

# Produção de Materiais de Referência Certificados para análises de resíduos em alimentos: soluções de calibração de agrotóxicos

## Production of Certified Reference Material for analysis of residues in food: pesticides calibration solutions

E C P Rego<sup>1</sup>, R V P Leal<sup>1</sup>, J L N Fernandes<sup>1</sup>, W Wollinger<sup>1</sup>, B C Garrido<sup>1</sup>, J M Rodrigues<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Análise Orgânica, Inmetro, Duque de Caxias, 25250-020, Brasil

<sup>2</sup> Divisão de Metrologia Química, Inmetro, Duque de Caxias, 25250-020, Brasil

ecrego@inmetro.gov.br

**Resumo.** A segurança alimentar é uma grande preocupação mundial e o monitoramento da contaminação de alimentos e rações por resíduos de agrotóxicos é implantando por diversos países, sendo um desafio para a metrologia química e garantia de qualidade. Para garantir a rastreabilidade metrológica nas análises de resíduos de agrotóxicos, devem ser usados Materiais de Referência Certificados (MRCs) de soluções de calibração, que nem sempre estão disponíveis. O uso de soluções certificadas de agrotóxicos traz confiabilidade e comparabilidade para os resultados analíticos. O Inmetro produziu gravimetricamente um lote de lambda-cialotrina em acetronitrila ( $1267 \pm 29 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $k=2$ ) e um lote de carbofurano em acetonitrila ( $1298 \pm 32 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $k=2$ ) e realizou estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade, disponibilizando os dois primeiros MRCs de agrotóxicos em solução produzidos no Brasil.

**Abstract.** Food safety is a major concern worldwide and the food and feed monitoring contamination by pesticide residues is implemented by several countries, being a challenge for chemical metrology and quality assurance. To ensure metrological traceability in the analysis of pesticide residues, Certified Reference Materials (CRMs) of calibration solutions must be used, which are not always available. The use of certified pesticide solutions brings reliability and comparability to the analytical results. Inmetro produced gravimetrically one batch of lambda-cyhalothrin in acetonitrile ( $1267 \pm 29 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $k=2$ ) and one batch of carbofuran in acetonitrile ( $1298 \pm 32 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $k=2$ ) and performed characterization, homogeneity and stability studies, making available the first two CRMs of pesticides in solution produced in Brazil.

### 1. Introdução

O agronegócio respondeu por mais de um quarto do PIB brasileiro em 2020, segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), tendo um crescimento de 24,3% [1]. O uso de agrotóxicos neste setor é alto, trazendo preocupação com a segurança alimentar em todo o mundo. Os resíduos de agrotóxicos, também chamados de pesticidas, são substâncias químicas com risco de toxicidade, que podem permanecer em alimentos para humanos ou animais após tratamento fitossanitário ocorrido tanto no período de cultivo como após a colheita.

Para garantir que os produtos agrícolas são seguros para o consumo, diversos países implantam programas de monitoramento e estabelecem Limites Máximos de Resíduos (LMR) de agrotóxicos ou afins. No Brasil, estes limites são estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). O valor do LMR depende da cultura agrícola e é expresso em miligramas do agrotóxico por quilograma do alimento (mg/kg). A Anvisa, em conjunto com órgãos estaduais e municipais de vigilância sanitária e laboratórios estaduais de saúde pública, coordena o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), um serviço para avaliar e promover a segurança dos alimentos em relação aos resíduos de agrotóxicos. Os últimos resultados do PARA são de 2017-2018 e somam quase cinco mil análises de 14 alimentos de origem vegetal. Nesse ciclo, 49 % das amostras não apresentaram resíduos de agrotóxicos. Das amostras restantes, 28 % apresentaram resíduos com concentrações iguais ou inferiores ao LMR e 23 % foram consideradas insatisfatórias, valor maior que os 19,7 % de resultados insatisfatórios encontrados no ciclo anterior (2013 a 2015). Esses dados demonstram a necessidade desse tipo de monitoramento feito pelo Sistema Nacional de Vigilância Sanitária [2, 3].

Para que os dados de resíduos de agrotóxicos em alimentos obtidos por diferentes laboratórios possam ser comparados entre si, as análises químicas devem ser feitas em conformidade com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 [4] que requer o uso de métodos validados e de Materiais de Referência Certificados (MRC). O MRC do agrotóxico puro ou em solução deve ser usado para fins de calibração, garantindo a rastreabilidade metrológica da medição ao Sistema Internacional (SI). Porém, atualmente a maioria dos MRCs para agrotóxicos precisa ser importada pelos laboratórios analíticos, o que aumenta o custo do ensaio e pode causar atrasos decorrentes da necessidade de licenças para importação de substâncias tóxicas. Para iniciar a disponibilização de MRC de soluções de calibração de agrotóxicos no Brasil, o Inmetro produziu dois lotes em colaboração com laboratórios externos, um de lambda-cialotrina e outro de carbofurano, ambos em acetonitrila.

A lambda-cialotrina é um piretróide sintético amplamente usado na agricultura para o controle de pestes, insetos e ervas daninhas [5]. O carbofurano é um dos pesticidas mais tóxicos dentre os carbamatos, usado para controlar insetos em uma ampla variedade de culturas agrícolas, incluindo batata, milho e soja, sendo um inseticida sistêmico, o que significa que a planta o absorve pelas raízes, e a partir daí a planta o distribui para os seus órgãos onde são atingidas as concentrações de inseticida [6].

O processo de certificação de um material de referência envolve a produção, a caracterização dos seus valores de propriedade, assim como estudos para avaliar a homogeneidade e a estabilidade desses valores, que são características chaves, uma vez que impactam na validade dos valores certificados e suas respectivas incertezas [7]. Os lotes de soluções de lambda-cialotrina e de carbofurano foram certificados seguindo os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17034 [7] e do ABNT NBR ISO Guia 35 [8], que incluiu o estudo de pureza dos padrões de agrotóxicos por Ressonância Magnética Nuclear quantitativa (RMNq) e o preparo gravimétrico dos lotes, garantindo a rastreabilidade metrológica, além de estudos de homogeneidade e de estabilidade de transporte e de armazenagem. A caracterização (atribuição do valor do MRC) foi estabelecida pelo preparo gravimétrico, com checagem analítica por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Reagentes e padrões

O padrão de Lambda-cialotrina, fabricante Riedel de Haen, teve sua pureza ( $99,18 \% \pm 0,60 \%$ ,  $k=2$ ) determinada no Inmetro através de Ressonância Magnética Nuclear quantitativa de Hidrogênio (RMNq de  $^1\text{H}$ ). O padrão de carbofurano, fabricante Annapol, também teve sua pureza ( $99,99 \% \pm 0,35 \%$ ,  $k=2$ ) determinada no Inmetro através RMNq de  $^1\text{H}$ . A acetonitrila grau HPLC usada foi obtida do fabricante Tedia.

## 2.2. Preparo Gravimétrico das soluções de agrotóxicos

Os padrões de lambda-cialotrina e de carbofurano foram pesados separadamente em balança analítica de resolução 0,01 mg (Mettler Toledo) com auxílio de barcas de alumínio. Em função da carga máxima da balança, o conteúdo de cada barca foi então vertido para balão volumétrico previamente pesado em balança analítica de resolução 1 mg (Mettler Toledo), sendo novamente pesada a barca vazia (após transferência). Foi adicionada acetonitrila em cada balão, sendo novamente pesada a massa da solução final. Cada balão foi homogeneizado por agitação.

## 2.3. Ampolagem dos lotes

Cada solução foi envasada em ampolas âmbar de 2 mL com auxílio de um dispensador de líquidos e posteriormente seladas em ampoladora da marca Bioscience, modelo Ampulmatic 10. Após cada envase foi testada a presença de possíveis vazamentos através do acondicionamento das ampolas em estufa à vácuo por 2 horas. O lote de lambda-cialotrina foi de 213 ampolas e o de carbofurano de 290 ampolas, cada um contendo aproximadamente 1,1 mL de solução.

## 2.4. Estudos de certificação

A caracterização e os estudos de homogeneidade e estabilidade foram baseados no guia ABNT NBR ISO Guia 35 [6]. Os valores da caracterização da lambda-cialotrina e do carbofurano foram determinados pelo preparo gravimétrico de cada lote de MRC e confirmado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD), utilizando calibração externa.

Para a lambda-cialotrina, tanto o estudo de estabilidade para o transporte quanto o estudo de homogeneidade foram realizados por cromatografia a gás com detecção por captura de elétrons (CG-DCE). A estabilidade para o transporte foi avaliada por 2 meses nas temperaturas de 4 e 50 °C. O estudo de estabilidade de armazenamento foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (CLAE-UV) na temperatura de -20 °C durante 7 meses.

Para o carbofurano, tanto o estudo de estabilidade para o transporte quanto o estudo de homogeneidade foram realizados por cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massas em série (CLAE-EM/EM). A estabilidade para o transporte foi avaliada por 2 meses nas temperaturas de 4 e 50 °C. O estudo de estabilidade de armazenamento foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD) na temperatura de -20 °C durante 182 dias.

# 3. Resultados e Discussão

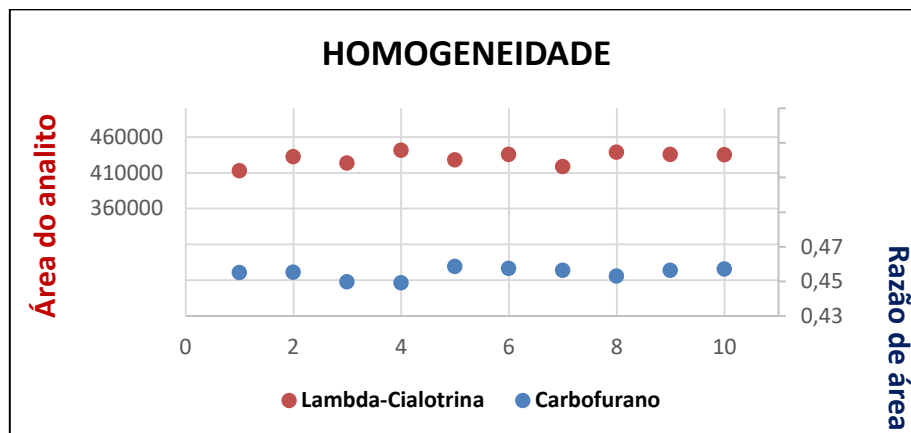
## 3.1. Estudo de Homogeneidade

Para avaliação do grau de heterogeneidade do lote de lambda-cialotrina em acetonitrila, 10 ampolas escolhidas aleatoriamente foram analisadas em condições de repetibilidade por CG-DCE no INCQS/FIOCRUZ. As amostras foram divididas em duplicata verdadeira e injetadas em duplicata obtendo, portanto, quatro resultados por ampola. A injeção cromatográfica das amostras foi feita de modo aleatório. Os resultados foram avaliados por modo relativo. Os valores de área da lambda-cialotrina foram utilizados para o cálculo da ANOVA. A intensidade do pico cromatográfico e sua área estão relacionadas diretamente à quantidade de lambda-cialotrina na solução, fornecendo uma medida direta para avaliação da homogeneidade.

Para avaliação do grau de heterogeneidade do lote de carbofurano em acetonitrila, 10 ampolas escolhidas aleatoriamente foram analisadas em condições de repetibilidade por CLAE-EM/EM no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED. As amostras foram divididas em duplicata verdadeira e realizada uma injeção cada, portanto, dois resultados por ampola. O estudo foi feito utilizando a razão de área entre o analito, carbofurano (transições  $m/z$  222 > 165 e  $m/z$  222 > 123), e o padrão interno, carbendazim (transições  $m/z$  192 > 160 e  $m/z$  192 > 132). Os valores da razão de área

foram utilizados para o cálculo da ANOVA. A intensidade do pico cromatográfico e sua área estão relacionadas diretamente à quantidade de carbofurano na solução, fornecendo uma medida direta para avaliação da homogeneidade.

A Figura 1 mostra os resultados do estudo de homogeneidade de ambos os lotes, onde o eixo x refere-se à distribuição das ampolas em ordem crescente de envase. Pode-se constatar que não há tendências ao longo do envase em ambos os lotes.



**Figura 1.** Resultados do estudo de homogeneidade das soluções de agrotóxicos

A primeira avaliação estatística para o lote de lambda-cialotrina foi para verificar se a repetibilidade foi suficiente, sendo calculado  $S_r$ , cujo valor foi 28949. Considerando uma incerteza-alvo de 21500 (correspondente a 5 % do valor médio de área cromatográfica), o valor de  $S_r$  dividido por  $\sqrt{2}$  (para 2 alíquotas por frasco) foi maior que a terça parte da incerteza-alvo. Dessa forma, considerou-se que o método não apresentou repetibilidade suficiente. Portanto, foi necessário o uso da Equação 1, com os resultados da ANOVA ( $MQ_{dentro} = 8,38 \times 10^8$ ,  $n_0 = 2$ , e  $GL_{MQ_{dentro}} = 10$ ). Para o lote de carbofurano, foi calculado o  $S_r$  de 0,0069 e considerando uma incerteza-alvo de 0,0227 (correspondente a 5 % do valor médio da razão de área cromatográfica), o valor de  $S_r$  dividido por  $\sqrt{2}$  (duas alíquotas por frasco) foi menor que a terça parte da incerteza-alvo, portanto a repetibilidade foi suficiente. Dessa forma, deveria ser considerado o valor de  $S_{bb}$  (Equação 2), porém com o resultado de  $MQ_{dentro}$  sendo maior que  $MQ_{entre}$ , não foi possível calcular esse valor, assim foi necessário o uso da Equação 1, para o cálculo do  $u'_{bb}$ .

$$u'_{bb} = \sqrt{MQ_{dentro}/n_0} * \sqrt[4]{2/GL_{MQ_{dentro}}} \quad \text{Eq.1}$$

$$S_{bb} = \sqrt{(MQ_{entre} - MQ_{dentro})/n_0} \quad \text{Eq.2}$$

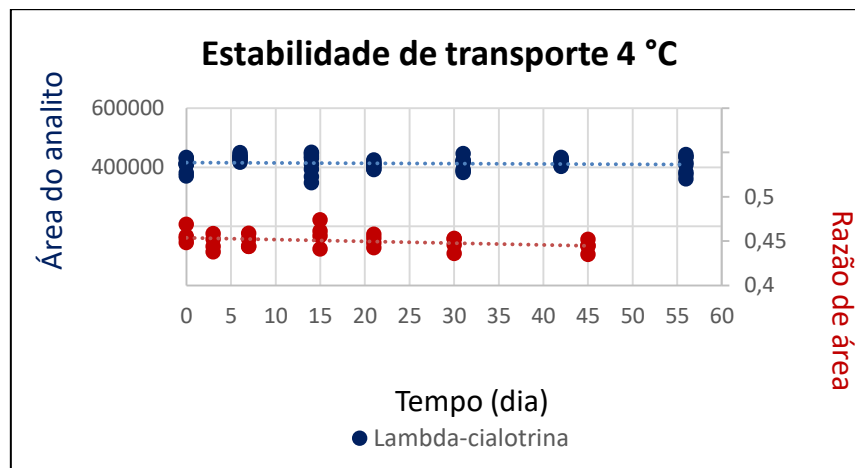
O resultado da incerteza atribuída a heterogeneidade entre frascos para a lambda-cialotrina foi de 13689 ( $u'_{bb}$ ), correspondente a 3,18 % do valor médio dos dados do estudo. O resultado da incerteza atribuída a heterogeneidade entre frascos para o carbofurano foi de 0,0033 ( $u'_{bb}$ ), correspondente a

0,72 % do valor médio dos dados do estudo. Por se tratarem de soluções inerentemente homogêneas, a variação intra-frasco não foi considerada para a incerteza de cada valor certificado.

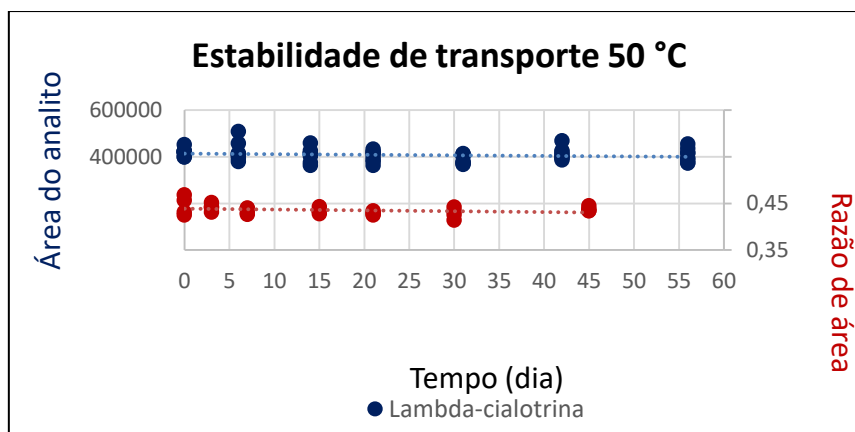
### 3.2. Estudo de Estabilidade

Para simulação do transporte do MRC, as temperaturas avaliadas no estudo de estabilidade de transporte foram 4 °C e 50 °C por 60 dias, em modelo isócrono, sendo a temperatura de referência de -20 °C. As amostras de lambda-cialotrina foram analisadas em condições de repetibilidade em método de CG-DCE pelo INCQS/FIOCRUZ e as ampolas de carbofurano em método de CLAE-EM/EM pelo Laboratório de Resíduos de Pesticidas - SQ / Fundação Ezequiel Dias - IOM. Os valores de área foram utilizados para o cálculo da regressão linear para a lambda-cialotrina. Os valores de razão de área foram utilizados para o cálculo da regressão linear para o carbofurano, usando o carbendazim como padrão interno.

As Figuras 2 e 3 mostram os resultados do estudo de estabilidade de transporte para a lambda-cialotrina e o carbofurano a 4°C e 50 °C. Em ambos os casos, as inclinações não foram estatisticamente consideradas diferente de zero, ou seja, os materiais podem ser considerados estáveis e o transporte dos mesmos pode ser considerado seguro em temperatura ambiente não ultrapassando 50 °C por até 60 dias para a lambda-cialotrina e até 50 °C por até 45 dias para o carbofurano.

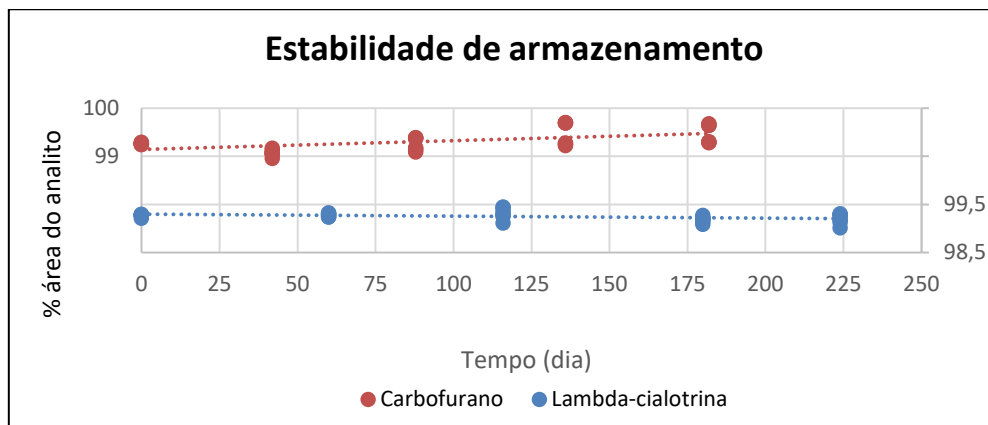


**Figura 2.** Resultados do estudo de estabilidade de transporte a 4°C das soluções de agrotóxicos



**Figura 3.** Resultados do estudo de estabilidade de transporte a 50°C das soluções de agrotóxicos

Para avaliação da estabilidade do material de lambda-cialotrina em condições de armazenamento foi realizado o estudo na temperatura de armazenamento de -20 °C, pelo método clássico, em condições de reprodutibilidade por 7 meses, sendo os ensaios realizados pela técnica de CLAE-UV no Laboratório Federal de Defesa Agropecuária de MG (LFDA-MG). Em cada tempo de estudo, dois frascos foram analisados em quatro replicatas cada. Os resultados foram avaliados por normalização de áreas a 201 nm, sendo expresso o percentual da área do pico correspondente à lambda-cialotrina. Para avaliação da estabilidade do material de carbofurano em condições de armazenamento foi realizado o estudo na temperatura de armazenamento de -20 °C, pelo método clássico, por 182 dias, sendo os ensaios realizados pela técnica de CLAE-DAD no Serviço de Resíduos e Contaminantes / LACEN-PR. Em cada tempo de estudo, dois frascos foram analisados em duplicata de injeção. Os resultados foram avaliados por meio de normalização de área, obtidas usando comprimento de onda de 202 nm. Tanto a lambda-cialotrina como o carbofurano possuem um grupo aromático que absorve radiação ultravioleta, sua degradação deverá produzir picos de produtos de degradação que também serão detectados e poderá diminuir as áreas do composto principal, o que torna esse método apropriado para avaliação da estabilidade. Na Figura 4, estão os resultados do estudo de estabilidade de armazenamento de ambos os lotes. A contribuição da incerteza padrão da instabilidade foi incluída na incerteza dos MRCs, considerando a extrapolação da inclinação.



**Figura 4.** Resultados do estudo de estabilidade de armazenamento das soluções de agrotóxicos

### 3.3. Caracterização

Para obtenção do valor gravimétrico de cada MRC foi utilizada a Equação 3, obtendo assim a fração mássica,  $w$  ( $\mu\text{g/g}$ ), de lambda-cialotrina em acetonitrila e de carbofurano em acetonitrila, bem como a incerteza associada ao preparo gravimétrico.

$$w = \frac{((m_{\text{Frasco1+soluto}} - m_{\text{Frasco1}}) - (m_{\text{Frasco1 após esvaziar}} - m_{\text{Frasco1}})) * EV_{\text{Soluto}} * Bu_{\text{Soluto}} * P * 10^6}{(((m_{\text{Frasco1+soluto}} - m_{\text{Frasco1}}) - (m_{\text{Frasco1 após esvaziar}} - m_{\text{Frasco1}})) * EV_{\text{Soluto}} * Bu_{\text{Soluto}}) + ((m_{\text{Frasco2+solvente}} - m_{\text{Frasco2}}) * EV_{\text{Solvente}} * Bu_{\text{Solvente}})}$$

(Eq.3)

Onde:

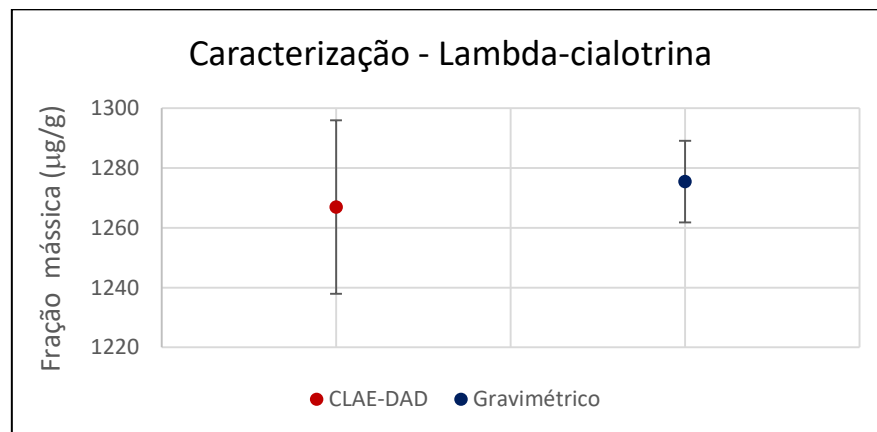
$m$  = massa

$EV$  = Fator de evaporação

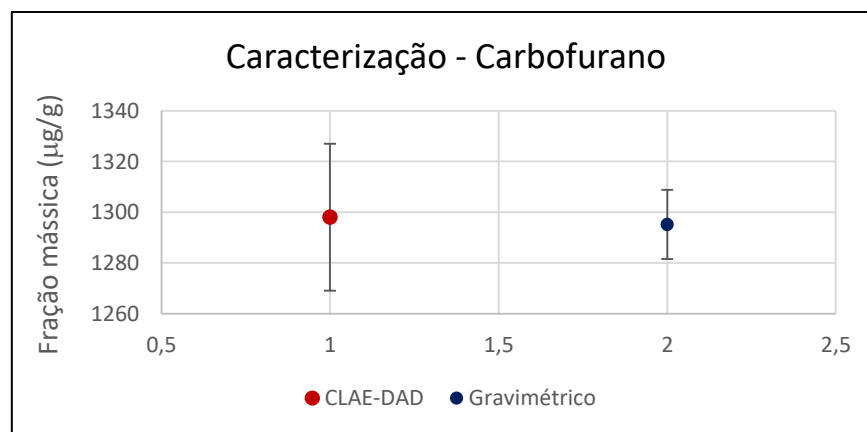
$Bu$  = Empuxo

$P$  = Pureza do soluto

Tanto para a lambda-cialotrina quanto para o carbofurano, o valor certificado foi definido como sendo a respectiva fração mássica na solução obtida através do preparo gravimétrico e correção pela pureza do agrotóxico determinada por RMNq. O valor gravimétrico foi checado por CLAE-DAD (valor analítico). Para verificar a equivalência entre os valores obtidos foi construído um gráfico contendo o valor gravimétrico e analítico, junto com suas respectivas incertezas, Figuras 5 e 6, onde se pode observar a proximidade dos valores de fração mássica bem como a sobreposição dos valores de incerteza.



**Figura 5.** Comparação do valor gravimétrico e do valor analítico da solução de lambda-cialotrina



**Figura 5.** Comparação do valor gravimétrico e do valor analítico da solução de carbofurano

### 3.4. Valores certificados dos MRCs

Os valores certificados com suas incertezas expandidas (U) para um nível de confiança de aproximadamente 95 % ( $k = 2$ ) [9] estão discriminados na Tabela 1. Para determinar a incerteza expandida dos valores certificados de fração em massa foram avaliadas as contribuições da incerteza-padrão dos estudos de caracterização, homogeneidade e estabilidade de armazenamento [6]. Para o valor de concentração, além dessas fontes foi contemplada a incerteza da determinação da massa específica do material, que foi  $0,782358 \pm 0,000035$  (g/mL),  $k=2$  para o MRC de lambda-cialotrina em acetronitrila, e de  $0,78248 \pm 0,00008$  (g/mL),  $k=2$ , para o MRC de carbofurano em acetronitrila.



**Tabela 1.** Valores de propriedade e incertezas expandidas dos MRCs de agrotóxicos em solução

	Fração mássica ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
Lambda-cialotrina	$1267 \pm 29$	$991 \pm 23$
Carbofurano	$1298 \pm 32$	$1016 \pm 25$

#### 4. Conclusões

Foram produzidos e disponibilizados dois lotes de Materiais de Referência Certificados de agrotóxicos em solução para serem usados como solução de calibração em métodos de análise de resíduos em alimentos. Os lotes de MRC de lambda-cialotrina em acetronitrila ( $1267 \pm 29 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $k=2$ ) e de carbofurano em acetronitrila ( $1298 \pm 32 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $k=2$ ) foram produzidos gravimetricamente e as purezas dos padrões sólidos de partida foram determinados por Ressonância Magnética Nuclear quantitativa de Hidrogênio, garantindo a rastreabilidade metrológica ao mol e kg, unidades do SI. Foram realizados estudos de caracterização (checagem analítica do valor gravimétrico), homogeneidade e estabilidade de transporte e de armazenamento, conforme requisitos da ABNT NBR ISO 17034. Os MRCs podem ser transportados a temperatura ambiente (máximo de  $50^\circ\text{C}$ ) por 60 dias para o MRC de lambda-cialotrina e 45 dias para o de carbofurano. A temperatura de armazenamento é de  $-20^\circ\text{C}$ . Estes MRCs podem ser adquiridos através do site do Inmetro (<http://inmetro.gov.br/metcientifica/mrc.asp>).

A certificação inicial desses dois MRCs demonstrou a viabilidade da colaboração do Inmetro com laboratórios vinculados ao Ministério da Saúde (MS) e ao MAPA para produção nacional de MRCs para agrotóxicos, disponibilizando os dois primeiros MRCs de agrotóxicos em solução produzidos no Brasil. Esses MRCs poderão ser utilizados tanto por laboratórios acreditados, de indústria e de autoridades sanitárias em análises de resíduos de agrotóxicos, visando garantir a segurança dos produtos alimentícios para os consumidores.

#### Referências

- [1] <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/03/11/agronegocio-cresce-243percent-em-2020-e-responde-por-mais-de-um-quarto-do-pib-do-brasil-diz-cna-1.ghtml> (acesso em 21/07/2023)
- [2] Relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA 2017-2018, disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3770json-file-1> (acesso em 21/07/2023)
- [3] Relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA 2013-2015, disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3778json-file-1> (acesso em 21/07/2023)
- [4] ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração.
- [5] ABNT NBR/ISO 17034:2017, Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência.
- [6] ABNT NBR ISO Guia 35:2020, Materiais de referência — Guia para caracterização e avaliação da homogeneidade e estabilidade.
- [7] Rao, R. N., Hankaraiah, B., Sunder, M. S., Separation and determination of diastereomers of  $\lambda$ -cialotrina by normal phase-liquid chromatography using a CN column. Analytical Sciences, vol. 20, 2004.
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbofuran> (acesso 21/07/2023).
- [9] Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM – Avaliação de dados de medição. Tradução da 1ª edição do GUM 2008 do BIPM. Duque de Caxias - RJ, 2012. Publicado pelo Inmetro.

#### Agradecimentos

MRC de lambda-cialotrina em acetronitrila: Ao Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS/Fiocruz) pelas análises da homogeneidade e da estabilidade de transporte e ao Laboratório Federal de Defesa Agropecuária (LFDA/MG) pelas análises da estabilidade de armazenamento.

MRC de carbofurano em acetronitrila: Ao Laboratório de Resíduos de Pesticidas da FUNED pelas análises da homogeneidade e da estabilidade de transporte e ao DVLSA - Serviço de Resíduos e Contaminantes / LACEN-PR pelas análises da estabilidade de armazenamento.