material de referência como um material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, que é estabelecido para o seu uso em uma medição ou em um exame das propriedades nominais e estabelece material de referência certificado como material de referência acompanhado de uma documentação emitida por um organismo com autoridade, a qual fornece um ou mais valores de propriedades específicas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, usando procedimentos válidos. Através das definições, pode-se concluir que material de referência certificado é aquele adquirido de um produtor acreditado por um órgão com autoridade para tal função, por exemplo, um Instituto Nacional de Metrologia, como o INMETRO.

Em nota técnica emitida pelo INMETRO [3], orienta-se que no caso de materiais de referência que não sejam materiais de referência certificados, a utilização destes por períodos superiores ao estabelecido pela instituição que o produza ou o comercialize pode ser feita, desde que seja comprovada a homogeneidade e a estabilidade do material em relação à(s) propriedade(s) relacionadas ao seu uso no processo de medição.

A Direção Geral da Saúde e Proteção do Consumidor da União Europeia - DG-SANCO 10684 [4] e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [5] preconizam o aumento do prazo de validade das substâncias químicas de pesticidas, desde que sejam criteriosamente testadas quanto à manutenção de sua pureza. É importante ressaltar que os dois órgãos não restringem a ferramenta de ampliação do

prazo de validade para materiais de referência, sendo relacionada de maneira genérica.

A DG-SANCO 10684 relata ainda que os padrões de pesticidas podem ter sua pureza e propriedades asseguradas por um período de até 10 anos da data inicial recomendada pelo fabricante. O procedimento adotado pelos órgãos reguladores tem sua base fundamentada na estabilidade das moléculas e na diminuição de resíduos gerados nos ensaios analíticos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Técnica empregada para avaliação das substâncias químicas de referência

Na análise do padrão analítico objeto da verificação da pureza, no vencimento do prazo de validade, a técnica de espectrometria de massas nos permite uma avaliação mais precisa.

A técnica de cromatografia em fase gasosa (CG) ou em fase líquida (LC), acoplada ao detector de espectrometria de massas, permite a obtenção de resultados mais consistentes e análises de traços com precisão [6]. Devido a esse fator, pode-se trabalhar com pequenas massas e/ou volumes dos padrões vencidos e, principalmente, dos padrões dentro da validade, o que acarreta na diminuição de custos ao laboratório.

Outra vantagem no uso da técnica de espectrometria de massas é a comparação das abundâncias do íon pai (ou precursor) e seus fragmentos, possibilitando a identificação inequívoca dos analitos em questão, garantindo a confirmação de qualquer composto de degradação da substância. No presente trabalho, avaliação da pureza do padrão de Diclorvós (DDVP) vencido foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa, acoplada ao detector de massas (CG/MS).

Foi preparada uma solução contendo 10µg/mL de cada padrão do pesticida (vencido e na validade), sendo injetadas em sextuplicata no CG/MS, através de condições pré-estabelecidas. Também foi realizada a análise dos espectros obtidos de cada solução, sendo comparados com a biblioteca oferecida pelo software do equipamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após 6 injeções de cada lote de Diclorvós-DDVP (lote válido e lote vencido), efetuou-se o cálculo através das repostas em área dos picos .

A concentração do lote vencido foi de 9,63µg/mL, verificou-se um desvio de 3,67% em relação ao lote válido de concentração 10 µg/mL [Tabela 1]. Os resultados estão em consonância com o preconizado pela DG SANCO e ANVISA que estabelecem variação ≤5% em comparação ao lote vencido e na validade, sendo que analitos dotados de propriedades complexas podem ter variação de até 10%.

Resultados (Área)		
	Lote Válido	Lote Vencido
1	6529040	6487863
2	6850803	6217575
3	6915835	6541839
4	7047934	6580751
5	6780814	6503502
6	5927605	6249118
Média	6675338	6430108
DP	404743	156094
CV (%)	6,06	2,43

Área (Média)	Concentração (µg/mL)	Concentração (%)
6675338	10	100**
6430108	9,63	96,33

*Desvio entre os lotes	3,67%
------------------------	-------

*Desvio = Concentração do lote Válido (%) – Concentração do lote Vencido (%)
 **Valor corrigido de acordo com a pureza do certificado de análise da substância

Tabela 1. Resultados comparativos do lote vencido e na validade

A biblioteca fornecida pelo software do equipamento reportou identificação positiva do lote vencido para o ativo Diclorvós-DDVP [Figura 1]

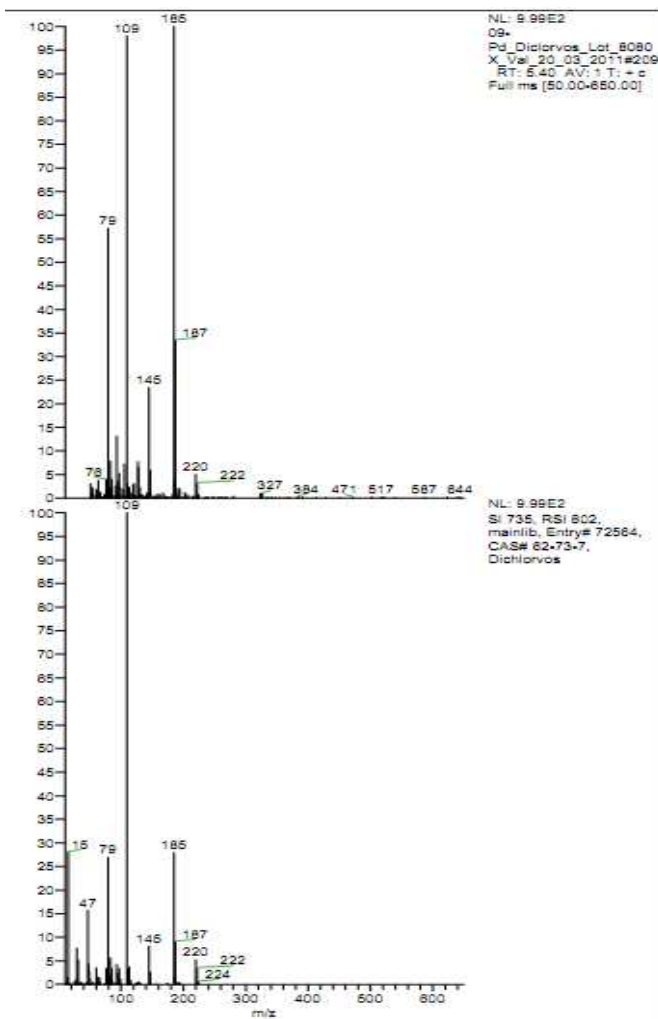


Fig 1. Espectro de identificação positiva do ativo pelo software

Neste caso, o DDVP de lote vencido pode ser considerado válido e utilizado sem prejuízo aos resultados analíticos, sendo que o valor de 96,33% deve ser contemplado para correção de pureza. A DG-SANCO preconiza que para a maioria dos padrões de puros de pesticidas a pureza seja maior que 90%, sendo que o resultado encontrado foi de 96,33%, devendo a mesma ser contemplada nos ensaios analíticos.

3.1. Determinação dos intervalos de reteste da calibração

O laboratório deve estabelecer procedimentos para reteste do material em intervalos regulares e assegurar que as condições ambientais não afetam sua integridade, o principal objetivo é reduzir a probabilidade do uso de atributos fora de tolerância a um nível aceitável.

O conteúdo do procedimento é baseado no Guia ILAC-G24, 2007 do ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) em associação com a OIML (International Organization of Legal Metrology) [7], servindo como procedimento internacional para harmonização dos métodos para alteração dos intervalos de calibração. O Guia ILAC-G24 também é citado na norma ABNT NBR ISO 10012:2004 [8], item 7.1.2, preconizado como referência

para os métodos de intervalo de comprovação metrológica [9][10]. Embora as referências sejam originalmente concebidas para alteração de intervalos de calibração de equipamentos e instrumentos, a metodologia foi adaptada para as substâncias químicas de referência, uma vez que o princípio estatístico é análogo.

3.2. Escolha inicial dos intervalos de reteste da calibração

A decisão para escolha inicial dos intervalos de reteste da calibração é baseada através de recomendações do fabricante, abrangência e severidade de uso, influência de fatores ambientais, incerteza de medição requerida, erros máximos admissíveis através de recomendações de autoridades legais e influência do mensurando. Após a escolha do intervalo inicial de calibração, o mesmo somente deverá ser avaliado quanto ao seu ajuste após a segunda calibração.

3.3. Guarda de registros de calibração

Todos os registros pertinentes a calibração de instrumentos devem ser mantidos com a finalidade de se obter histórico entre as calibrações.

3.4. Metodologia para alteração dos intervalos de reteste da calibração

A literatura internacional [7] preconiza 4 métodos principais para ajuste dos intervalos de calibração, recebendo as seguintes denominações: MT1, MT2, MT3 e MT4.

Como proposta neste caso, foi adotado o conceito preconizado no “Método 1”, devendo ser adotado após expirar o prazo de validade do material a ser revalidado.

3.4.1. Método 1 (MT1) – Ajuste Automático

Método MT1. O método propõe o ajuste do intervalo atual em função do resultado do estado de conformidade da substância, sendo que o intervalo pode ser estendido em 10% caso os desvios estejam dentro da tolerância. De acordo com pesquisas publicadas [11], o método apresenta confiabilidade estatística de 95%.

A tabela [1] estabelece as regras de ação para alteração do intervalo de reteste.

Situação do Material	Ação
Desvio ≤ Tolerância	Estender o intervalo de reteste da calibração em 10%

Tabela 1 – Regras para alteração do intervalo de reteste

3.5. Critérios para ampliação dos intervalos de calibração

Quando o método indicar a possibilidade de ampliação do intervalo de calibração, o mesmo pode ser ampliado por um período de até 5 anos a partir do intervalo inicial, prazo

máximo esse em que o intervalo entre as calibrações deverá manter-se constante em função da análise metrológica.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o padrão de Diclorvós-DDVP analisado mantém suas características de pureza satisfatórias, mesmo após a data de validade recomendada pelo fabricante; evidenciando que o procedimento para aumentar o prazo de validade das substâncias químicas de pesticidas, adotado pela Comunidade Europeia e Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) está tecnicamente embasado.

Cabe salientar que o procedimento é aplicável somente para substâncias químicas de pesticidas, não abrangendo ativos pertencentes a outros grupos químicos, sendo que a extensão da técnica para outras substâncias deve ser criteriosamente avaliada. O INMETRO, *a priori*, não orienta a ampliação do prazo de validade caso os padrões sejam considerados materiais de referência certificados, embora sua disponibilidade seja baixa.

A medida para ampliar os prazos de validade não somente visa à redução de custos aos laboratórios, mas também remete a uma preocupação crescente na diminuição de resíduos gerados nos ensaios analíticos. Dessa forma, uma vez que as soluções podem ter seu prazo de validade aumentado, há redução do descarte de rejeito e do desperdício de material, protegendo desta forma o meio ambiente.

6. REFERÊNCIAS

[1] BRASIL. Lei nº. 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 de julho de 1989.

[2] International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM). Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 2) - JCGM 200:2008.

[3] INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Nota Técnica em relação aos materiais de referência. Dimci/Dquim 001/2009. Duque de Caxias-RJ. 13 de março de 2009.

[4] European Union – DG-SANCO 10684/2009 - Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed, 2010. Disponível no site: <http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/aqcguidance.pdf>. Acesso em: 25 de abril de 2011;

[5] ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Guia para o controle da qualidade para a análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos para os Laboratórios Integrantes do PARA, 2007. Disponível no site: www.anvisa.gov.br/reblas/para/controle_qualidade.pdf. Acesso em: 25 de abril de 2011.

[6] Codex Alimentarius. Analysis of Pesticide Residues: Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide Residue Analysis. CAC/GL 40-1993. v.2A, 1993. Disponível no site: http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.do?lang=en. Acesso em 07 de julho de 2011.

[7] International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC). ILAC- G24:2007/OIML D 10:2007 Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments. In: Guidance Series.

[8] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Norma NBR ISO 10012-1: Requisitos de garantia da qualidade para equipamento de medição. Parte 1: Sistema de comprovação metrológica para equipamento de medição. 1993, Rio de Janeiro, 14p.

[9] Saraiva, C. P. Otimização da Periodicidade da calibração. In: VI Seminário Rio-Metrologia. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. 2008.

[10] Ferreira, H.L. Periodicidade de calibração de equipamentos e padrões. Análise Crítica de Certificados de Calibração In: Encontro de Laboratórios da Rede Metrológica RS.

[11] Jackson, D. and Castrup, H. “Reliability Analysis Methods for Calibration Intervals: Analysis of Type III Censored Data”, Proc. NCSL Workshop & Symposium, Denver, CO, July 1987.