

LUNA IDÁLIA PINHEIRO

Método Cromatográfico para Determinação de Resíduo de Propargito em Alimentos

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do Título de Mestre.

CURITIBA
1988

Orientador: *Prof. Dr. Renato João Sossela de Freitas*

Ao meu filho, Pablo Andrez

Aos meus pais, Nair e Rubem

À memória de Valmir Luiz

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Tecnologia do Paraná pelo apoio inestimável para cumprimento do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química.

Ao Prof. Dr. Renato João Sossela de Freitas, pela paciente orientação e integral colaboração.

Aos colegas do Instituto de Tecnologia do Paraná, em especial a Maria da Graça Zanetti, pela sincera amizade e valiosa cooperação.

Aos colegas do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos da Universidade Federal do Paraná pelo constante estímulo e inestimável compreensão.

À Uniroyal do Brasil, na pessoa do Dr. Alexandre Demtchenko, pelo acesso a dados técnicos e permissão para publicação de resultados obtidos. .

Enfim, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Ácaros	1
1.2 Acaricidas	5
1.3 Resíduos de Pesticidas	7
1.4 Cromatografia com Gás Aplicada à Análise de Resíduos	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais	30
3.1.1 Propargito	30
3.1.2 Culturas	35
3.1.2.1 Maçã	35
3.1.2.2 Morango	35
3.1.2.3 Tomate	35
3.1.2.4 Algodão	36
3.1.3 Cromatógrafo a Gás	36
3.1.3.1 Gás de arraste e seus controles de fluxo	36
3.1.3.2 Sistema de Injeção	37
3.1.3.3 Coluna Cromatográfica	38
3.1.3.3.1 Suporte Sólido	38
3.1.3.3.2 Características físicas da coluna ...	39
3.1.3.4 Sistema de detecção	42
3.1.3.5 Sistema de aquisição e tratamento de dados	44
3.2 Métodos	45
3.2.1 Preparação das amostras	45
3.2.2 Preparação de lâ de vidro	46
3.2.2.1 Reagentes	46

3.2.2.2	Equipamento	46
3.2.2.3	Procedimento	46
3.2.3	Ativação do Florisil	46
3.2.3.1	Equipamento	46
3.2.3.2	Procedimento	46
3.2.4	Preparação das colunas cromatográficas.	46
3.2.4.1	Reagentes	46
3.2.4.2	Equipamento	47
3.2.4.3	Procedimento	47
3.2.5	Método de análise residual do Propargi- to	48
3.2.5.1	Reagentes	48
3.2.5.2	Equipamento	48
3.2.5.3	Princípio do método	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1	Escolha das colunas cromatográficas	50
4.2	Substituição de benzeno por tolueno	51
4.3	Proporção e volume do solvente de eluição - A- mostras Aquosas	58
4.4	Tempo de Extração	60
4.5	Comparação entre os métodos de extração por ma ceração e extração superficial	65
4.6	Método Analítico Otimizado	67
4.6.1	Procedimento para amostras aquosas	67
4.6.1.1	Preparação da coluna de limpe za	67
4.6.2	Procedimento para amostras oleosas	68
4.6.2.1	Preparação da coluna de limpe za	68
4.7	Aplicação do Método	69
4.7.1	Amostras Aquosas	69
4.7.1.1	Maçã	69
4.7.1.2	Morango.....	81
4.7.1.3	Tomate	90
4.7.2	Amostras oleosas	96
4.8	Degradação do Propargito	101

	Página
5 CONCLUSÕES	103
APÊNDICE	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Insetos predadores de ácaros	2
Figura 2 - Principais ácaros fitófagos	4
Figura 3 - Venda de pesticidas no Brasil	12
Figura 4 - Consumo de pesticidas no Paraná	13
Figura 5 - Cromatograma nº 01 - Resíduo de propargito em tomate (amostra tratada com Omite 30 W a 200g/100 l)	26
Figura 6 - Cromatograma nº 02 - Resíduo de propargito em tomate (amostra tratada com Omite 57 E a 112,5g/100 l)	27
Figura 7 - Esquema de um cromatógrafo a gás	37
Figura 8 - Microsseringa e injetor	37
Figura 9 - Estrutura química superficial de terras dia- tomáceas	39
Figura 10 - Esquema de um detector fotométrico de chama..	42
Figura 11 - Faixa de linearidade do enxofre em detector fotométrico de chama	44
Figura 12 - Cromatograma nº 03 - Padrão de propargito de- tectado na coluna 01	52
Figura 13 - Cromatograma nº 04 - Padrão de propargito de- tectado na coluna 02	53
Figura 14 - Cromatograma nº 05 - Padrão de propargito de- tectado na coluna 03	54
Figura 15 - Cromatograma nº 06 - Padrão de propargito de- tectado na coluna 04	55

Figura 16 - Cromatograma nº 07 - Padrão de propargito detectado na coluna 05	56
Figura 17 - Cromatograma nº 08 - Propargito eluído com 140 ml de acetona a 3,5% em hexano	61
Figura 18 - Cromatograma nº 09 - Propargito eluído com 140 ml de acetona a 4,0% em hexano	62
Figura 19 - Cromatograma nº 10 - Propargito eluído com 140 ml de acetona a 4,5% em hexano	63
Figura 20 - Recuperação média e tempo de extração	65
Figura 21 - Cromatograma nº 11 - Amostra testemunha (maçã)	71
Figura 22 - Cromatograma nº 12 - Amostra testemunha contaminada com 1 ppm de padrão de propargito (maçã)	72
Figura 23 - Cromatograma nº 13 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 30 dias	73
Figura 24 - Cromatograma nº 14 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 30 dias	74
Figura 25 - Cromatograma nº 15 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 21 dias	75
Figura 26 - Cromatograma nº 16 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 21 dias	76
Figura 27 - Cromatograma nº 17 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 15 dias	77
Figura 28 - Cromatograma nº 18 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 15 dias	78
Figura 29 - Cromatograma nº 19 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 7 dias	79

Figura 30 - Cromatograma nº 20 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 7 dias	80
Figura 31 - Cromatograma nº 21 - Amostra testemunha (morango)	82
Figura 32 - Cromatograma nº 22 - Amostra testemunha contaminada com 1 ppm de padrão de propargito (morango)	83
Figura 33 - Cromatograma nº 23 - Amostra de morango tratada com 0,288 g/kg de propargito, período de carência 2 dias	84
Figura 34 - Cromatograma nº 24 - Amostra de morango tratada com 0,288 g/kg de propargito, período de carência 3 dias	85
Figura 35 - Cromatograma nº 25 - Amostras de morango tratada com 0,288 g/kg de propargito, período de carência 4 dias	86
Figura 36 - Cromatograma nº 26 - Amostra de morango tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 2 dias	87
Figura 37 - Cromatograma nº 27 - Amostra de morango tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 3 dias	88
Figura 38 - Cromatograma nº 28 - Amostra de morango tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 4 dias	89
Figura 39 - Cromatogramas nºs 29 e 30 - Amostra testemunha e testemunha contaminada com 1 ppm de padrão de propargito (tomate)	92
Figura 40 - Cromatograma nº 31 - Amostra de tomate tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 2 dias	93
Cromatograma nº 32 - Amostra de tomate tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 3 dias	93

Figura 41 - Cromatograma nº 33 - Amostra de tomate tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 4 dias	94
Cromatograma nº 34 - Amostra de tomate tratada com 1,152 g/kg de propargito, período de carência 2 dias	94
Figura 42 - Cromatograma nº 35 - Amostra de tomate tratada com 1,152 g/kg de propargito, período de carência 3 dias	95
Cromatograma nº 36 - Amostra de tomate tratada com 1,152 g/kg de propargito, período de carência 4 dias	95
Figura 43 - Cromatogramas nºs 37 e 38 - Amostra testemunha e testemunha contaminada com 0,1 ppm de padrão de propargito (algodão)	97
Figura 44 - Cromatograma nº 39 - Amostra de algodão tratada com 0,72 g/l de propargito	98
Cromatograma nº 40 - Amostra de algodão tratada com 1,08 g/l de propargito	98
Figura 45 - Cromatograma nº 41 - Amostra de algodão tratada com 1,44 g/l de propargito	99
Cromatograma nº 42 - Amostra de algodão tratada com 1,80 g/l de propargito	99
Figura 46 - Cromatograma nº 43 - Amostra de algodão tratada com 2,16 g/l de propargito.....	100

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Limites de tolerância e intervalo de segurança do propargito	8
Tabela 2 - Consumo de pesticidas no Brasil.....	11
Tabela 3 - Tolerâncias de resíduos de propargito em alguns países	15
Tabela 4 - Intervalo de segurança do propargito para várias culturas	16
Tabela 5 - Ácaros controlados pelo propargito	17
Tabela 6 - Predadores não controlados pelo propargito...	18
Tabela 7 - Valores recuperados de propargito	21
Tabela 8 - Colunas cromatográficas e condições usadas na determinação do propargito	22
Tabela 9 - Valores recuperados de propargito	23
Tabela 10 - Resultado obtido na análise de amostras de tomate	24
Tabela 11 - Fases estacionárias, temperatura de operação e polaridade relativa	40
Tabela 12 - Características do detector fotométrico de chama	43

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1 - Colunas cromatográficas e condições usadas para a determinação do propargito	50
Quadro 2 - Recuperações obtidas em tomate com substituição de benzeno por tolueno	57
Quadro 3 - Recuperações obtidas em algodão com substituição de benzeno por tolueno	57
Quadro 4 - Mudança de polaridade do solvente de eluição do propargito	59
Quadro 5 - Volume de eluição do propargito da coluna de limpeza	60
Quadro 6 - Tempo de extração para amostras de maçã	64
Quadro 7 - Tempo de extração para amostras de algodão ...	64
Quadro 8 - Comparação entre os dois tipos de extração ...	66
Quadro 9 - Resultados das análises de propargito em maçã obtidos pelo método otimizado	70
Quadro 10- Resultados das análises de propargito em morango obtidos pelo método otimizado	81
Quadro 11- Resultados das análises de propargito em tomate obtidos pelo método otimizado	91
Quadro 12- Resultados das análises de propargito em algodão obtidos pelo método otimizado	101
Quadro 13- Decomposição do propargito em maçã	101
Quadro 14- Decomposição do propargito em morango	102
Quadro 15- Decomposição do propargito em tomate	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANDEF	- Associação Nacional de Defensivos Agrícolas
atm	- Atmosfera (pressão)
BR	- Brasil
C	- Carbono
°C	- Grau Celcius (temperatura)
C.A.	- Chemical Abstracts
CEE	- Comunidade Econômica Européia
CL ₅₀	- Concentração requerida para matar 50% dos animais em teste
cm	- Centímetro
Codex	- Código
col.	- Coluna
cps	- centi poise (viscosidade)
DDD	- Dicloro difenil dicloroetano
DDT	- Dicloro difenil tricloroetano
det.	- Detector
DL ₅₀	- Dose requerida para matar 50% dos animais em teste
E	- Emulsão
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	- Environmental Protection Agency
FAO	- Food and Agricultural Organization
ft	- Foot (pé-comprimento)
g	- Grama
gal	- Galão
G.P.	- Grau Pesticida
H	- Hidrogênio
i.a.	- Ingrediente ativo
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
kg	- Quilograma
l	- Litro

m	- Metro
máx.	- Máximo
µg	- Micrograma
µl	- Microlitro
mg	- Miligrama
ml	- Mililitro
min	- Minuto
min.	- Mínimo
mm	- Milímetro
n	- Número de pratos teóricos
N	- Nitrogênio
ng	- Nanograma
nm	- Nanômetro
p	- Peso
P.M.	- Pó molhável
ppm	- Parte por milhão
ppt	- Parte por trilhão
%	- Porcentagem
rpm	- Rotações por minuto
S	- Enxofre
SEAB	- Secretaria da Agricultura e do Abastecimento
t	- Tonelada
temper.	- Temperatura
Tc	- Temperatura da coluna
Td	- Temperatura do detector
Tv	- Temperatura do vaporizador
UNESP	- Universidade Estadual Paulista
U.S.A.	- Estados Unidos da América
v	- Volume
vap.	- Vaporizador
WHO	- World Health Organization

1 INTRODUÇÃO

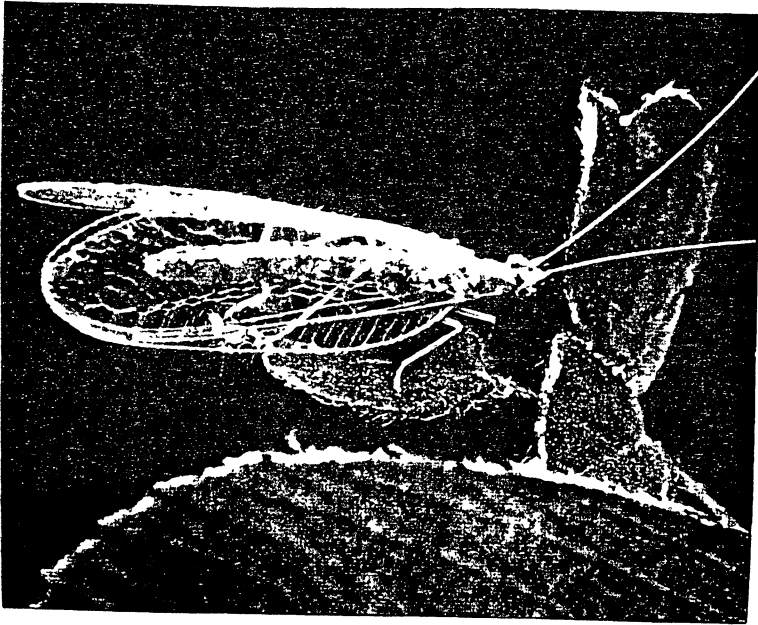
1.1 ÁCAROS

O ataque de ácaros nas culturas agrícolas tem se apresentado como um grande fator de perdas na produção de frutas, forragens, grãos, etc.

Uma infestação de ácaros não controlada pode causar a destruição total da lavoura com espantosa velocidade. Populações de 1400 organismos podem facilmente ser observados em uma simples folha ⁽⁴⁹⁾. Por isso, é necessário efetuar-se um controle eficiente dos ácaros, o qual pode ser praticado de duas maneiras: biologicamente, através de insetos predadores de ácaros (Figura 1), ou quimicamente, pelo uso de um acaricida químico adequado.

Os ácaros são, em sua maioria, animais muito pequenos e estão quase no limite da visão humana. Eles já eram conhecidos pelo homem, historicamente, desde tempos remotos. Os gregos já conheciam sua existência. As próprias palavras "acarus" e "acari" são termos latinos derivados do grego "αχαρι" ⁽¹⁶⁾. Contudo, a acarologia, como um ramo científico dentro da zoologia ^(4,13), é realmente recente. Pode-se dizer que seus fundamentos como ciência apareceram neste século, paralelamente aos trabalhos de revisão geral de diferentes espécies quanto ao ponto de vista taxionômico ⁽²⁾. A aparição dos primeiros livros que tratam de ordenar e apresentar o conhecimento sob uma visão de grupo e em forma sintetizada deu-se por volta de 1930.

Em décadas recentes, mais precisamente a partir dos anos 50, se tem dado uma maior importância aos ácaros ^(2,13,16) ao estudar-se melhor seu papel, primeiramente, como animais transmissores de enfermidades e causadores de problemas sanitários no homem e em animais domésticos e, secundariamente, como pragas a-



A



B



C



D

FIGURA 1 - Insetos predadores de ácaros.

A - Chrysopids

B - Stethorus

C - Thysanoptera

D - Anthocorid

FONTE: Uniroyal Inc. (49).

grícolas de grande importância.

No caso de culturas agrícolas, seu significado como praga tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido ao desenvolvimento da tecnologia de produção agrícola, a qual, entre outros fatores, conta com a utilização cada vez mais acentuada de produtos químicos, inseticidas, fungicidas e herbicidas orgânicos, muitos delas com pouco ou nenhum poder acaricida, que podem facilitar de forma indireta o desenvolvimento de grandes populações de ácaros fitófagos (Figura 2) levando-os, dessa forma, a converterem-se em fatores de limitação da produção econômica de produtos agrícolas.

Por sua natureza animal, os ácaros possuem uma grande capacidade de adaptação, que lhes permite viver nos "habitats" os mais variados: desde condições polares até as mais tropicais do planeta, nos desertos, assim como na água dos rios e lagos, nas profundezas marinhas e nas fontes termais.

Como ectoparasitos⁽¹⁴⁾ de animais vertebrados, são muito frequentes nas plumas das aves, na pelagem dos mamíferos, sobre os répteis e, comumente, encontram-se associados com insetos. Porém, não somente como ectoparasitos, também é possível vê-los como endoparasitos^(14,16), vivendo nas vias respiratórias, sob a pele e até mesmo em órgãos internos de diferentes animais.

Nas plantas, são capazes de viver em toda a extensão das partes aéreas, onde podem atacar a superfície das folhas e talos, vivendo dos tecidos jovens e danificando-os irremediavelmente. Também podem viver das partes subterrâneas e de produtos armazenados.

De outra forma, por serem animais de vida livre, são muito abundantes em meios ricos em matéria orgânica, como o solo e ambientes úmidos^(2,16).

Apesar da sua grande abundância e enorme distribuição, os ácaros são pouco conhecidos pelo homem devido ao seu pequeno tamanho. Para estudá-los é necessário recorrer a técnicas usadas em entomologia e zoologia, além daquelas especialmente desenvolvidas para serem aplicadas aos ácaros. Isto é uma consequência do seu tamanho, pois são, na maioria, muito pequenos para serem manipulados como insetos, porém, muito grandes para serem

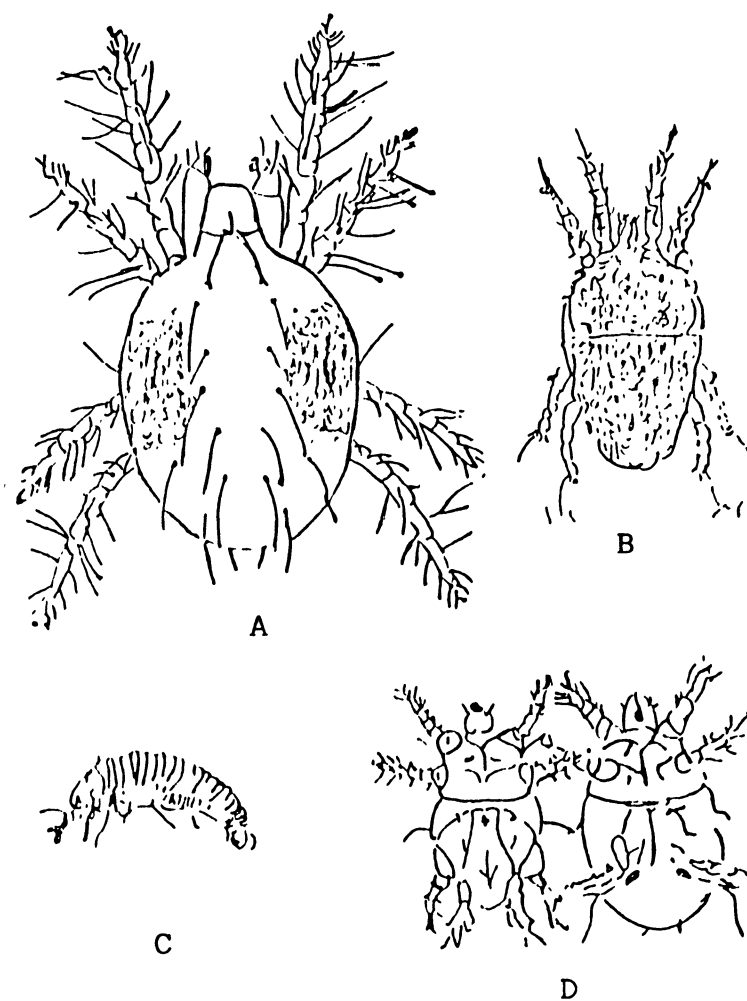


FIGURA 2 - Principais ácaros fitófagos.

A - Ácaro rajado, tetraniquídeo.

B - Ácaro da leprose dos citros ou ácaro plano, tenvipalpídeo.

C - Ácaro da falsa ferrugem dos citros, eriofiídeo.

D - Ácaro branco ou tropical, tarsonemídeo; à esquerda, macho e à direita, fêmea, em vista ventral.

FONTE: BARROS⁽⁴⁾

manipulados como insetos, porém, muito grandes para serem tratados como protozoários.

Para sua observação ao vivo ou devidamente preservados utilizam-se desde lentes de mão de 10 a 20 aumentos até microscópios de alto poder de aumento. Para observar algumas das suas estruturas é necessário usar, frequentemente, 1.000 ou mais aumentos.

Os ácaros compreendem um grande número de artrópodos, incluídos na ordem "acari", da classe "arachnida". Distinguem-se facilmente dos insetos por apresentarem, de uma maneira geral, quatro pares de patas no estado adulto.

Como grupo, mostram variações consideráveis nas estruturas internas e externa, "habitats" e modos de vida. Além do seu reduzido porte, sua principal característica é a redução da segmentação, característica dos artrópodos.

Assim, no inseto, o corpo permite reconhecer três regiões principais: uma cabeça, formada pela fusão de seis segmentos, nos quais estão inseridas as elaboradas peças bucais; o tórax trissegmentado, que leva asas e patas como apêndices; e um abdomen, em que a segmentação é nitidamente visível. No ácaro, no entanto, os limites entre cabeça, tórax e abdomen não podem ser estabelecidos. Essa perda da segmentação levou vários autores a considerar os ácaros como artrópodos altamente especializados e membros de um grupo que se afastou muito cedo da linha principal de evolução do "filo arthropoda" (16, 22, 23).

1.2 ACARICIDAS

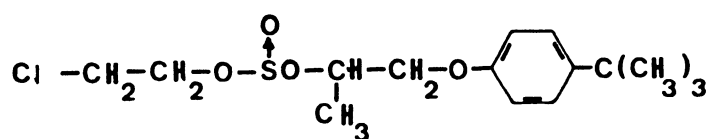
Acaricidas são os produtos tóxicos usados contra áca-ros. Para que as substâncias sejam consideradas acaricidas necesitam ter várias propriedades, semelhantes às exigidas para os inseticidas (30)

Não se costuma classificar os acaricidas por serem poucas as substâncias específicas contra ácaros e também pelo fato de sua descoberta e o seu estado não ter o mesmo ritmo de desen-volvimento dos inseticidas.

A classificação estabelecida por MARICONI (30) é a que

parece mais apropriada atualmente, além de ser a primeira estabelecida no Brasil. Essa classificação divide os acaricidas em dois grandes grupos: o dos acaricidas propriamente ditos, que tanto podem ser compostos clorados como não clorados e que são empregados especificamente contra ácaro; e o dos inseticidas - acaricidas, que se subdividem em óleos minerais, clorados, cloro-fosforados e fosforados. Nesse segundo grupo, encontram-se substâncias químicas com ação letal tanto para insetos como para ácaros.

Omite, nome comercial do ingrediente ativo propargito, estudado neste trabalho, pertence ao primeiro grupo dos acaricidas propriamente ditos. Derivado do tipo sulfito⁽³⁾, sendo o terceiro na evolução desse tipo de acaricidas específicos, precedido do Aramite, cujo uso remonta de 1950, quando gozou de grande popularidade e alcançou extenso uso. No entanto, apesar de apresentar baixa toxicidade, a expansão do Aramite foi interrompida ao descobrirem-se nele certas propriedades cancerígenas, que não estão completamente definidas⁽³²⁾. Os Estados Unidos autorizaram seu emprego em aplicações muito restritas⁽³³⁾.

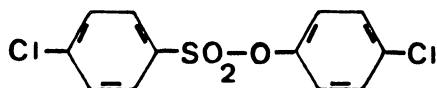


Aramite

A evolução natural dos acaricidas levou a uma segunda alternativa, o Smite, de constituição similar ao Aramite, que parece não apresentar os riscos cancerígenos desse último e que atua, principalmente, sobre ovos e larvas primárias, porém sem o efeito de profundidade do Aramite.

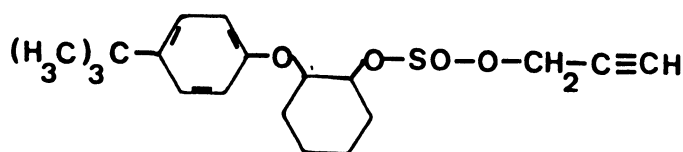
O Smite foi rebaixado devido ao aparecimento do Omite, produto de constituição parecida aos anteriores, porém não possuindo cloro em sua molécula. Sua ação se dirige, de modo principal, sobre larvas e apresenta efeito ovicida, destruindo as larvas recém-nascidas conforme emergem. Sua ação se estende não só a tetrânicos como a alguns eriofídios⁽³³⁾. Os ensaios to-

xicológicos parecem demonstrar ausência de ação cancerígena, além de toxicidade muito baixa.



Smito

O Omite é um acaricida de contacto não sistêmico^(3,51), que possui efeito sobre várias espécies de ácaros, tipo aracnídeo. Tem boa tolerância pelas plantas, não apresentando efeito sobre abelhas, apesar de ser muito potente contra ácaros predadores. É preparado a partir da reação do éter glicólico, obtido do 4-tert butilfenol e 1,2 epoxiciclohexano com cloreto de tionila, dando o clorosulfinado, o qual reage, finalmente, com o álcool propargílico⁽⁵¹⁾.



Omite

1.3 RESÍDUOS DE PESTICIDAS

Pesticidas é a denominação dada a substâncias químicas, naturais ou sintéticas, destinadas a matar, controlar ou combater, de algum modo, as pragas. As pragas, no sentido mais amplo, seriam tudo aquilo que ataca, lesa ou transmite enfermidade às plantas, aos animais e ao homem.

Os pesticidas podem, através de uma manipulação incorreta, por desconhecimento da própria substância ou por descuido na aplicação, aparecer nos produtos finais, prontos para o consumo, sob a forma de resíduos.

Consideram-se resíduos os teores de ingrediente ativo, remanescentes de tratamento, que ocorrem na cultura, numa ordem de grandeza de parte por milhão, parte por bilhão e parte por trilhão.

Cada ingrediente ativo admite uma quantidade de resíduo aceitável, denominada limite de tolerância. Os limites de tolerância são estabelecidos com base em estudos toxicológicos da substância, através de índices padronizados de "ingestão diária aceitável" (IDA) e "limites máximos de resíduos" (LMR). No caso do LMR ser maior que a IDA, o pesticida não pode ser utilizado.

Devido às pequenas quantidades a serem detectadas, pode-se prever as dificuldades analíticas a serem enfrentadas para o doseamento correto desses resíduos, além de estarem contidos em substratos vegetais ou animais bastante complexos, em termos de diversidade de substâncias orgânicas presentes e passíveis de serem extraídas junto com a substância em análise.

No Brasil, o órgão controlador dos níveis residuais é o Ministério da Saúde, que oficializa, através de publicação em Diário Oficial da União, os estudos efetuados sobre o produto. Esses estudos decorrem de uma cuidadosa aplicação em campo e minuciosa análise laboratorial.

A Tabela 1 mostra os parâmetros da legislação brasileira que limitam o resíduo do acaricida propargito.

TABELA 1. Limites de tolerância e intervalos de segurança do propargito.

CULTURA	LIMITES DE TOLERÂNCIAS PROVISÓRIAS (ppm)	INTERVALO SEGURANÇA (DIAS)
Algodão (semente)	0,1	30
Citros	5	7
Morango	7	4
Pêssego	7	7
Pimentão	7	7
Tomate	2	4

FONTE: Ministério da Saúde⁽²⁰⁾.

1.4. CROMATOGRAFIA COM GÁS APLICADA À ANÁLISE RESIDUAL

Inúmeras evidências experimentais têm sido acumuladas para ilustrar o grande potencial da cromatografia com gás, como um recurso para análise de resíduos de pesticidas.

Na realidade, a análise residual é uma análise de traços, pois envolve quantidades tão pequenas como um micrograma do composto em um grama de amostra (planta, animal, solo ou água). Em certos casos, chega-se a pesquisar uma parte do composto de um bilhão de partes do material a analisar.

O maior problema, portanto, consiste no isolamento de microamostras de pesticidas de macroquantidades de material. Os métodos utilizados envolvem muitas etapas que, via de regra, iniciam com uma extração com o solvente apropriado, passando por várias partições, culminando com a passagem da amostra por uma coluna de limpeza, onde acontece a eluição do pesticida purificado e finalizando com a concentração da amostra⁽⁵²⁾.

A cromatografia com gás é um dos métodos mais usados na leitura do pesticida remanescente no complexo processo de separação, capaz de detectar princípios ativos a nível de micro ou picogramas. A seletividade e a sensibilidade da técnica estão constantemente sendo aprimorada pela melhora na resolução dos componentes, com aperfeiçoamento do empacotamento das colunas e com o desenho de detectores mais sensíveis.

Cromatografia é definida por STRAIN⁽⁴³⁾, como um processo analítico no qual o escoamento de um fluido líquido ou gasoso promove a separação das substâncias por migração diferencial, que consiste na separação de componentes vaporizados, os quais estão distribuídos entre uma fase estacionária fixa e uma fase gasosa inerte móvel.

Na cromatografia gás-líquido, a fase estacionária é um líquido não volátil, distribuído em um suporte sólido.

As técnicas cromatográficas têm desenvolvido uma série de detectores para grupos específicos de substâncias. Dentre os mais usados estão: condutividade térmica, fotométrico de chama, ionização de chama, microcoulométrico e captura de elétrons⁽⁵²⁾.

O presente trabalho teve por objetivo a adaptação, oti

mização e aplicação de um método analítico para resíduo de propargito em amostras aquosas e oleosas de alimentos. O método proposto vem suprir as necessidades analíticas para resíduo de propargito, visto que o produto vem tendo seu uso largmente recomendado no Brasil; que tem aprovado tolerâncias provisórias para o produto, pois não dispõe de estudos de resíduos adequados para culturas próprias, adaptadas às condições climáticas brasileiras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil ocupa a posição de terceiro lugar no mundo em consumo de pesticidas, sendo superado somente pelo Estados Unidos, primeiro lugar, e Japão, segundo.

O consumo brasileiro de pesticidas passou de 27.728 t em 1970 para 50.224 t quatorze anos depois. Fenômeno diretamente ligado com a expansão do cultivo de cana-de-açúcar, soja e algodão. A Tabela 2 apresenta a evolução do consumo brasileiro de pesticidas no período de 1970/84.

TABELA 2. Consumo de pesticidas no Brasil.

ANO	PRODUÇÃO	IMPORTAÇÃO	EXPORTAÇÃO	CONSUMO APARENTE
PRODUTO TÉCNICO				
t				
1970	9.798	18.030	100	27.728
1971	10.823	26.535	700	36.658
1972	13.791	50.112	1.462	62.441
1973	18.648	45.410	1.900	62.158
1974	19.795	61.191	1.530	79.456
1975	22.441	39.659	1.508	60.592
1976	18.450	38.686	2.171	54.965
1977	31.364	39.736	2.367	68.734
1978	45.534	38.065	3.831	79.768
1979	53.902	36.228	10.140	79.990
1980	48.477	40.799	8.308	80.968
1981	45.814	23.555	10.000	59.369
1982	41.297	15.536	14.000	42.533
1983	45.375	10.805	21.790	34.390
1984	59.249	15.683	24.708	50.224

FONTE: Conselho de Desenvolvimento Industrial⁽⁸⁾.

No caso dos inseticidas e acaricidas, houve um pequeno decréscimo no consumo em 1983, devido a redução da disponibilidade de crédito para custeio e o corte de subsídios ao crédito rural. A melhoria das técnicas de manejo, devido ao alto custo dos pesticidas, também foi um fator que afetou o decréscimo no consumo. Contudo, a partir de 1984, verificou-se uma alta considerável no consumo devido a expansão na agricultura, como mostra a Figura 3⁽¹⁾.

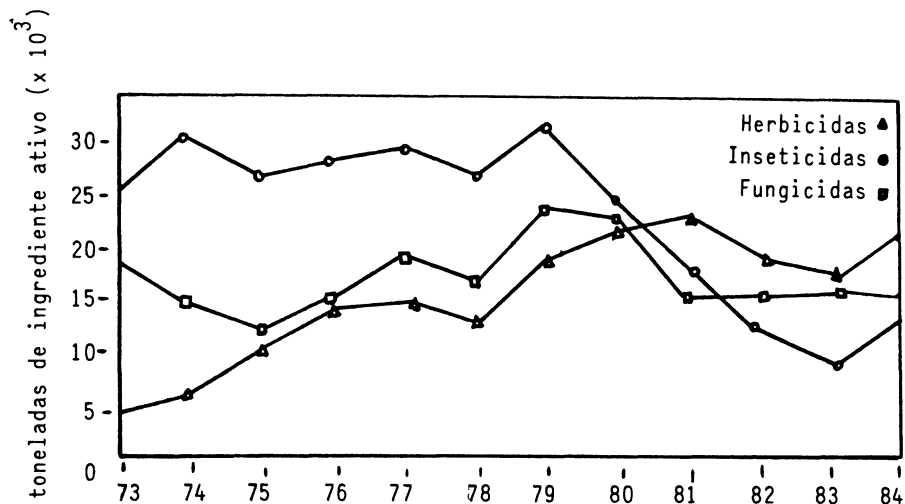


FIGURA 3 - Venda de pesticidas no Brasil.

FONTE: ALVES⁽¹⁾.

O Paraná é atualmente o segundo estado brasileiro em consumo de pesticidas, logo depois de São Paulo. De acordo com dados estatísticos da SEAB⁽³³⁾, o consumo de pesticidas no Paraná em quantidade de produto formulado, em 1987 foi de 26.850 t, sendo que o maior consumo ocorreu em 1978 com 64.000 t.

O decréscimo no consumo tem várias justificativas, uma delas é a avanço da própria tecnologia de fabricação dos produtos formulados. Em 1978, tinha-se no mercado uma grande quantidade de formulações em forma de pós com baixas concentrações de substâncias ativas. Hoje, imperam as soluções concentradas, os concentrados emulsionáveis, os grânulos e as suspensões com altas concentrações de substâncias ativas. A Figura 4 demonstra nitidamente a tendência decrescente no volume de consumo de produtos formulados no Estado do Paraná.

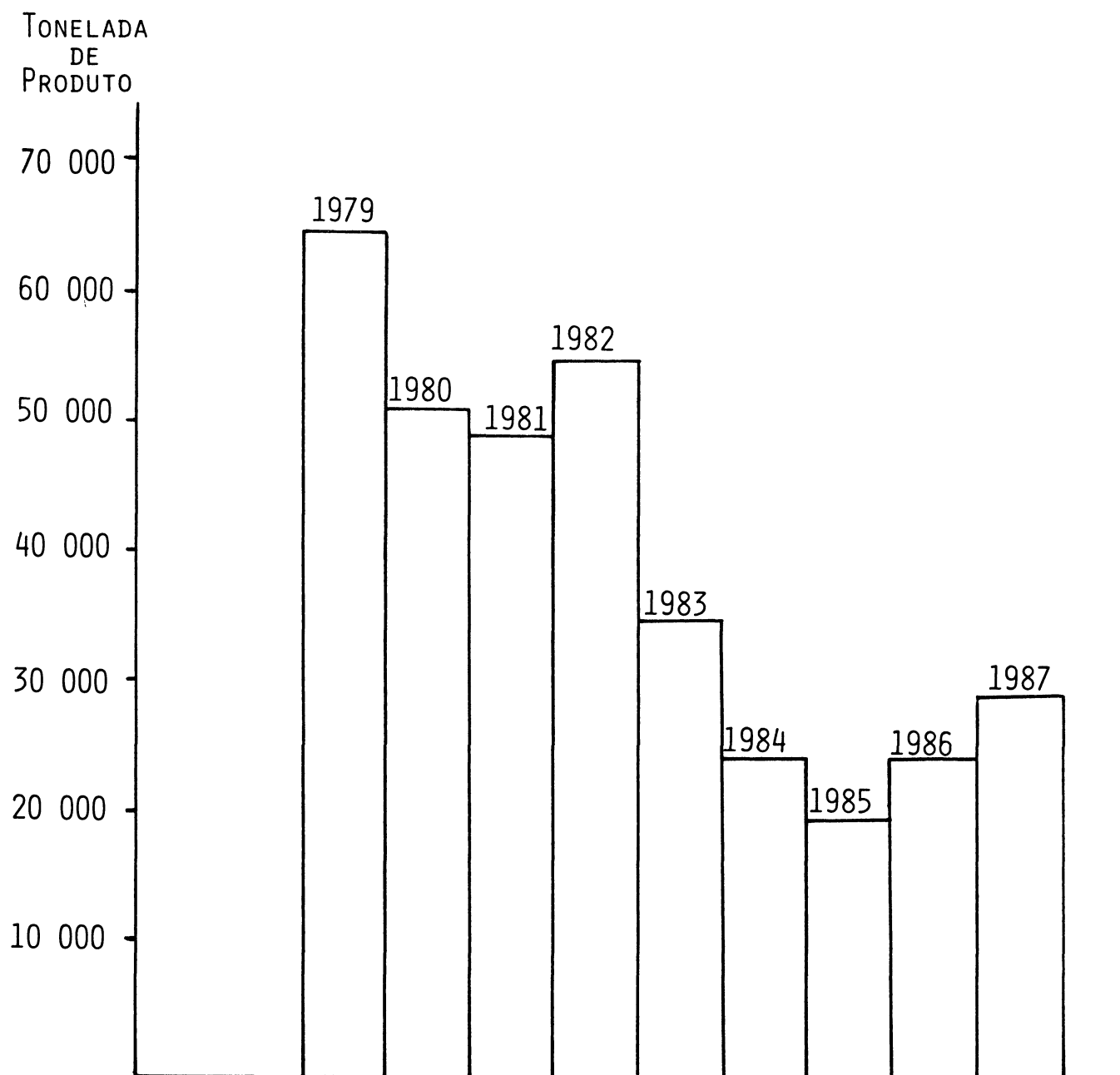


FIGURA 4 - Consumo de pesticidas no Paraná

FONTE: SEAB⁽³³⁾.

Tendo em vista os altos índices de consumo de pesticidas no Paraná, em relação ao Brasil, urge desenvolver técnicas analíticas para determinar os resíduos remanescentes desses compostos nas culturas que serão consumidas "in natura", como por exemplo maçã, morango e tomate, ou após serem processadas, como é o caso do óleo de algodão.

Segundo estudos efetuados pela Uniroyal norte americana, comprovou-se que o efeito residual de propargito depende da infestação dos ácaros na hora da aplicação, das condições climatológicas (temperatura e chuvas), do meio de aplicação e da dose usada⁽⁴⁹⁾. O propargito mostrou efeitos residuais que variaram entre 14 e 20 dias em condições normais⁽⁴⁸⁾.

O propargito demonstrou não ser persistente no solo em condições de campo. A meia vida do produto no solo varia de 2 a 18 semanas, dependendo do tipo de solo. Quando no solo, o propargito sofre hidrólise, sendo o éter glicólico o mais importante dos metabólitos⁽⁴⁹⁾.

O propargito é um acaricida específico para controle de ácaros prejudiciais "plant feeding mites" em diversas culturas, além de ser seletivo para muitos insetos e ácaros benéficos⁽⁴⁹⁾.

No Brasil, o produto é recomendado para as culturas de tomate, pimentão, beringela, morango, maçã, citrus, nectarina, pêsego, algodão e ornamentais⁽⁶⁾.

Nos Estados Unidos, o propargito é recomendado para avelã, maçã, abricó, nozes, figo, uva, amêndoas, amendoim, nectarina, limão, pêsego, morango, ameixa, lúpulo, milho, menta, batata, milho pipoca, alfafa, sorgo, feijão, cranberries, laranja, chá, grapefruit, passas e beterraba⁽⁴⁹⁾.

A atuação do propargito se verifica por contacto, ingestão, fumigação e ação ovicida. A fumigação e a ação ovicida dependem de temperaturas altas⁽⁴⁹⁾. O efeito seletivo para ácaros predadores está relacionado à quantidade necessária para matar esses ácaros versus os ácaros prejudiciais para as plantas.

Através de estudos da própria indústria, o que se conhece do modo de ação do produto é que o grupo fenólico com a ligação sulfito é o responsável pela ação acaricida, e que o grupo ciclohexílico é o responsável pela seletividade para as culturas⁽⁴⁹⁾. O produto não apresenta efeito de choque, pois os ácaros ao entrarem em contacto com o composto morrem entre 48-72 horas após.

A Tabela 3 mostra as tolerâncias permitidas para resíduos de propargito em alguns países.

TABELA 3 - Tolerância de resíduos de propargito em alguns países.

CULTURAS	U.S.A.	CANADÁ	NOVA ZELÂNDIA	AUS- TRALIA	JAPÃO	ALEMANHA
ppm						
Algodão				3,0	3,0	0,1
Amendoas	0,1				3,0	0,1
Amendoim	0,1				3,0	0,1
Ameixa	7,0	3,0			3,0	
Abricó	7,0	7,0		3,0	3,0	
Bananas				3,0	3,0	
Batata	0,1				3,0	0,1
Beterraba de açúcar					3,0	0,5
Chá	10,0				3,0	5,0
Cranberries	10,0				3,0	
Citrus				3,0	3,0	5,0
Figo	3,0				3,0	
Feijão/grão	0,2				3,0	0,1
Feijão/vagem	2,0			3,0	3,0	
Grapefruit	5,0				3,0	
Kiwifruit				3,0	3,0	
Limão	5,0				3,0	
Lúpulo	15,0	30,0				30,0
Laranja	5,0	5,0		3,0	3,0	
Maçã	3,0	3,0		3,0	3,0	3,0
Morango	7,0	7,0			3,0	3,0
Menta	50,0				3,0	
Maracujá					3,0	
Milho	10,0				3,0	0,1
Nectarina	4,0	3,0			3,0	
Nozes					3,0	0,1
Pepino				3,0	3,0	0,5
Pêssego	7,0	7,0		3,0	3,0	3,0
Passas	0,1				3,0	
Uva	10,0	57,0			3,0	

FONTE: Uniroyal (49).

TABELA 4 - Intervalos de segurança do propargito para várias culturas.

CULTURAS	U.S.A.	ARGENTINA	CANADÁ	NOVA ZE- LÂNDIA	MÉXICO	AUS- TRÁLIA	ÁFRICA DO SUL	JAPÃO	ITÁLIA	FRANÇA
	dias									
Algodão	30					7				
Amendoim	21									
Amêndoas	28								21	
Ameixa	14	21								
Abriçó	14			2		7			21	
Bananas						7			21	
Batata	14									
Beterraba de açúcar										
Chá								21		
Cranberries	14									
Citrus						7	7			
Figo	14									
Feijão/grão	28									
Feijão/vagem	7					7			21	
Grapefruit	7									
Kiwifruit						7				
Limão	7									
Lúpulo	14					7			14	
Laranja						7		14		
Maçã			7	14	28	7	7	30	15	21
Menta	14									
Maracujá	3									
Milho	30									
Nozes	14								21	
Nectarina	14			2					21	
Pêssego	14	21		2			21	14	21	
Sorgo	40									
Uva								21	14-21	

FONTE: Uniroyal (49)

A Tabela 4 apresenta os intervalos de segurança ou carentia estabelecidos para o propargito em várias culturas.

O nome comum, o gênero e a espécie dos ácaros controlados pelo propargito, são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - Ácaros controlados pelo propargito.

GÊNERO	ESPÉCIE	NOME COMUM
Tetranychus	mcdanieli (McGregor)	ácaro vermelho mcdanieli
"	atlanticus (McGregor)	ácaro vermelho atlanticus
"	pacificus (McGregor)	ácaro vermelho pacificus
"	urticae (Koch)	ácaro rajado
"	cinnabaris (Boisduval)	ácaro vermelho de flores
"	neocalidonicus (Andre)	ácaro vermelho neocaledoni
"	turkeستاني	
"	ludeni	ácaro vermelho
"	mexacanus	ácaro mexicano
"	telarius	ácaro vermelho
Aculops	lycopersici (massee)	ácaro do bronzeamento do tomateiro
Retrarius	elalis	ácaro da palmeira
Panonychnus	ulmi	ácaro de macieira
"	citri	ácaro purpureo de citrus
Eotetranychus	sexamaculatus (Riley)	
"	willimette (McGregor)	
Eutetranychus	banski (McGregor)	
Bryobia	arborea (Morgan & Anderson)	
"	praetiosa (Kock)	
"	rubrioculos (Shenten)	ácaro pardo
"	redikorzevi	
Oligonychus	pratensis (Banks)	ácaro vermelho de cana
"	ilicis (McGregor)	ácaro vermelho
"	coffea	ácaro vermelho do café
"	yothersi	ácaro vermelho do chá
Steneotarsonemus	pallidus (Banks)	ácaro do enfezamento do morangueiro
Aculus	schlechtendali (Malepa)	ácaro da ferrugem da macieira
"	cornutus (Banks)	ácaro prateado do pessegueiro
Eriophyes	sheldoni	ácaro das gemas
Epitrimerus	pyri	
Phyllocoptruta	oleivora (Ashmead)	ácaro falsa ferrugem
Hemitarsonemus	latus (Banks)	ácaro branco
Panthaleus	major (Duges)	
Halotydens	destructor (Tucker)	
Brevipalpus	phoenias (Gyskes)	ácaro plano
Dolichotetranychus	floridanus	ácaro do abacaxi

FONTE: Uniroyal (49).

A Tabela 6 mostra os predadores não controlados pelo propargito, o que possibilita um controle integrado dos ácaros fitófagos através de processos químicos e biológicos. Nessa tabela são apresentados o gênero, a espécie, o nome comum e o nome em inglês.

TABELA 6 - Predadores não controlados pelo propargito.

GÊNERO	ESPÉCIE	NOME COMUM	NOME EM INGLÊS
Amblyseius	auroscus	ácaro predador	Phytoseiid mite
"	fallacis	"	"
"	hibisci	"	"
"	longispinosus	"	"
"	zetzellia mali	"	"
Typhlodromus	occidentalis	"	"
"	pyri	"	"
"	pomi	"	"
Chrysopa	carnea	lixeiro	Green Lacewing
"	vulgaris	"	Lacewing
Stethorus	picipes	joaninha	Red Spider Destroyer
"	punctun	"	Black Lady Beetle
Hyppodamia	convergens	"	Convergent Lady Beetle
"	tredecimpunctata	"	Thirteen Spotted Lady Beetle
Oligota	flavicornis	"	Staphylinid Beetle
Orius	tristicolar	percevejo	Minute Pirate Bug
Scolothrips	sexmaculatus	trips	Six Spotted Thrips

FONTE: Uniroyal⁽⁴⁹⁾.

O primeiro trabalho no sentido de estabelecer uma metodologia analítica capaz de determinar resíduo de propargito em frutas foi realizado por SISKEN⁽⁴⁰⁾, com base na modificação de um método de determinação de resíduos organoclorados, desenvolvido por KLEIN⁽²⁶⁾.

O método de Sissen propõe uma extração inicial do propargito da amostra, usando hexano-isopropanol na proporção de um para um. A limpeza da amostra após a extração é efetuada em uma coluna de Florisil ativada. O propargito é eluído da coluna com benzeno. Após uma concentração, o composto é quantificado por cro

matografia com gás, utilizando detector fotométrico de chama. Sisken menciona a possível interferência de substâncias oleosas ou graxas da amostra, que podem dificultar os resultados finais. Para contornar esse problema, sugere uma partição com nitrometano antes da limpeza com a coluna de Florisil⁽⁴⁰⁾.

O propargito foi determinado por Sisken usando uma coluna de 1,80 m com três a quatro milímetros de diâmetro interno, empacotada com SE-30 a 2% como fase líquida e Anacrom ABS (80-90 mesh) como suporte sólido.

LANE⁽²⁸⁾ apresentou uma adaptação do método analítico de Sisken para análise de resíduo de propargito em amêndoas e nozes. O autor fez uma extração inicial do princípio ativo com nitrometano. Os extratos passam por uma limpeza em uma coluna de Alumina e o composto é eluído da coluna com benzeno. Após a concentração, os resíduos são detectados e quantificados por cromatografia com gás. Obteve recuperações de 75 a 105% para contaminações com 0,1 ppm em nozes e de 80 a 100% para contaminações entre 20-30 ppm em amêndoas. Nesse estudo, Lane relatou ainda análises realizadas em amêndoas verdes, nas quais usou como solvente de extração o hexano - isopropanol, na proporção de um para um, como SISKEN⁽⁴⁰⁾.

LANE⁽²⁷⁾, na determinação de resíduo de propargito em frutas, descreveu uma extração superficial do princípio ativo das cascas em um moinho de bolas por 15 min, usando como solvente de extração o hexano na proporção de 2:1, fruta-solvente(p/v). Após a extração, o solvente foi seco pela passagem em sulfato de sódio anidro. Com essa técnica, obteve recuperações na faixa de 72 a 86% de propargito.

DEVINE⁽⁴⁴⁾ estudou uma metodologia própria para a determinação de resíduos de propargito em leite. O método baseou-se numa extração com álcool e éter etílico, seguido de uma centrifugação, visando a separação dos sólidos e uma lavagem, primeiramente com éter de petróleo e depois com água. Após as lavagens, foi feita uma partição com acetoneitrila saturado com éter de petróleo. A limpeza foi efetuada em uma coluna recheada com Florisil e o composto, eluído com benzeno, foi quantificado através de cromatografia com gás. Utilizou um cromatógrafo equipado com detector fotométrico de chama com filtro específico para en-

xofre, empregando uma coluna de 1,80 m de comprimento e quatro milímetros de diâmetro interno, empacotada com QF-1 (90 - 100 "mesh", como fase líquida e Anacom ABS como suporte sólido.

DEVINE & SISKEN⁽¹²⁾, em um trabalho sobre o uso do detector fotométrico de chama para determinação de resíduo de propargito em várias culturas, apresentaram uma proposta de generalização da metodologia analítica para esse composto. Dividiram o método em duas partes: a primeira, no caso de análises de amostras aquosas e a segunda, para análises de amostras oleosas.

O método, para amostras aquosas, faz a extração inicial do composto com hexano-isopropanol na proporção de um para um. Após filtração, a amostra é lavada com uma solução de cloreto de sódio a 3%. O hexano remanescente da lavagem passa por uma filtração comum através de sulfato de sódio anidro. Após a concentração do extrato, a limpeza é efetuada em uma coluna contendo Florisil como recheio. Os extratos são eluídos da coluna com benzeno, concentrados e quantificados por cromatografia com gás. Para amostras oleosas, os autores sugeriram uma extração inicial com nitrometano, sulfato de sódio anidro e pequena quantidade de tiosulfato de sódio. Uma lavagem do nitrometano com hexano é recomendada antes da concentração. Como o Florisil não limpa satisfatoriamente amostras oleosas, a coluna de limpeza deve ser recheada com Alumina, contendo no topo pequena quantidade de sulfato de sódio anidro. O extrato concentrado é vertido na coluna, eluído com benzeno e quantificado por cromatografia com gás.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos na aplicação do método desenvolvido por DEVINE & SISKEN⁽¹²⁾ em culturas de ameixa, pêssigo, laranja, grapefruit, batatas, maçãs, cerejas, uvas, amêndoas, morangos e abricós. As recuperações ficaram na faixa de $96 \pm 12\%$ para as frutas e $75 \pm 16\%$ para as sementes.

Os dois últimos resultados, mostrados na Tabela 7, referentes a amêndoas e nozes, foram quantificados com um cromatógrafo microcoulométrico com célula de enxofre. Os demais resultados foram obtidos com cromatógrafo a gás com detector fotométrico de chama e filtro específico para enxofre.

TABELA 7 - Valores recuperados de propargito.

CULTURAS	QUANTIDADE ADICIONADA ppm	AMOSTRAS	RECUPERAÇÃO %	FAIXA %
Ameixas	1,0	4	93	73-106
	0,5	5	90	70-120
Pêssegos	1,0	3	97	76-107
	0,5	6	101	94-110
Laranjas	5,0	2	100	90-111
	1,0	7	98	86-104
	0,5	2	87	76- 98
	0,25	1	104	
Grape fruit	1,0	6	97	85-109
	0,5	4	91	72-106
	0,25	1	100	
Batatas	0,5	2	86	74- 97
	0,1	1	130	
Maçãs	1,0	2	88	86- 90
	0,5	3	102	96-110
Cerejas	1,0	1	89	
	0,5	1	98	
Morangos	3,0	1	87	
	1,0	1	100	
Abricós	3,0	1	70	
Uvas	10,0	1	103	
Amêndoas	0,1	1	81	
Nozes .	0,6	2	89	88- 89
	0,2	1	85	
	0,1	1	50	
Amêndoas	0,2	2	76	68- 85
	0,1	1	50	

FONTE: Journal of Agricultural and Food Chemistry⁽¹²⁾ .

Os autores fizeram o estudo através de três diferentes colunas cromatográficas (Tabela 8). Obtiveram boa resolução para o propargito em concentrações abaixo de 0,1 ppm. A coluna QF-1 a 2%, foi indicada para situações em que se deseje separar o propargito de uma mistura de inseticidas.

TABELA 8 - Colunas cromatográficas e condições usadas na determinação de propargito.

PARÂMETROS	COLUNAS		
	SE-30 a 2%	DC-200 a 11% (2,5 MCS) + VERSAMID 900 a 0,01%	QF-1 a 2%
Suporte	Chromosorb W	Gás Chrom Q	Anakron ABS
Tamanho col.	1,80 m	1,20 m	1,80 m
Temperatura col.	190°C	200°C	165°C
Temperatura det.	160°C	160°C	160°C
Temperatura vap.	225°C	225°C	225°C
Vazão gás arraste	120ml/min	120ml/min	110ml/min
Tempo retenção	6 min	6,5 min	7,7 min

FONTE: Journal of Agricultural and Food Chemistry⁽¹²⁾

SMILO⁽⁴¹⁾ modificou o método para determinação de resíduo de propargito, substituindo benzeno por tolueno e eluindo o composto da coluna de limpeza com 150 ml de acetona a 5% em hexano. Com a mudança de polaridade do solvente de eluição, foram obtidas melhores recuperações. O estudo foi feito utilizando ^{14}C , no anel fenil do propargito, com uma pureza radioquímica a 98%. As recuperações de radioatividade obtidas para amostras de nozes, que representaram as culturas oleosas, ficaram entre 72,5 a 97,4%. Para as amostras de pêssigo, que representaram as culturas aquosas, as recuperações ficaram entre 86,0 a 105,8%. O autor fez as determinações do composto por medições de cintilações radioativas do ^{14}C , que marcava a molécula do propargito, deixando a sugestão de que o método deveria ser executado e quantificado por cromatografia com gás para comprovação das recuperações por ele obtidas.

royal, para determinação de propargito em quatorze amostras de maçã, da África do Sul, foram efetuados pelo método de Devine-Sisken, com algumas alterações. Foi usado tolueno em substituição ao benzeno; a filtração dos extratos foi feita em cadinho de vidro sinterizado com o auxílio de uma camada filtrante de Celite 545, fazendo com que melhorassem as recuperações. Para assegurar a remoção total da água do hexano, foi colocado 2g de sulfato de sódio anidro sobre o Florisil da coluna de limpeza para secar o solvente antes dele entrar no recheio adsorvente. Usou-se 120 ml de acetona a 2% em hexano para eluir o propargito da coluna de Florisil⁽¹²⁾.

As condições cromatográficas empregadas foram: coluna de vidro de 1m e 4mm de diâmetro interno, empacotamento com Silicone E 301 a 1%, como fase líquida e Chromosorb W, como suporte sólido⁽¹⁷⁾.

Outro trabalho sobre análise residual de propargito em uva foi efetuado pela Divisão Química da Uniroyal, para verificar o comportamento do composto quando aplicado em duas situações: a) 4 dias, 80ml/100 l, 600 gal por acre e b) 30 semanas, 30ml/100 l, 600 gal por acre. Esses dois tratamentos foram utilizados para uvas colhidas após sete dias de aplicação como também para passas e talos. Na Tabela 9 encontra-se um sumário dos resultados obtidos.

TABELA 9 - Valores recuperados de propargito.

TRATAMENTOS	RECUPERAÇÃO		
	UVAS	PASSAS	TALOS
	ppm		
4 dias	3,7	2,4	2,3
4 dias	2,0	4,5	8,8
30 semanas	3,4	1,2	2,9
30 semanas	1,0	1,6	2,8

FONTE: Uniroyal⁽⁴⁶⁾.

Estudos de determinação de resíduo de propargito em culturas de tomate também foram efetuados pela Uniroyal em amos-

tras tratadas na África do Sul. As análises seguiram a metodologia descrita por Devine-Sisken, modificada conforme o trabalho feito em maçãs pela mesma indústria⁽¹²⁾.

Doze amostras de tomate tratadas com propargito foram analisadas. As contaminações feitas nas amostras não tratadas (testemunhas) variaram entre 0; 1,00; 0,5 e 0,10 ppm em 100 g de tomate as quais corresponderam recuperações de 0,0; 84; 92 e 108%, respectivamente⁽¹⁸⁾. O produto utilizado para o tratamento foi o Omite 30W numa concentração de 200g/100 l. As amostras foram colhidas em períodos de 1, 3, 7, 14, 21 e 28 dias após a aplicação. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 10. Um cromatograma, correspondente a amostra tratada com Omite 30 W na concentração de 200g/100 l e colhida após três dias da aplicação, é mostrada na Figura 8. Os vários picos que aparecem no cromatograma são devido a substâncias contaminantes extraídas junto com o propargito e que não foram retiradas com as sucessivas limpezas⁽¹⁸⁾.

TABELA 10.- Resultados obtidos na análise de amostras de tomate.

TEMPO DE COLHEITA dias	PROPARGITO ppm
1	0,097-1,11
3	0,061-1,29
7	0,098-1,44
14	0,11 -0,35
21	0,083-0,43
28	0,031-0,30

FONTE: Analytical Report Uniroyal⁽¹⁸⁾.

Outro estudo de resíduo de propargito em tomate foi igualmente realizado pela indústria sintetizadora do princípio ativo, Uniroyal, também na África do Sul. O método usado foi o de Devine-Sisken, modificado segundo trabalhos efetuados em maçã (12,17).

Foram analisadas quinze amostras tratadas com Omite

57 E, em concentrações que variaram entre 112,5 e 225 ml/100 l . Notou-se um resultado anômalo em uma das amostras (muito baixo); a repetição da análise confirmou o resultado. As recuperações ficaram entre 95 e 107%, com um valor médio de 102%⁽¹⁹⁾.

O cromatograma da Figura 9 mostra os picos obtidos de uma amostra tratada com 112,5 ml/100 l de Omite 57 E e um padrão de propargito com concentração de 95,4 µg/ml. Pode-se notar a nítida resolução dos picos tanto da amostra quanto do padrão.

MAITLEN & DONOUGH⁽²⁹⁾ utilizaram um cromatógrafo a gás com detector fotométrico de chama e filtro específico para enxofre na determinação de alguns pesticidas com função química, carbamatos, como propoxur, landrin, carbaril, carbofuran, 3-hidróxi carbofuran, 3-oxo-carbofuran, metiocarb, metiocarb sulfona e metiocarb sulfóxido. A cultura estudada foi palha de lentilhas ("lentil straw"). Os carbamatos foram hidrolizados com hidróxido de potássio metanólico. O fenol resultante reagiu com o cloreto de metil sulfonila a piridina para formar o derivado mesilado. Os autores testaram vários tipos de colunas cromatográficas e comprovaram ser a coluna OV-101 a 3% a que demonstrou melhores resultados em eficiência de separação. Esse método tem grande especificidade e apresentou-se livre de interferências do substrato. As recuperações de carbaril em amostras fortificadas com 0,1 ppm mostraram recuperações na faixa de 91,0 a 118,0%.

GRSHKA & KIKTA⁽²⁰⁾ executaram trabalhos comparativos a respeito de fases quimicamente ligadas, que podem ser utilizadas como fase estacionária para colunas cromatográficas. Os estudos demonstraram que muitos problemas de resolução podem ser solucionados com o uso desse tipo de fase. Os autores empregaram vários tipos de "carbowax", alcanos e organossilicones poliméricos, os quais apresentaram resultados específicos para compostos de acordo com suas polaridades.

PATTERSON⁽³⁴⁾ fez um trabalho comparativo entre dois modelos de detector fotométrico de chama: um, com chama simples e outro, com chama dupla. Para o teste, o autor usou uma mistura de pesticidas tipo tiofosfato (malation, disyston, ethion, paration metílico e trithion). A detecção do enxofre foi feita com o auxílio de um filtro na faixa ótica de transmissão de 365 nm. Os resultados do trabalho demonstraram uma melhor resolução com o detector de chama dupla, apresentando picos cromatográficos bem

Amostra: J1890/13
Período de carência: 3 dias
Data: 05.02.77

Padrão: Propargito 50µg/

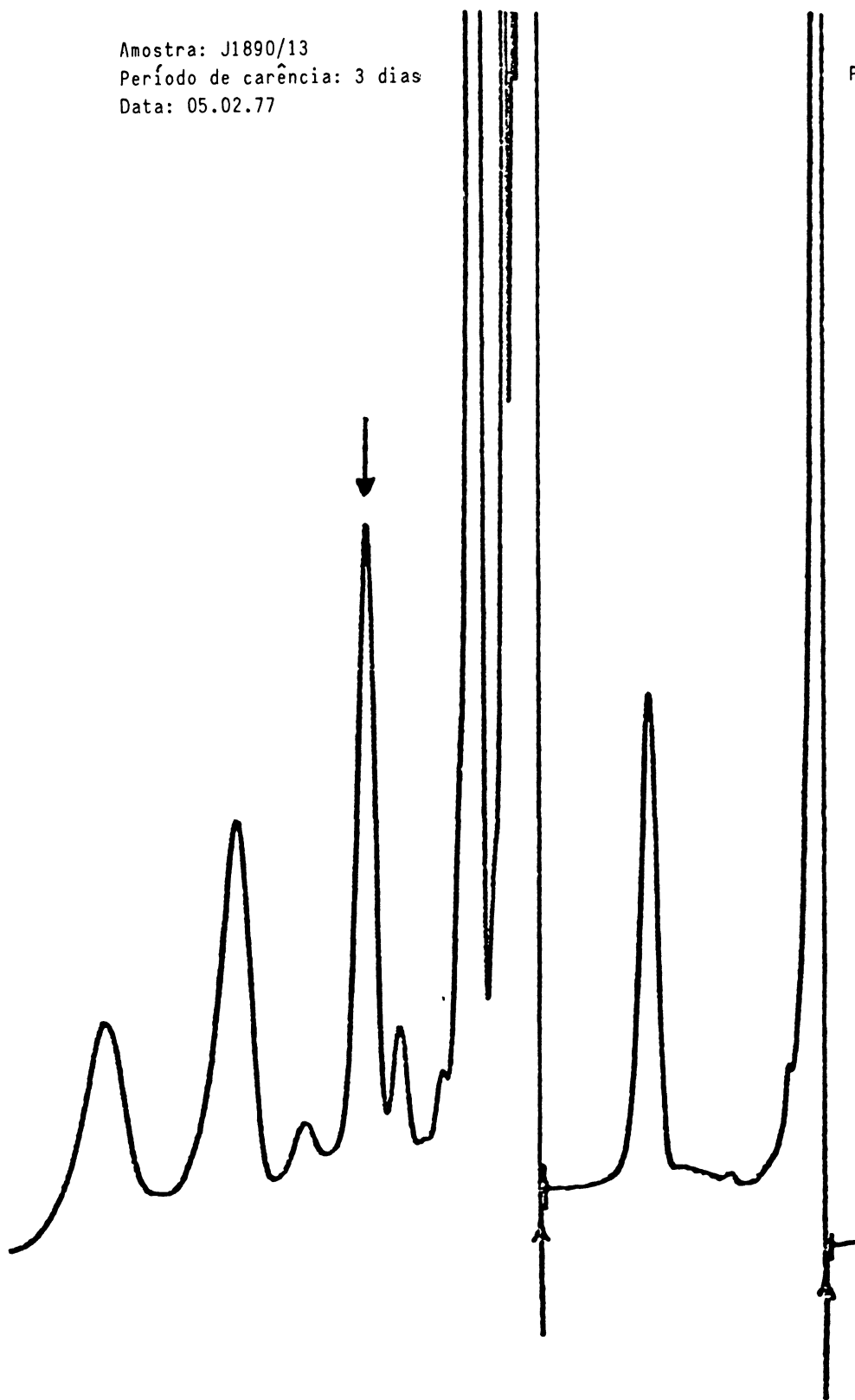


FIGURA 5 - Cromatograma nº 01 - Resíduo de propargito em tomate (amostra tratada com Omite 30 W a 200g/100 l).

FONTE: Analytical Report Uniroyal⁽¹⁹⁾.

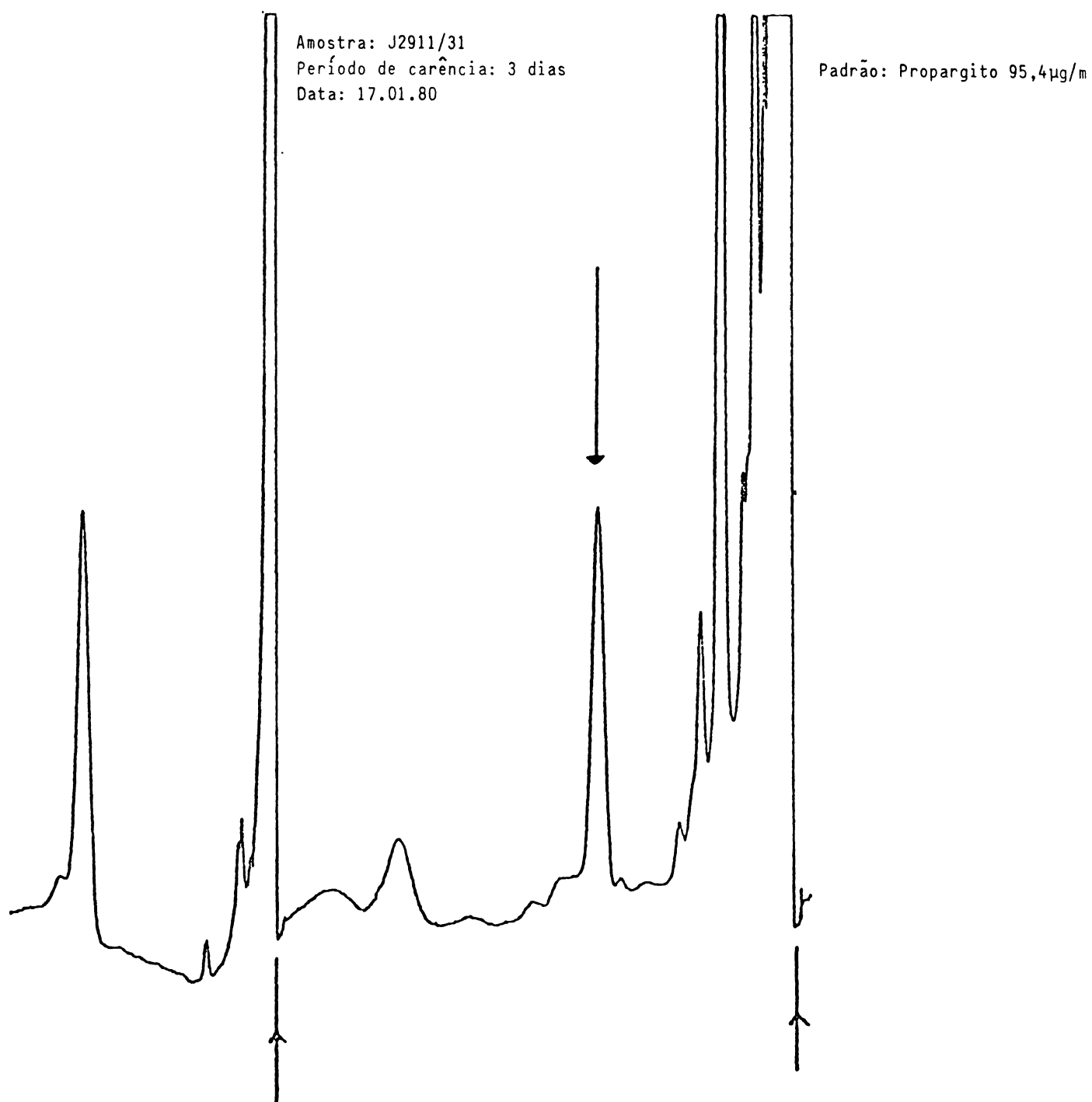


FIGURA 6 - Cromatograma nº 02 - Resíduo de propargito em tomate (amostra tratada com Omite 57 E a 112,5 ml/100 l).

FONTE: Analytical Report Uniroyal⁽¹⁹⁾.

delineados e de maior altura do que os obtidos em chama simples, na mesma concentração.

VERSIND et alii⁽⁵⁰⁾ fizeram uma comparação exaustiva entre oito métodos de limpeza para análise de resíduos de pesticidas, usando maçã e alface como substrato. Destacaram a grande importância dos métodos de limpeza na análise de pesticidas, especialmente quando a determinação final envolve a cromatografia com gás. Os autores usaram dois tipos de detectores: captura de elétrons e termoiônico. A coluna cromatográfica de 1,8m de comprimento e 1/4 de polegada de diâmetro interno foi recheada com DC-200 a 5% e QF-1 a 7,5%, como fase estacionária e o suporte sólido usado foi o Chromosorb WHP. A comparação, feita com o método do Comitê de Estandartização da CEE (método EEC), apresentou como adsorvente uma mistura de sulfato de sódio, Florisil, Celite 545, Attaclay e Nuchar C. Os métodos de Beckmann, Gaber, Wessel e Nelson usaram como adsorvente o Florisil, diferenciando nos solventes de eluição da coluna. McLeod et alii usaram uma mistura de Nuchar C-190N e Solka Floc BW-40. Samuel propôs uma mistura de Celite 545, Attaclay, Nuchar - C 190 N e Alumina. Watts et alii fizeram mistura de Celite 545, Nuchar C 190 N, Sea Sorb 43. Kadoum propôs somente o uso de Silica Gel. A mistura de pesticidas usada para o teste continha: paration metílico (0,4 ppm); malation (1,0 ppm); malaoxon (3,0 ppm); paration etílico (0,4 ppm); paraoxon (1,0 ppm); dieldrin (0,1 ppm); o,p' DDT (0,1 ppm); p,p' DDD (0,1 ppm); p,p' DDT (0,2 ppm) e ethion (0,5 ppm). Como conclusão, os autores afirmaram que todas as colunas que continham Florisil como adsorvente foram as melhores para a limpeza de pesticidas fosforados e seus metabólitos. O método proposto por Beckmann e Gaber (CEE) apresentou boas recuperações, tanto para os pesticidas organofosforados e seus metabólitos quanto para os organoclorados. Porém, a eluição dos princípios ativos carregou uma grande quantidade de pigmentos e outros materiais contaminantes, resultando numa limpeza para uso com detectores específicos e não para o detector de captura de elétrons. As recuperações dos organofosforados ficaram na faixa de 71 a 100% e a dos organoclorados entre 85 a 100%.

HANIFF⁽²¹⁾ estudou os efeitos dos materiais usados para suporte de colunas cromatográficas para três pesticidas organofosforados: phorate, disyston e malation. Nos testes efetuados, as respostas foram medidas para várias concentrações desses

compostos, em três temperaturas diferentes de coluna e doze suportes de terra diatomácea. As colunas continham 3,5% de OV-1 como fase estacionária. Os estudos demonstraram ser o Chromosorb WHP o melhor suporte.

FREDDRIKSON & CEDERGREN⁽⁴²⁾ estudaram os efeitos do ejetor do gás de arraste na resposta dos detectores fotométricos de chama. O trabalho consistiu em testar três queimadores com configurações diferentes, os quais ocasionaram sensibilidades também diferentes devido às diferentes formas anatômicas.

Usando o método radioativo, com o propargito assinalado com ^{14}C , a Uniroyal norte americana⁽⁴⁷⁾ estabeleceu resíduos do produto em leite, carne e ovos. O estudo foi feito pela administração de uma dieta diária de 3 ppm de propargito para vacas latentes, galinhas e bois. Os níveis de resíduos remanescentes em ovos foi de 0,013 ppm, no leite de 0,010 ppm e nas carnes de galinhas 0,002 ppm e de gado 0,032 ppm. A partir desses dados, foram calculados os limites reais de resíduos possíveis de ocorrer quando do uso da recomendação de aplicação mais concentrada do produto. Os valores assim calculados deram os seguintes resultados: leite, 0,067 ppt; carnes, 0,03 ppt e ovos, 0,026 ppt. Com base nesses resultados a indústria estabeleceu as doses diárias de propargito para o homem, que ficaram com valores de: $2,25 \times 10^{-7}$ mg/kg de peso corpóreo/dia para carnes; $3,75 \times 10^{-7}$ mg/kg de peso corpóreo/dia para o leite e $1,9 \times 10^{-7}$ mg/kg de peso corpóreo/dia para ovos. Níveis bem inferiores dos que a WHO e o EPA admitem como dose diária aceitável para o propargito, que é de 0,08 e 0,225 mg/kg de peso corpóreo/dia respectivamente.

BOWMAN et alii⁽⁵⁾ efetuaram um trabalho de determinação de 138 pesticidas, em 39 amostras diferentes, desde morango, cebola e laranja até margarina, manteiga e queijo. Usando um detector fotométrico de chama, determinaram os níveis residuais de vários organofosforados e de compostos orgânicos à base de enxofre. Empregaram dois tipos de colunas, a OV-101 e a OV-210. As amostras foram extraídas pelos métodos tradicionais e particionadas com hexano - acetonitrila. Pequenas interferências foram notadas em aproximadamente 90% das amostras. Os limites de detecção para os organofosforados ficaram entre 0,01 a 0,05 ppm e para os compostos de enxofre foram estimados entre 0,02 a 0,1 ppm. Os autores obtiveram ótimas separações nas duas colunas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 PROPARGITO

Utilizou-se para o estudo um ingrediente ativo de efeito acaricida, de nome comum propargito, com as seguintes características físicas, químicas e toxicológicas:

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS^(38,45)

Marcas e Nomes: Omite 6 E BR, Omite 68 E ou Omite 720 BR: nome comercial de formulação acaricida, com 720 g/l (p/v) de propargito;

Omite 300 P.M.: nome comercial de formulação acaricida, com 300 g/kg de propargito;

Comite: nome comercial de formulação acaricida. com 760 g/l (p/v) de propargito;

Omite 57 E: nome comercial de formulação acaricida, com 600 g/l (p/v) de propargito;

Omite 20 E Green: nome comercial de formulação acaricida, com 200 g/l de propargito com co-rante.

Votromite: nome comercial de formulação acaricida, com 300 g/l de propargito e 280 g/l de clorfen_uson.

Fabricante: Uniroyal do Brasil S/A. Indústrias Químicas

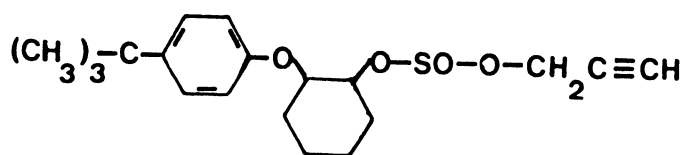
Classe: acaricida

Grupo químico: pertence aos tiocompostos.

Nome químico (IUPAC): sulfito de 2-(4-tert-butilfenoxi) - ciclohexil prop-2-inil.

Nome químico (C.A.): Sulfito de 2-[4-(1,1-dimetiletil)fenoxi]ciclohexil-2-propinil.

Fórmula estrutural:



Fórmula bruta: $C_{19}H_{26}O_4S$.

Massa molecular: 350,5

Teor de água: 0,01% (produto técnico).

Estabilidade: decompõe-se quando exposto a altas temperaturas; é estável à luz, ácidos e álcalis, porém hidroliza-se lentamente em presença de água.

Odor: sulfuroso.

Corrosividade: não é corrosivo.

Propriedades físicas: trata-se de um líquido viscoso de coloração âmbar; densidade a 25°C, 1,085-1,115g/cm³; solubilidade em água a 25°C, em torno de 0,5 ppm; solúvel na maioria dos solventes orgânicos; não inflamável; ponto de fulgor, -28°C; pressão de vapor a 70°C (propargito 99%), $1,2 \times 10^{-2}$ mm; viscosidade a 18°C, 1400 cps temperatura de auto ignição, 330°C.

CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS⁽⁴⁸⁾:

Omite é um dos princípios ativos estudados pela FAO/WHO e Codex, com uma dose diária aceitável (temporária), estabelecida pela FAO, de 0,08 mg/kg.

Toxicidade oral aguda:

DL-50 (ratos): 2200mg/kg - produto técnico

DL-50 (ratos): 1653mg/kg - produto formulado 68 E

DL-50 (ratos): 5840mg/kg - produto formulado 30 P.M.

Toxicidade sub-aguda:

Nível livre de efeito para ratos: 300 ppm

Nível livre de efeito para cães: 900 ppm

Toxicidade crônica:

900 ppm de propargito.

Toxicidade por inalação:

CL-50: >2,5 mg/kg - produto técnico

CL-50: >5,72 mg/kg - produto formulado 68 E

CL-50: >2,0 mg/kg - produto formulado 30 P.M.

Toxicidade dermal aguda:

DL-50 (coelho): 3476 mg/kg - produto técnico

DL-50 (coelho): 2000 mg/kg - produto formulado 68 E

DL-50 (coelho): 10000 mg/kg - produto formulado 30 P.M.

Irritabilidade dérmica:

Coelho: grave - produto técnico.

Coelho: moderado - produto formulado 68 E.

Coelho: moderado - produto formulado 30 P.M.

Irritabilidade ocular:

Coelho: grave - produto técnico.

Coelho: moderado - produto formulado 68 E.

Coelho: grave - produto formulado 30 P.M.

Efeitos teratogênicos:

O propargito não demonstrou efeitos teratogênicos para ratos, na dosagem de 100 mg/kg de peso corporal, na dieta alimentar.

Efeitos mutagênicos:

Mostrou ser negativo no teste de Ames (teste mutagênicos em bactérias).

Reprodução:

Na dosagem de 300 mg/kg não afetou a reprodução de ratos.

Toxicidade para peixes:

Estudos com peixes das espécies "truta arco-íris" e "peixe lua" mostraram tolerância, sem sintomas de intoxicação, após 96 horas de imersão, em concentração entre 10 e 12 ppm de princípio ativo.

Toxicidade para animais silvestres (patos e codornas):

Estudos com patos silvestres e codornas "bob white quail" mostraram tolerância, sem efeitos de intoxicação, após 8 dias de alimentação, em concentração de 3401 ppm, para codornas e acima de 4640 ppm, para patos.

Toxicidade para abelhas:

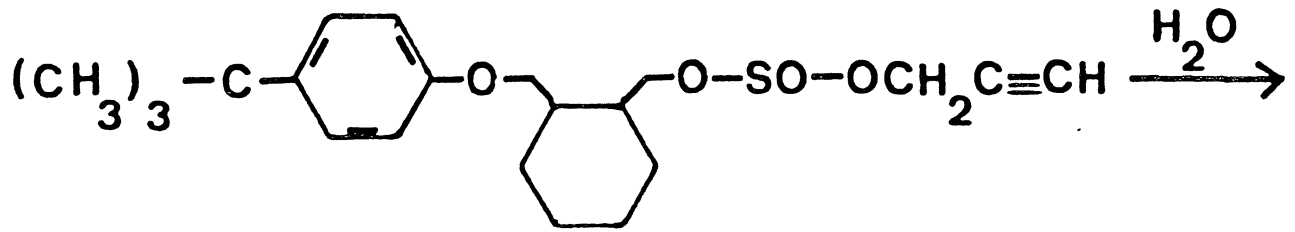
Quando usado de acordo com a dosagem correta, o propargito não é tóxico para as abelhas que visitem as áreas tratadas.

Metabolismo em animais (ratos):

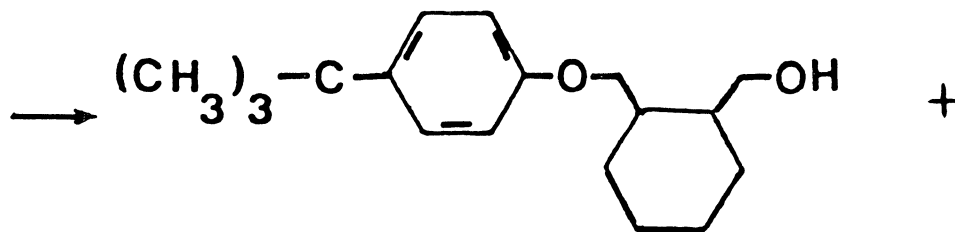
Doses orais de 200 mg/kg de propargito foram administradas em ratos e rapidamente absorvidas pelo aparelho gastrointestinal; em seguida excretadas como metabólitos principais, na forma de álcool propargílico e glicol éter, os quais degradam em butil fenol e ciclohexanodiol. O propargito não é bioacumulável.

Comportamento no interior de plantas tratadas:

A meia-vida do propargito na planta varia de 6 a 12 dias. O produto sofre hidrólise da seguinte maneira:



Propargito



Glicol Éter



Dissulfeto Álcool Propargílico

O propargito degrada-se na planta, em éter glicólico, álcool propargílico e dissulfeto. Essas substâncias não foram detectadas como resíduo nas plantas, visto que são muito mais voláteis que o propargito.

Classificação toxicológica:

No Brasil, os produtos à base de propargito receberam

do Ministério da Saúde a seguinte classe toxicológica⁽¹⁰⁾:

NÚMERO DE REGISTRO	NOME DO PRODUTO	CLASSE TOXICOLÓGICA
9865	Omite técnico Uniroyal Argentino	III
18783	Omite 300 P.M.	II
24882	Omite técnico	III
7686	Omite Basf	II
7857	Omite 720 BR	III

II - medianamente tóxico

III - pouco tóxico

3.1.2 CULTURAS

Foram determinados resíduos de propargito em quatro diferentes culturas, sendo três de frutas: maçã, morango e tomate, e um de grão: algodão. O produto aplicado foi o Omite 720 BR.

3.1.2.1 MAÇÃ

Analisou-se nove amostras de maçãs, variedade gala, sendo uma amostra testemunha (sem tratamento) e oito amostras tratadas com dosagens diferentes do produto e diferentes períodos de carência.

3.1.2.2 MORANGO

Analisou-se oito amostras de morango, variedade campineira, sendo uma amostra testemunha e sete amostras tratadas com dosagens diferentes do produto e diferentes períodos de carência.

3.1.2.3 TOMATE

Analisou-se oito amostras de tomate variedade

de Santa Cruz, sendo uma amostra testemunha e sete amostras tratadas com dosagens diferentes do produto e diferentes períodos de carência.

3.1.2.4 ALGODÃO

Analisou-se seis amostras de algodão, variedade IAC-19A, sendo uma amostra testemunha e cinco amostras tratadas com dosagens diferentes do produto.

3.1.3 CROMATÓGRAFO A GÁS

O resíduo de propargito nas diversas culturas foi quantificado por cromatógrafo com gás. O equipamento usado foi um cromatógrafo marca C.G. modelo 3737, equipado com detector fotométrico de chama e filtro específico para enxofre.

3.1.3.1. GÁS DE ARRASTE E SEUS CONTROLES DE FLUXO

Existem quatro gases que podem ser empregados como fase móvel para cromatografia gasosa: hidrogênio, nitrogênio, argônio e hélio⁽³⁹⁾. No caso, foi escolhido o nitrogênio, devido a fatores como disponibilidade, custo, efeito de separação satisfatório, bom efeito no sistema de detecção e segurança de operação.

O grau de pureza do gás de arraste é de extrema importância quando da análise de resíduos de pesticidas, já que pode interferir no fenômeno de separação e diminuir a sensibilidade do detector. Devido a esses fatores optou-se pelo nitrogênio ultra puro fornecido pela White Martins. No caso da separação do propargito, utilizou-se um fluxo de 100 ml/min. O fluxo foi controlado por um módulo de controle de gás secundário à pressão constante, como ilustra a Figura 7.

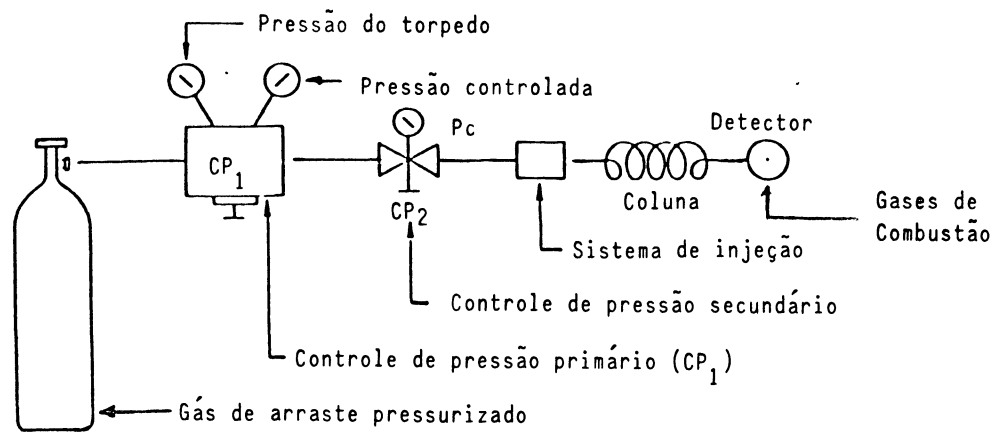


FIGURA 7 - Esquema de um cromatógrafo a gás.
 FONTE: CIOLA⁽³⁴⁾.

3.1.3.2 SISTEMA DE INJEÇÃO

A injeção da amostra foi efetuada diretamente dentro da coluna através de um septo, fabricado com um elastômero (silicona), resistente a altas temperaturas e recoberto com um filme de teflon, que lhe conferiu inércia química. Para essa operação, utilizou-se uma microseringa Hamilton com capacidade de 10 μ l e graduada em décimos de microlitro (Figura 8).

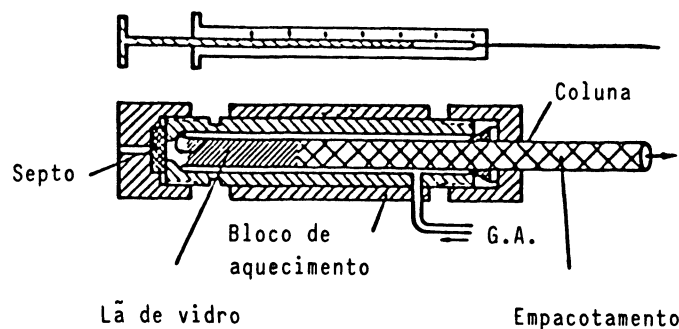


FIGURA 8 - Microseringa e injetor.
 FONTE: CIOLA⁽³⁴⁾.

3.1.3.3 COLUNA CROMATOGRÁFICA

A coluna cromatográfica é um dispositivo fundamental em um cromatógrafo, pois permite a separação dos constituintes da amostra. Para se obter uma boa separação, é necessário que a coluna seja eficiente, isto é, que tenha um alto número de pratos teóricos (altura da coluna necessário para obtenção da distribuição equilibrada do soluto entre o gás de arraste e a fase estacionária líquida) ⁽³⁷⁾ ou que seja seletiva, isto é, que tenha uma grande diferença entre os coeficientes de partição (ou adsorção) das substâncias de interesse ⁽¹⁵⁾.

O desempenho de uma coluna cromatográfica depende de diversos fatores, tais como: natureza do suporte, granulometria e propriedades físicas, diâmetro e comprimento do tubo, natureza e quantidade da fase estacionária e técnica da operação (temperatura, velocidade do gás de arraste, etc.).

3.1.3.3.1 SUPORTE SÓLIDO

A função do suporte sólido nas colunas cromatográficas empacotadas é reter o líquido de contacto (fase estacionária), de tal maneira que se forme um filme líquido com a menor espessura possível e com o menor número de canais (poros) finos, a fim de evitar o fenômeno da difusão, que acarreta, num alargamento dos pisos, conseqüentemente uma diminuição do número de pratos teóricos da coluna. O suporte deve ser quimicamente inerte, ter pouca capacidade de adsorção, ser mecanicamente estável, suportar sem a mínima modificação as condições de uso da coluna e, além disso, deve ser cataliticamente inerte.

O suporte sólido usado na confecção das colunas cromatográficas utilizadas para a otimização do método de resíduos de propargito foi o Chromosorb WHP, que apresenta a configuração química superficial característica de terras diatomáceas (Figura 9).

O Chromosorb WHP usado, é um suporte sólido de terra diatomácea desativada, de granulometria entre 0,175 mm a 0,150 mm (malha 80/100). A desativação dos centros ácidos do suporte

sólido consiste em uma lavagem com hidróxido de sódio aquoso (50%), seguido de uma exaustiva lavagem com água e aquecimento posterior a 300°C por 4 horas. O estudo desse fenômeno foi feito por Shalz et alii e descrito por CIOLA⁽¹¹⁾.

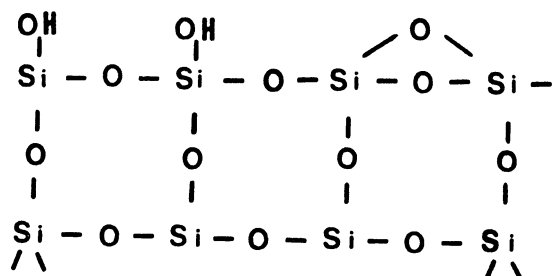


FIGURA 9 - Estrutura química superficial de terras diatomáceas.

3.1.3.3.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS COLUNAS

Foram utilizadas colunas em espiral, de vidro, com 1,80 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno.

Os compostos utilizados como fase estacionária devem apresentar um conjunto importante de propriedades, a saber: a) efetuar a separação desejada, isto é, ter uma estrutura química conveniente que permita uma seletividade suficiente para se efetuar a separação; b) pressão de vapor extremamente baixa na temperatura de operação (200-210°C), para evitar sangramento; c) alta estabilidade térmica nas condições de operação; d) alta inércia química, isto é, não deve reagir com nenhum dos componentes da mistura; e e) dissolver os constituintes da amostra. Caso não sejam solúveis os componentes viajarão a alta velocidade ou mesmo a velocidade do gás de arraste.

Na escolha da fase líquida a ser usada na separação do resíduo de propargito, levou-se em consideração a polaridade do composto. Sendo ele um produto pouco polar, foram utiliza-

das fases estacionárias de baixa ou média polaridade, tais como: SE-30, DC-200, OV-101, OV-17, QF-1 e Carbowax 20M, cujas polaridades relativas e temperaturas máximas e mínimas de operação estão na Tabela 11.

TABELA 11 - Fases estacionárias, temperatura de operação e polaridade relativa.

FASES ESTACIONÁRIAS	TEMPERATURA °C min / max	POLARIDADE RELATIVA*
SE-30	50/300	5,1
DC-200	0/250	5,4
OV-101	0/350	5,4
OV-17	0/375	21,0
QF-1	0/250	35,6
Carbowax 20M	60/225	54,7

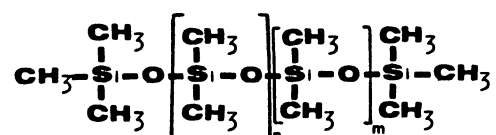
FONTE: CIOLA⁽¹¹⁾.

*A polaridade relativa é a relação entre o índice de polaridade da coluna em estudo e da coluna OV-275, tomada como padrão⁽¹¹⁾.

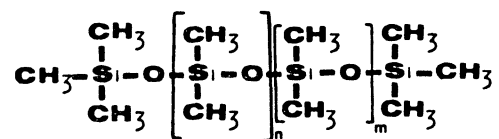
As siglas das fases estacionárias mencionadas na Tabela 11 são marcas comerciais usadas para denominar:

SE-30 - metil silicone a 100%,
 DC-200 - Silicone com massa molecular média de 2000,
 OV-101 - Dimetil silicone fluido,
 OV-17 - Metil fenil silicone,
 QF-1 - Fluor propil silicone,
 Carbomax 20 M - Polietileno glicol de massa molecular 20.000.

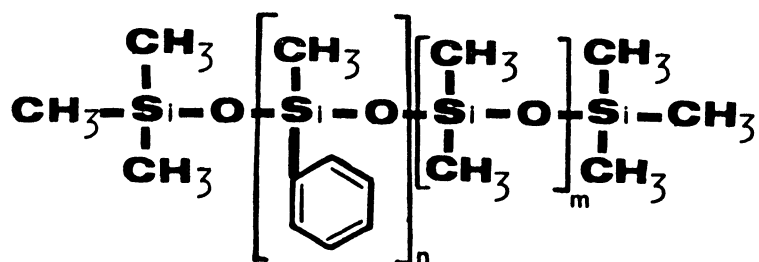
Fórmula estrutural do SE-30 (goma)



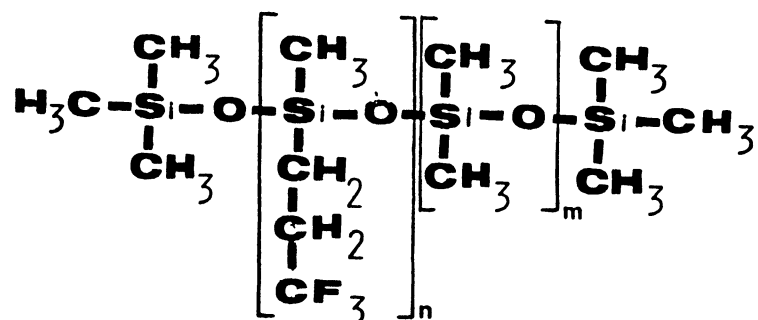
Fórmula estrutural geral do DC-200 e OV-101: (fluido)



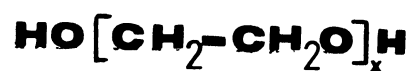
Fórmula estrutural do OV-17:



Fórmula estrutural do QF-1:



Fórmula estrutural do Carbowax 20 M:



As colunas a base de SE-30 a 2% e OV-101 a 3% foram empacotadas no laboratório, segundo método descrito⁽²⁴⁾, enquanto que as colunas empacotadas com a mistura OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%; DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%; SE-30 a 4% + QF-1 a 6% foram adquiridas prontas.

3.1.3.4 SISTEMA DE DETECÇÃO

Para a determinação do propargito utilizou-se um detector fotométrico de chama, o qual foi idealizado por BRODY & CHANEY⁽³⁷⁾ e encontra-se esquematizado na Figura 10.

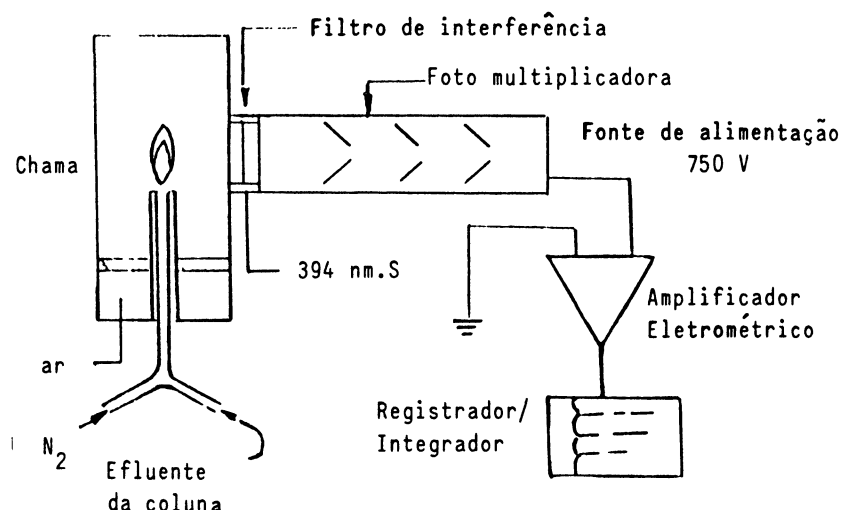
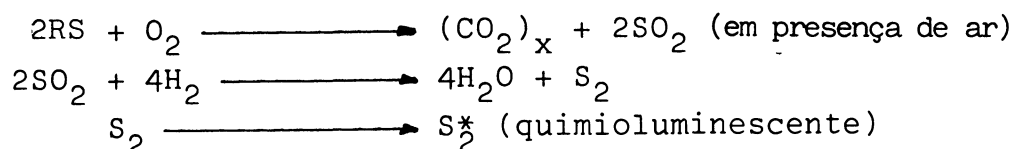


FIGURA 10 - Esquema de um detector fotométrico de chama.

FONTE: CIOLA⁽¹¹⁾.

O detector fotométrico de chama é um detector específico que oferece a melhor combinação de sensibilidade, seletividade e desempenho de resolução para a detecção de fósforo e enxofre⁽³⁹⁾. A detecção baseia-se no fato que hidrocarbonetos contendo fósforo e enxofre, quando queimados em condições de chama rica em hidrogênio, produzem espécies quimioluminescentes, emitindo luz de comprimento de onda característicos para cada elemento. O mecanismo de reação de quimioluminescência para o enxofre, proposto por PEARCE & GAYDEN⁽³⁶⁾, é o que segue:



O enxofre emite luz de grande intensidade na região de 394 nm. Empregou-se um filtro de interferência para eliminar todas as radiações menos as de interesse, 394 nm, o que permitiu determinar seletiva e quantitativamente esse elemento a nível de nanogramas.

O detector fotométrico de chama apresenta uma faixa de linearidade bastante alta para o enxofre e permite a injeção de grandes quantidades da solução de trabalho sem extinguir a chama. Foram observados cuidados especiais na preparação das amostras, fazendo-se uma limpeza cuidadosa na vidraria e nas partes dos equipamentos que entraram em contacto com as amostras. Utilizou-se reagentes de alta pureza (grau pesticida) e nitrogênio ultra puro como gás de arraste (99,999% de pureza).

A Tabela 12 mostra as características de resposta do detector fotométrico de chama.

TABELA 12 - Características do detector fotométrico de chama.

Determinação quantitativa mínima	10^{-9} g de enxofre
Resposta	muito seletiva para enxofre
Linearidade	10^4
Estabilidade	boa
Temperatura limite	400°C
Gás de arraste	N_2

FONTE: PERRY⁽³⁷⁾.

A faixa de linearidade apresentada na Figura 11 estabelece uma faixa entre 0,2 a 100 ng para o enxofre.

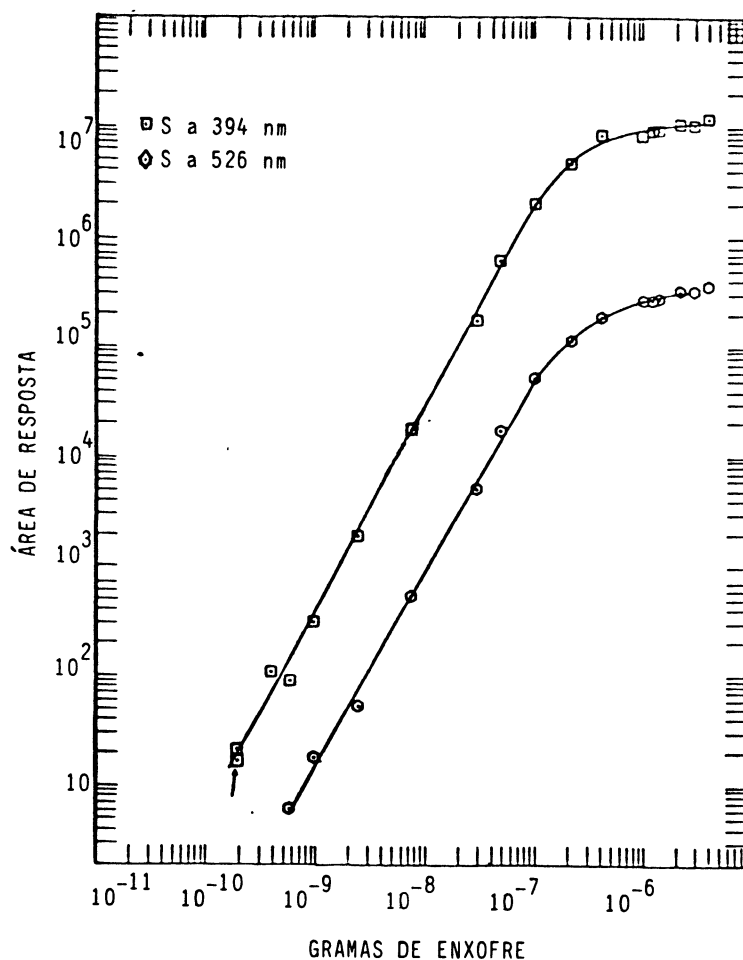


FIGURA 11 - Faixa de linearidade do enxofre em detector fotométrico de chama.

FONTE: PERRY⁽³⁷⁾

3.1.3.5 SISTEMA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

O detector fotométrico de chama registrou a elução do propargito carregado pelo gás de arraste. O sinal proveniente do composto detectado foi, com o auxílio de um amplificador, enviado ao registrador que o transformou num gráfico (cromatograma). As áreas dos picos foram determinadas com o auxílio de um integrador eletrônico, que é um computador programado para integrar os picos da amostra e do padrão. O método adotado para a análise foi o de padronização externa. Do relatório do integrador, obteve-se dados precisos sobre: área total, área de cada pico, tempo de retenção e a sequência de injeções. Para a quantificação final do resíduo, empregou-se a fórmula:

$$\text{Propargito, ppm} = \frac{Aa \times Cp \times P \times Va \times Vlp}{Ap \times Ca \times Vp \times Vla} \times 10.000$$

onde,

Aa = área da amostra (cm²)

Ap = área do padrão (cm²)

Cp = concentração do padrão (g)

Ca = concentração da amostra (g)

P = porcentagem de pureza do padrão (%)

Va = volume da amostra (ml)

Vp = volume do padrão (ml)

Vlp = volume injetado do padrão (μl)

Vla = volume injetado da amostra (μl)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de frutas: maçã, morango e tomate foram recebidas devidamente acondicionadas em caixas de isopor, refrigeradas com gelo seco, embaladas em sacos de polietileno e etiquetadas. Após o recebimento, foram estocados em câmara fria, à temperatura de -20°C, até o momento de sua moagem. Posteriormente, foram trituradas finamente em liquidificador sob rigorosos cuidados para evitar a contaminação entre as amostras.

As amostras de caroço de algodão, sem fibra, foram recebidas em saco de papel, etiquetadas e recobertas por sacos de polietileno. O ensaio de campo descrito no apêndice, foi efetuado em parcelas com 4 repetições, que geraram 4 amostras para cada tratamento, as quais foram misturadas e homogeneizadas, e antes da análise, foram moídas em moinho de disco tipo "marconi".

Após a moagem, todas as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno e etiquetadas, permanecendo em freezer até o momento da análise.

3.2.2 PREPARAÇÃO DA LÃ DE VIDRO

3.2.2.1 REAGENTES

Acetona G.P.

Hexano G.P.

3.2.2.2 EQUIPAMENTO

Estufa (Sul Médica).

3.2.2.3 PROCEDIMENTO

Cerca de 20 g de lã de vidro foram tratadas, primeiramente, através de lavagem exaustiva com acetona, e, posteriormente, com hexano. Em seguida, levou-se à estufa a 80°C por duas horas⁽²⁴⁾

3.2.3 ATIVAÇÃO DO FLORISIL

3.2.3.1 EQUIPAMENTO

Estufa (Sul Médica).

3.2.3.2 PROCEDIMENTO

Tomou-se 250 g de Florisil com granulometria malha 60/80 e ativou-se por 12 horas à temperatura de 130°C.

3.2.4 PREPARAÇÃO DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS

3.2.4.1 REAGENTES

Metil silicone a 100% (SE-30)

Clorofórmio G.P.

Chromossorb WHP

Silicone com massa molecular média 2000 (DC-200).

3.2.4.2 EQUIPAMENTOS

.Estufa (Sul Médica)
Banho-maria (Fanen)
Bomba de vácuo (Unimed)

3.2.4.3 PROCEDIMENTO

SE-30 a 2% - Pesou-se analiticamente 0,1200 g de metil silicone a 100% em um copo de bequer de 50 ml e dissolveu-se completamente com 20 ml de clorofórmio. Transferiu-se para uma cápsula de porcelana de fundo chato, utilizando-se mais 100 ml de clorofórmio para lavar o bequer. Pesou-se 5,8800 g de Chromossorb WHP e adicionou-se à cápsula de porcelana. Colocou-se um adicional de 100 ml de clorofórmio e homogenizou-se bem. Evaporou-se em banho-maria com agitação esporádica. Quando a fase estava quase seca, levou-se à estufa a 80°C por duas horas para proporcionar a evaporação total do solvente. Preparou-se um total de 6,000 g de recheio para o empacotamento de uma coluna cromatográfica de 1,80 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno.

OV-101 a 3% - Pesou-se analiticamente 0,1800 g de silicone com massa molecular média 2000 em um copo de bequer de 50 ml e dissolveu-se completamente com clorofórmio. Transferiu-se para uma cápsula de porcelana de fundo chato. Utilizou-se mais 100 ml de clorofórmio para lavar o bequer. Pesou-se 5,8200 g de Chromossorb WHP e adicionou-se à cápsula de porcelana. Colocou-se um adicional de 100 ml de clorofórmio e homogenizou-se bem. Evaporou-se em banho-maria com agitação esporádica. Quando a fase estava quase seca, levou-se à estufa a 80°C por duas horas para proporcionar a total evaporação do solvente. Preparou-se um total de 6,000 g de recheio para o empacotamento de uma coluna cromatográfica de 1,80 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno.

Para o empacotamento das colunas, tomou-se uma espiral de vidro vedada em uma das extremidades com um chumaço de lã de vidro, a qual foi parcialmente recheada com 5 cm da fase estacionária, seguida de outro chumaço de lã de vidro (pré coluna). Pela outra extremidade foi adicionado o restante do recheio, com o auxílio de uma bomba de vácuo. Após totalmente preenchida, colocou-se uma quantidade de lã de vidro de aproximadamente 5 cm para vedar o o

rifício.

Todas as colunas após o empacotamento sofreram um condicionamento, que consistiu no aquecimento das mesmas, à temperatura de 250°C, com purgação com nitrogênio por 72 horas.

3.2.5 MÉTODO DE ANÁLISE RESIDUAL DE PROPARGITO

3.2.5.1 REAGENTES

Acetona G.P. a 4%
Alumina
Florisil 60/80 mesh (Merck)
Hexano G.P.
Isopropanol G.P.
Lã de vidro
Nitrometano G.P.
Papel de filtro faixa preta
Papel de filtro Whatman nº 01
Solução de cloreto de sódio a 3%
Sulfato de sódio anidro G.P.
Tiosulfato de sódio G.P.
Tolueno G.P.

3.2.5.2 EQUIPAMENTOS

Agitador mecânico (Stolmann)
Balança analítica (Mettler)
Balança digital (Mettler)
Bomba de vácuo (Unimed)
Cromatógrafo a gás (C.G. - modelo 3737)
Dimivolt (Prodicil)
Integrador processador (C.G. - modelo 100)
Liquidificador com copo de alumínio (Britânia - modelo SL)
Moinho marconi (Tecnal - modelo TE 090)
Registrador (C.G.)
Rotavapor (Büchi - modelo RE)

3.2.5.3 PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método para análise residual de propargito, desenvolvido neste trabalho, teve como base o método de DE VINE-SISKEN⁽¹²⁾ modificado, que estabelece a metodologia analítica para amostras aquosas e oleosas.

O método requer uma trituração prévia da amostra e posterior extração com um solvente adequado, seguida de uma limpeza em coluna de vidro, com recheio específico para cada tipo de amostra (aquosa ou oleosa). Segue-se a concentração do eluato e leitura através de cromatografia com gás, utilizando um cromatógrafo com detector fotométrico de chama, equipado com filtro específico para enxofre (394 nm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESCOLHA DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS

Foram testadas cinco colunas cromatográficas diferentes, sendo todas de vidro, com 1,80 m de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. O fluxo do gás de arraste (nitrogênio 100 ml/min), o suporte sólido (Chromosorb WHP), e a quantidade de padrão injetado (50 µg/ml) foram os mesmos para os cinco tipos de colunas. O Quadro 1 ilustra os resultados obtidos.

QUADRO 1 - Colunas cromatográficas e condições usadas para a determinação do propargito.

PARÂMETROS	COLUNA 1 SE-30 a 4% + QF-1 a 6%	COLUNA 2 DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%	COLUNA 3 OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%	COLUNA 4 OV-101 a 3%	COLUNA 5 SE-30 a a 2%
Temper. da coluna	174°C	186°C	190°C	190°C	195°C
Temper. de detector	211°C	218°C	210°C	216°C	225°C
Temper. vaporizador	215°C	210°C	200°C	208°C	216°C
Tempo de retenção aproximado	3 min	4 min	7 min	4,5-5,0 min	4,5 min
Nº de pratos teóricos	36	164	264	251	55

Os cromatogramas nºs 3,4,5,6 e 7 (Figuras 12,13,14,15, e 16) mostram que o propargito apresentou picos bem nítidos em todas as colunas testa

das; colunas de baixa e média polaridade. O pico do composto mostrou-se afilado e sem cauda, porém o cálculo do número de pratos teóricos, que é um parâmetro importante a ser considerado na resolução da coluna, apresentou-se com valores muito baixos para as colunas 1 e 5, recomendadas em trabalhos feitos por ZWEIG⁽⁵³⁾. As colunas 2, 3 e 4 foram as que apresentaram maior número de pratos teóricos. As colunas 2 e 3 são propostas por DEVINE & SISKEN⁽¹²⁾ e ZWEIG⁽⁵³⁾, respectivamente. A coluna 4 foi testada por ser uma fase estacionária de pouca polaridade, semelhante à DC-200, recomendada por vários autores^(12,50,53). O método apresentou uma sensibilidade de 0,1 ppm para amostras aquosas e oleosas.

Com base nos resultados apresentados, foram escolhidas para o trabalho as colunas 2, 3 e 4.

A quantidade mínima detectável do propargito foi testada nas três colunas escolhidas, verificando-se que teores de até 0,01 ppm são detectados, produzindo um sinal gráfico maior que o dobro do ruído do aparelho.

4.2 SUBSTITUIÇÃO DE BENZENO POR TOLUENO

Há muito tempo é sabido que o benzeno é tóxico. A exposição a esse solvente tem causado câncer em animais e no homem. Como resultado, o seu uso tem sido severamente restrito. A proposta de SMILO⁽⁴¹⁾ de substituir o benzeno utilizado no método desenvolvido por DEVINE & SISKEN⁽¹²⁾, na preparação da coluna de Florisil para análise de amostras aquosas e na preparação da coluna de alumina e eluição do propargito em amostras oleosas, foi testado neste trabalho.

Foram utilizadas três amostras de tomate, como representantes de substratos aquosos e três amostras de algodão no teste para substratos oleosos. As análises foram feitas em duplicata. Os tomates foram contaminados com 1,5; 1,0 e 0,5 ppm e o algodão com 1,0; 0,5 e 0,25 ppm de padrão de propargito com pureza de 99%. Os resultados obtidos estão demonstrados nos Quadros 2 e 3. Para a quantificação dos tomates, utilizou-se uma coluna DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1% em Chromosorb WHP, com as seguintes condições de temperatura: $T_c = 186^{\circ}\text{C}$; $T_d = 218^{\circ}\text{C}$; $T_v =$

Cromatograma nº: 03

Coluna: SE-30 a 4% + QFI a 6%

Tc: 174°C N₂: 100 ml/min

Td: 211°C Ar: 20 ml/min

Tv: 215°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

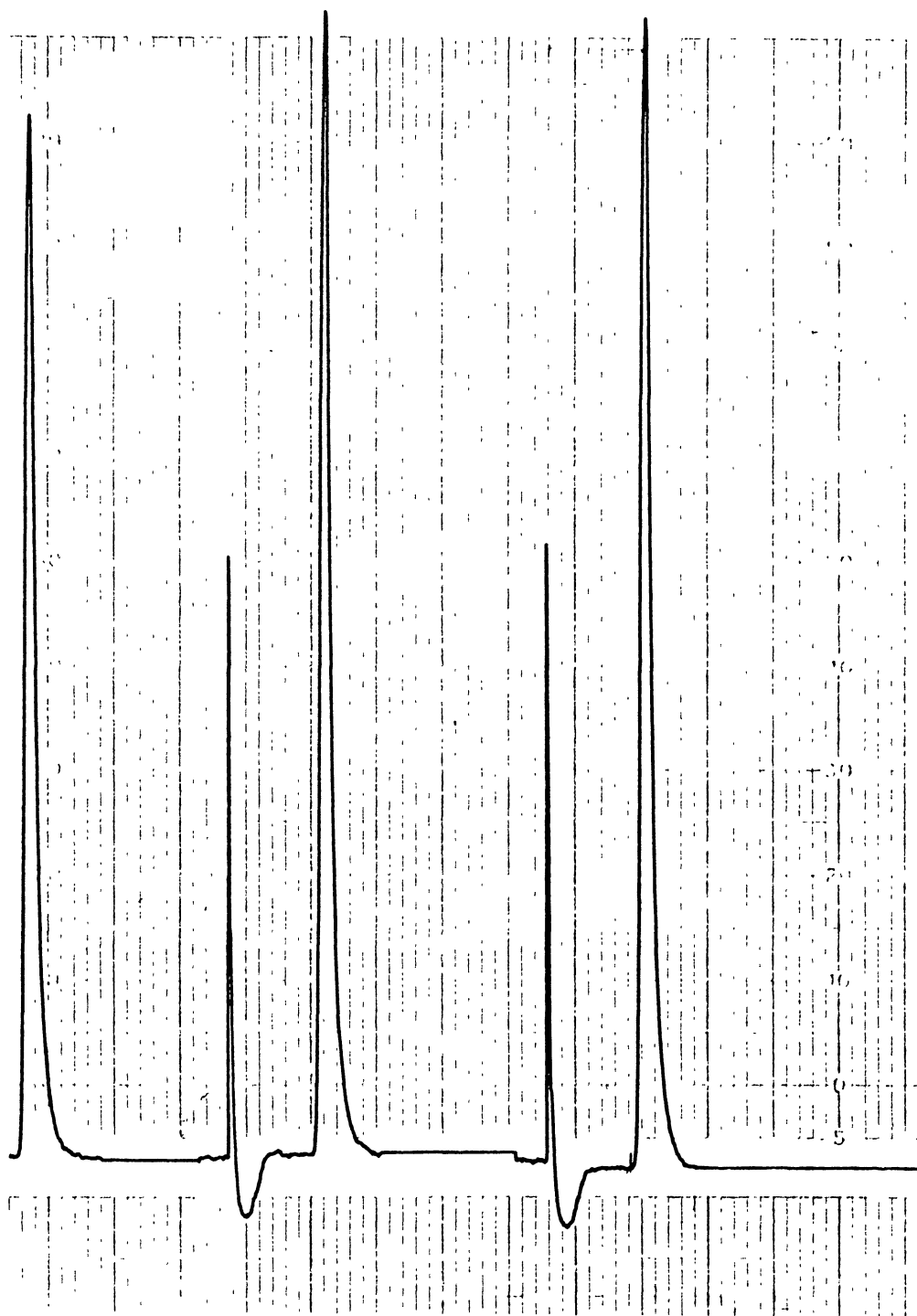


FIGURA 12 - Cromatograma nº 03 - Padrão de propargito detectado na coluna 1.

Cromatograma nº: 04

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186°C N₂: 100 ml/min

Td: 218°C Ar: 20 ml/min

Tv: 210°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

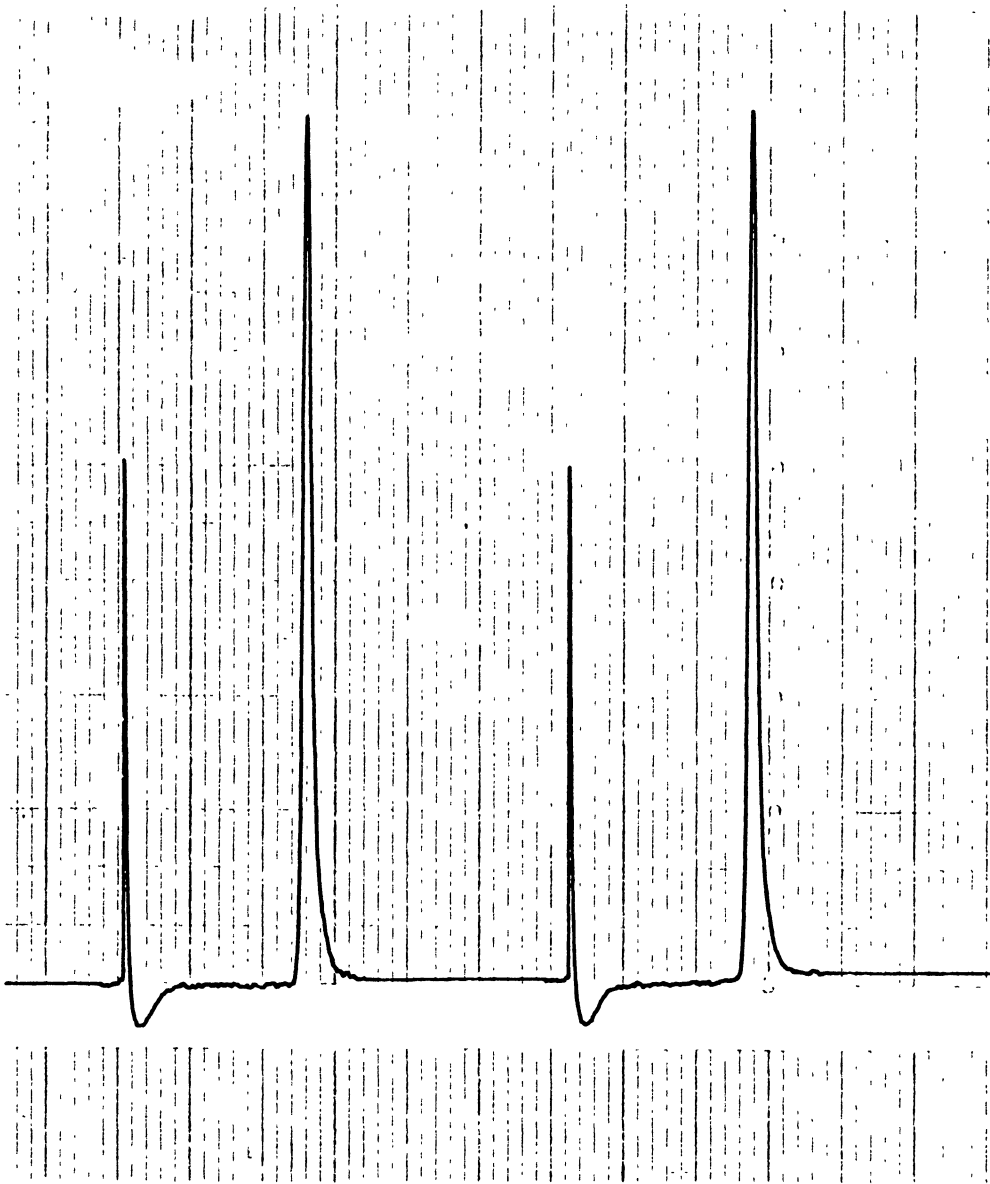


FIGURA 13 - Cromatograma nº 04 - Padrão de propargito detectado na coluna 2.

Cromatograma nº: 05

Coluna: OV-17 a 1,5 + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Id: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl



FIGURA 14 - Cromatograma nº 05 - Padrão de propargito detectado na coluna 3.

Cromatograma nº: 06

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

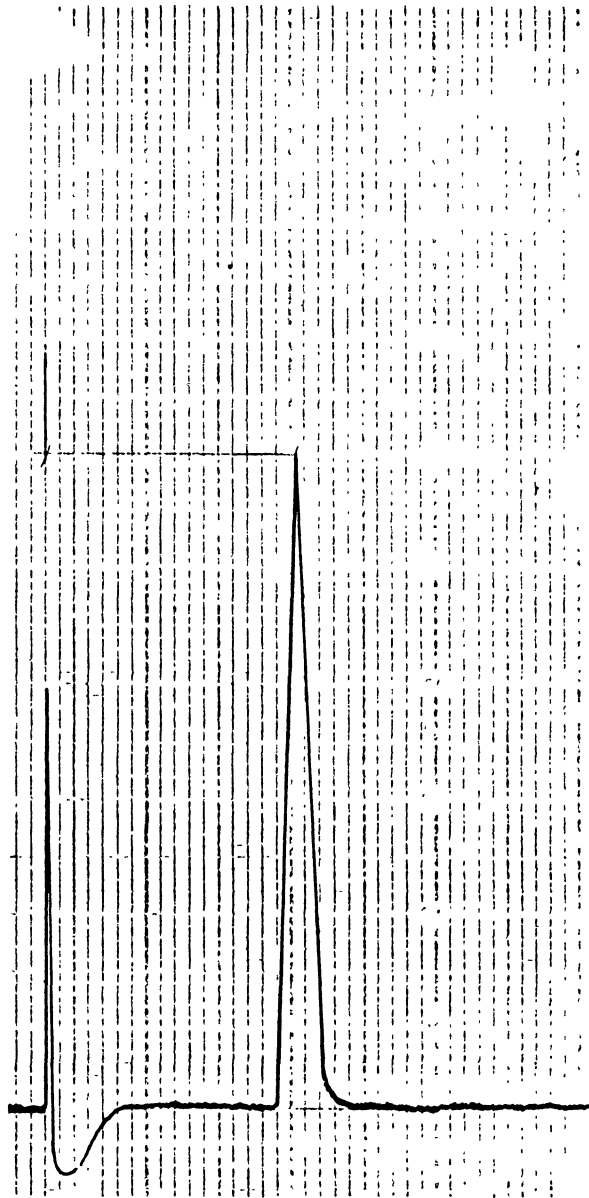


FIGURA 15 - Cromatograma nº 06 - Padrão de propargito detectado na coluna 4.

Cromatograma nº: 07

Coluna: SE-30 a 2%

Tc: 195°C N₂: 100 ml/min

Td: 225°C Ar: 20 ml/min

Tv: 216°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

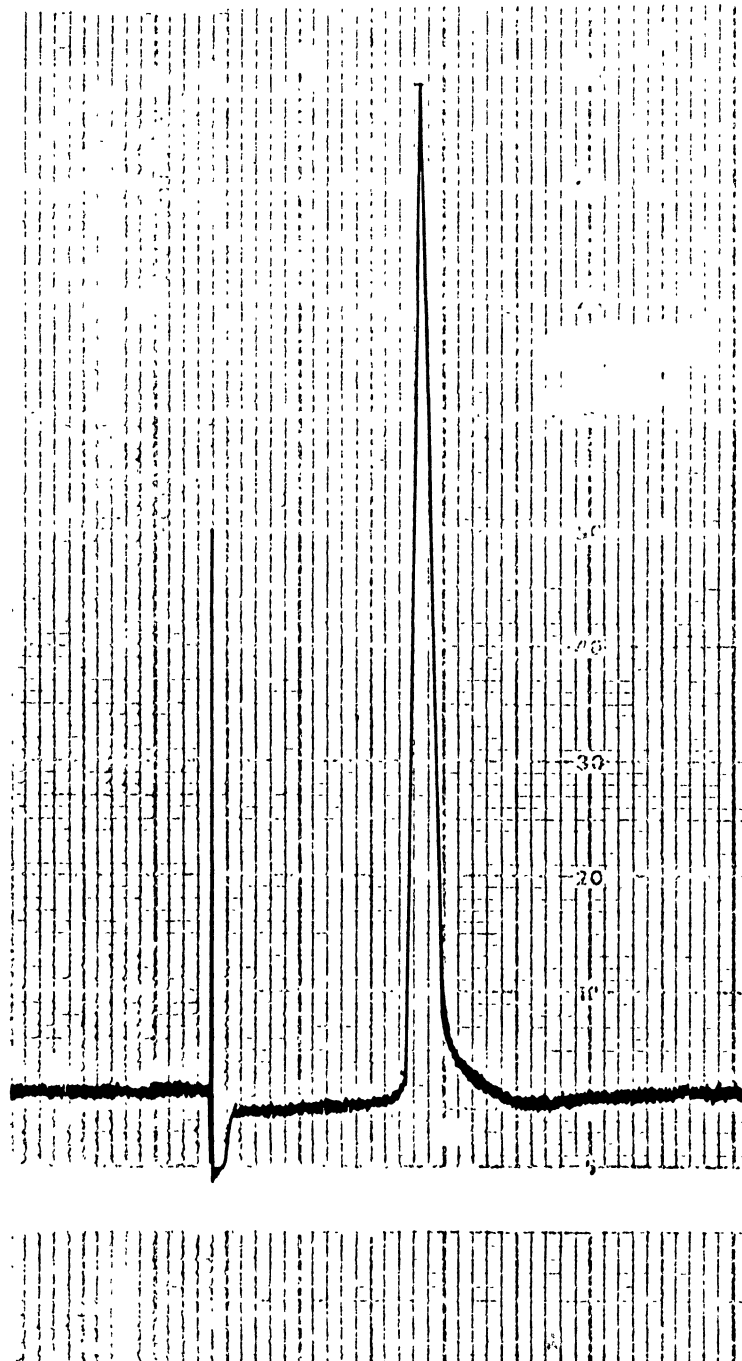


FIGURA 16 - Cromatograma nº 07 - Padrão de propargito detectado na coluna 5.

210°C. As amostras de algodão foram cromatografadas com uma coluna OV-101 a 3% em Chromosorb WHP, sob as seguintes condições de temperatura: Tc = 190°C; TD = 216°C; Tv = 208°C. Em ambas as situações, utilizou-se o nitrogênio como gás de arraste à vazão de 100 ml/min.

QUADRO 2 - Recuperações obtidas em tomate com substituição de benzeno por tolueno.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO ANTES DA COLUNA ppm	CONCENTRAÇÃO APÓS A COLUNA ppm	RECUPERAÇÃO %
1A	1,5	0,99	66
1B	1,5	1,02	68
2A	1,0	0,70	70
2B	1,0	0,71	71
3A	0,5	0,32	64
3B	0,5	0,37	74

FAIXA DE RECUPERAÇÃO: 64% a 74%

QUADRO 3 - Recuperações obtidas em algodão com substituição de benzeno por tolueno.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO ANTES DA COLUNA ppm	CONCENTRAÇÃO APÓS A COLUNA ppm	RECUPERAÇÃO %
1A	1,0	0,73	73
1B	1,0	0,95	95
2A	0,5	0,40	80
2B	0,5	0,49	98
3A	0,25	0,22	88
3B	0,25	0,20	80

FAIXA DE RECUPERAÇÃO: 73 a 98%

As recuperações obtidas para as amostras de tomate ficaram entre 64 a 74% e as de algodão entre 73 a 98%. Valores considerados regulares para amostras aquosas e bons para oleosas. Em pesquisa semelhante, SMILO⁽⁴¹⁾ obteve recuperações de 86 a 105,8% em pêssegos e 72,5 a 97,4% em nozes, quantificando o propargito através de método radioativo, utilizando ¹⁴C. Na apresentação do método, o autor enfatiza a necessidade de se efetuar a mesma pesquisa, utilizando quantificação por cromatografia com gás. Em princípio, considerou-se possível a troca do solvente. Posteriormente, melhorou-se as recuperações das amostras aquosas, com a modificação de dois parâmetros: polaridade e volume do solvente de eluição.

4.3 PROPORÇÃO E VOLUME DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO - AMOSTRAS AQUOSAS

Para melhorar os índices de recuperação nas amostras aquosas, modificou-se a polaridade do solvente de eluição do propargito da coluna de limpeza e a quantidade da mistura de solventes. Para o teste, utilizou-se amostras de tomate contaminadas com 0,5 e 1,0 ppm de padrão de propargito com pureza de 99%. A mesma coluna e as mesmas condições cromatográficas foram usadas no teste de substituição do benzeno. Os resultados obtidos estão expostos nos Quadros 4 e 5..

Os resultados do Quadro 4 evidenciaram que a partir da concentração de 4,0% de acetona em hexano, as faixas de recuperação sofrem um acentuado acréscimo, permanecendo com ótimos índices de recuperação. Porém, a partir de concentrações de 4,5% de acetona, verificou-se o aparecimento de outras substâncias que, devido à polaridade, são carregadas com o solvente e apresentaram-se na forma de mais um pico no cromatograma (Figuras 17, 18 e 19, cromatogramas nºs 08, 09 e 10). Devido a esse fato, estipulou-se como concentração ideal de acetona 4,0% em hexano, visto satisfazer a condição de uma excelente recuperação, aliada à obtenção de um cromatograma mais limpo.

As recuperações obtidas, aumentando-se em 10 ml o volume do solvente de eluição do propargito da coluna de limpeza, demonstraram ser melhores que as obtidas com a quantidade recomendada originalmente por DEVINE-SISKEN⁽¹²⁾, volume de 130 ml. Com

um aumento maior do volume, não houve diferenças nos índices de recuperação. Dessa forma, adotou-se como volume ótimo a ser usado, 140 ml da mistura de solventes: acetona a 4% em hexano (Quadro 5).

QUADRO 4 - Mudança de polaridade do solvente de eluição do propargito.

AMOSTRAS	ACETONA %	QUANTIDADE ADICIONADA ppm	QUANTIDADE RECUPERADA ppm	RECUPERAÇÃO %	FAIXA DE RECUPERAÇÃO %
A1	3,0	0,5	0,29	58	58-70
A2	3,0	0,5	0,31	62	
A3	3,0	1,0	0,70	70	
A4	3,0	1,0	0,68	68	
B1	3,5	0,5	0,35	70	62-72
B2	3,5	0,5	0,31	62	
B3	3,5	1,0	0,68	68	
B4	3,5	1,0	0,72	72	
C1	4,0	0,5	0,47	94	93-98
C2	4,0	0,5	0,49	98	
C3	4,0	1,0	0,93	93	
C4	4,0	1,0	0,95	95	
D1	4,5	0,5	0,49	98	88-102
D2	4,5	0,5	0,51	102	
D3	4,5	1,0	1,0	100	
D4	4,5	1,0	0,88	88	
E1	5,0	0,5	0,45	90	80-99
E2	5,0	0,5	0,46	92	
E3	5,0	1,0	0,80	80	
E4	5,0	1,0	0,99	99	

QUADRO 5 - Volume de eluição do propargito da coluna de limpeza.

AMOSTRAS	VOLUME ml	QUANTIDADE ADICIONADA ppm	QUANTIDADE RECUPERADA ppm	RECUPERAÇÃO %
A1	130	0,5	0,44	88
A2	130	0,5	0,32	80
A3	130	0,5	0,45	90
B1	140	0,5	0,49	98
B2	140	0,5	0,51	102
B3	140	0,5	0,49	98
C1	150	0,5	0,49	98
C2	150	0,5	0,50	100
C3	150	0,5	0,48	96

4.4 TEMPO DE EXTRAÇÃO

Usou-se para a extração do ingrediente ativo das amostras um extrator de Stolmann, na forma de um agitador mecânico acoplado a um redutor de voltagem, que possibilitou o controle da velocidade de rotação. O agitador comportava o uso de seis garrafas de vidro Pirex com capacidade de um litro. A utilização desse equipamento permitiu estudar o tempo ótimo de extração para as duas categoria de amostras, aquosas e oleosas.

Amostras de maçã e algodão, contaminadas com 1,0 ppm de padrão analítico de propargito com pureza de 99%, foram extraídas em seis períodos de tempo diferentes: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

Para a quantificação das amostras de maçã, utilizou-se uma coluna DC-200 a 4,8% + Carbowax com 0,1% em Chromosorb WHP, com temperaturas de operação de: $T_c = 186^{\circ}\text{C}$; $T_d = 218^{\circ}\text{C}$. $T_v = 210^{\circ}\text{C}$. A quantificação do propargito no algodão foi feita com uma coluna OV-101 a 3% em Chromosorb WHP, com as seguintes condições de temperatura: $T_c = 190^{\circ}\text{C}$; $T_d = 216^{\circ}\text{C}$. $T_v = 208^{\circ}\text{C}$. O gás de arraste para todas as análises foi o nitrogênio; à vazão de 100 ml/min. Os resultados encontrados são apresentados nos Quadros 6 e 7 e Figura 20.

Cromatograma nº: 08

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

T_c: 190^oC N₂: 100 ml/min

T_d: 210^oC Ar: 20 ml/min

T_v: 200^oC H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl

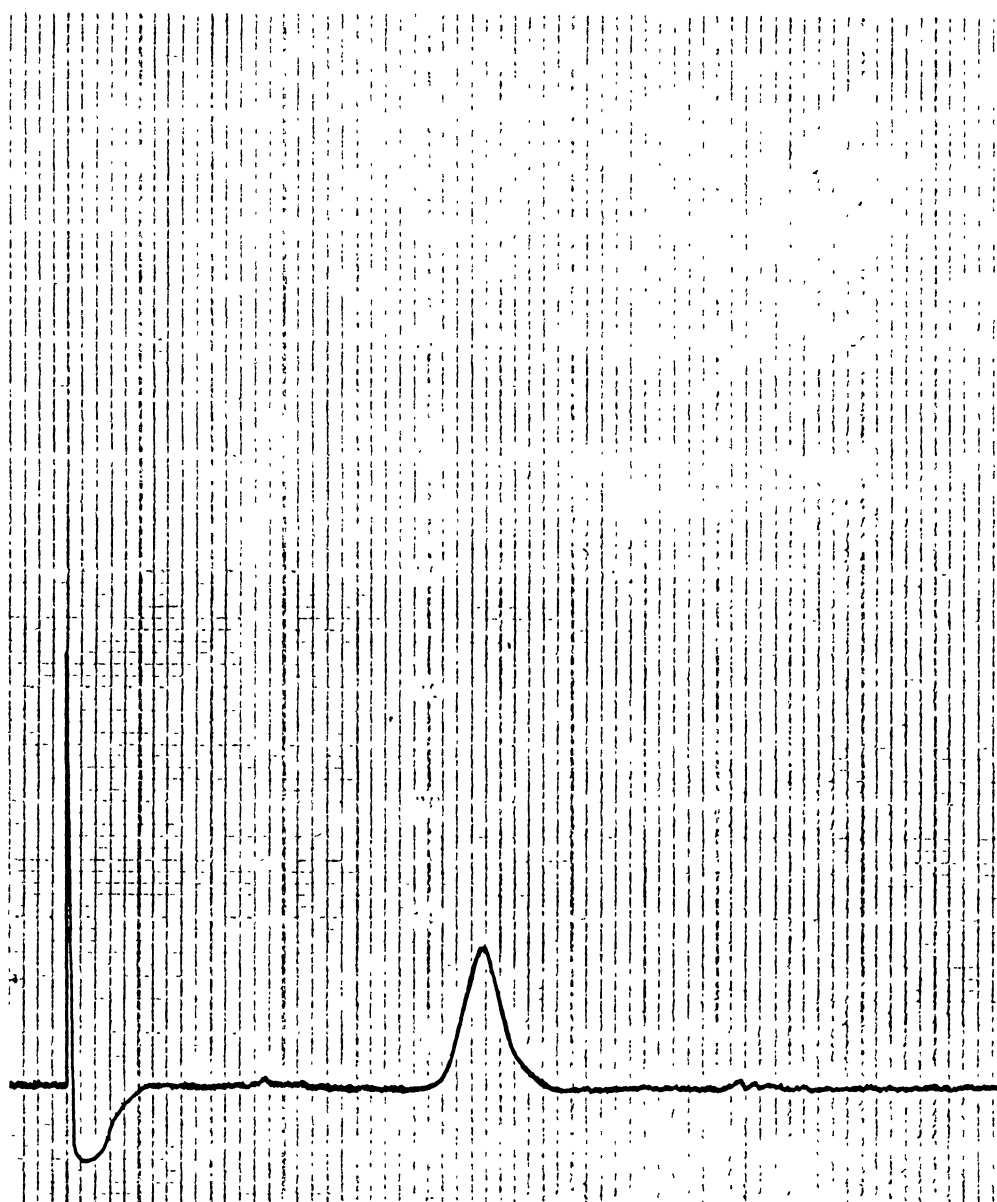


FIGURA 17 - Cromatograma nº 08 - Propargito eluído com 140 ml de acetona a 3,5% em hexano.

Cromatograma nº: 09

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C

N₂: 100 ml/min

Td: 210°C

Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C

H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl

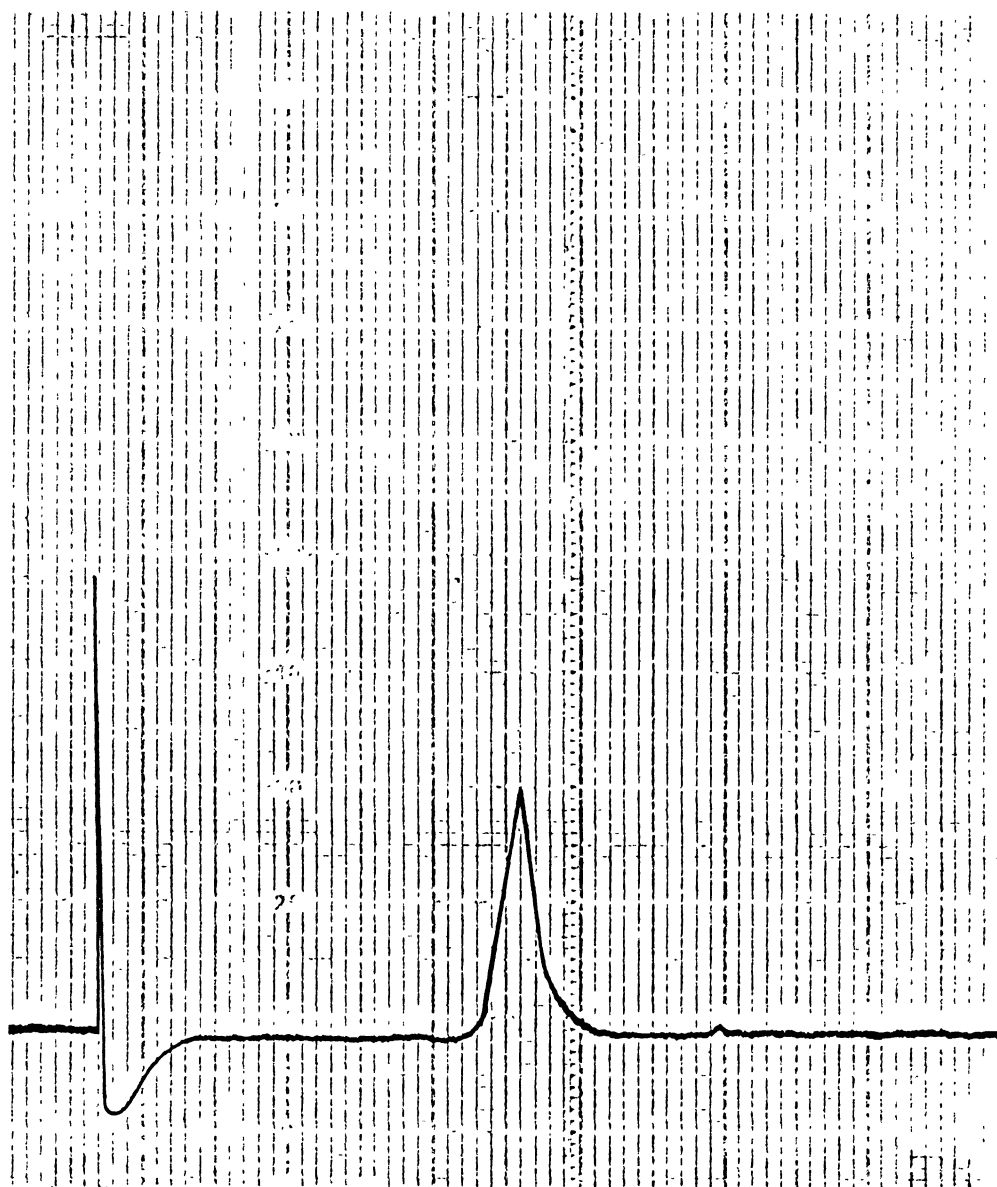


FIGURA 18 - Cromatograma nº 09 - Propargito eluído com 140 ml de acetona a 4,0% em hexano.

Cromatograma nº: 10

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

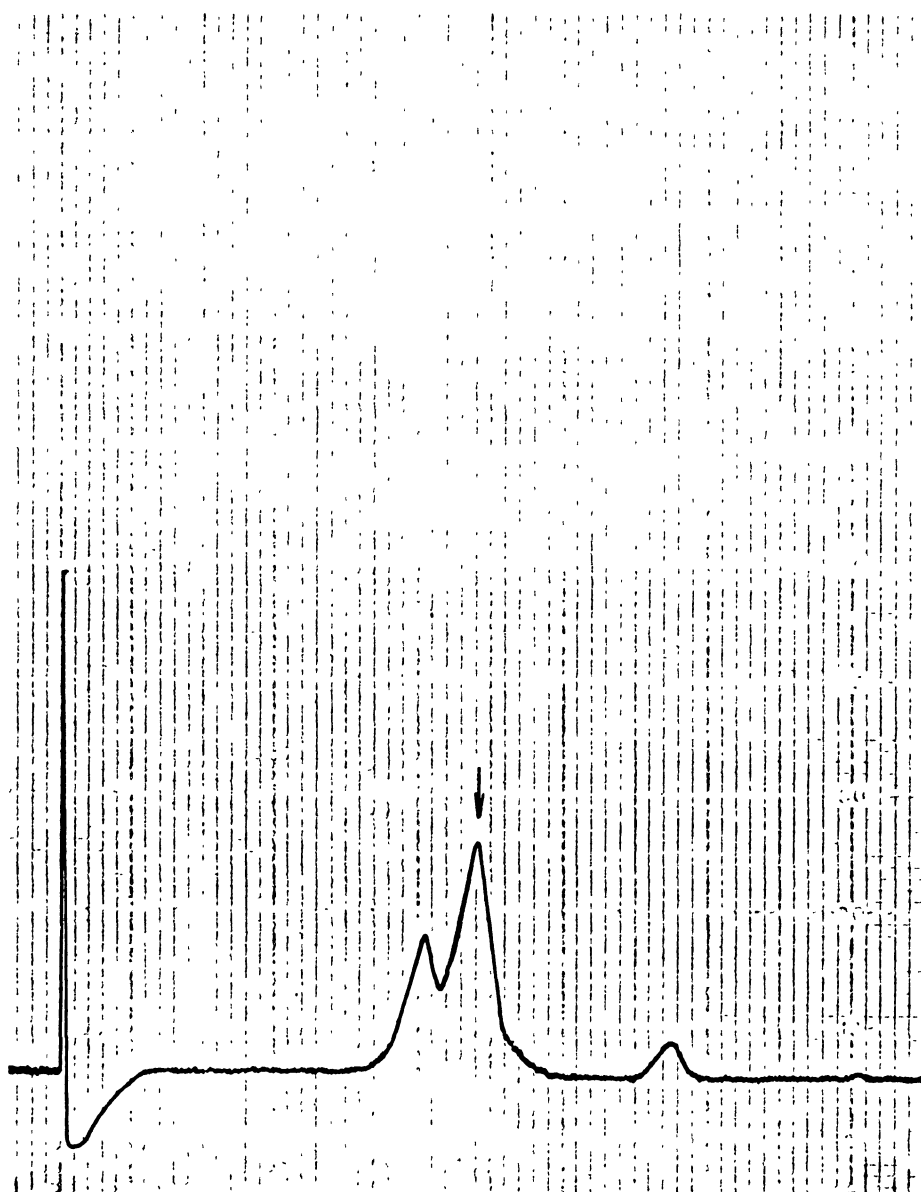


FIGURA 19 - Cromatograma nº 10 - Propargito eluído com 140 ml de acetona a 4,5% em hexano.

QUADRO 6 - Tempo de extração para amostras de maçã.

AMOSTRAS	TEMPO min.	QUANTIDADE ADICIONADA ppm	QUANTIDADE EXTRAÍDA ppm	RECUPERAÇÃO %	RECUPERAÇÃO MÉDIA %
A	10	1,0	0,58 0,57	58 57	57,5
B	20	1,0	0,75 0,78	75 78	76,5
C	30	1,0	0,87 0,99	87 99	93
D	40	1,0	0,98 0,95	98 95	96,5
E	50	1,0	0,98 0,93	98 93	95,5
F	60	1,0	0,83 0,95	83 95	89

QUADRO 7 - Tempo de extração para amostras de algodão.

AMOSTRAS	TEMPO min.	QUANTIDADE ADICIONADA ppm	QUANTIDADE EXTRAÍDA ppm	RECUPERAÇÃO %	RECUPERAÇÃO MÉDIA %
A	10	1,0	0,68 0,73	68 73	70,5
B	20	1,0	0,89 0,97	89 97	93
C	30	1,0	0,99 1,04	99 104	101,5
D	40	1,0	0,89 0,99	89 99	94
E	50	1,0	0,97 1,01	97 101	99
F	60	1,0	1,02 0,95	102 95	98,5

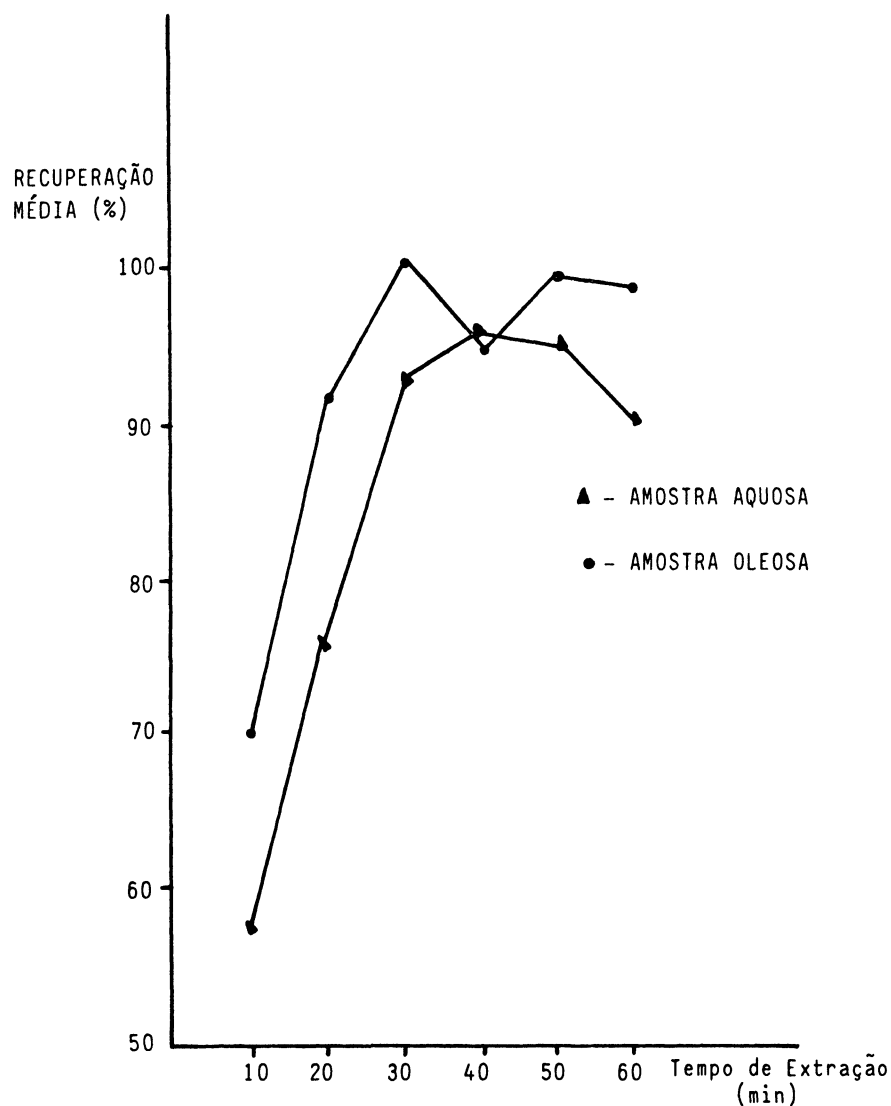


FIGURA 20 - Recuperação média e tempo de extração

Com base nos resultados obtidos, estimou-se como tempo ideal de extração, nas condições descritas, para as amostras aquosas, 40 min e, para as amostras oleosas, 30 min.

4.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO POR MACERAÇÃO E EXTRAÇÃO SUPERFICIAL

É sabido que o propargito não é um acaricida sistêmico, portanto não deve penetrar no interior da planta. Porém, segundo estudos feitos por DEVINE & SISKEN⁽¹²⁾, essa possibilidade existe. Assim, efetuou-se a comparação entre os dois tipos de

extração: a superficial, descrita no método de LANE⁽²⁷⁾ e a extração por maceração, proposta nos trabalhos de DEVINE & SISKEN⁽¹²⁾.

Para o estudo, foram tomadas duas amostras de maçã, que apresentaram índices residuais bem elevados. As amostras foram analisadas em duplicata. Para o caso da extração superficial, as frutas foram manualmente cortadas em quatro partes, enquanto que no outro caso, as frutas, após cortadas, foram moídas em liquidificador. O tratamento recebido pelos frutos foi feito com o produto comercial, na forma de um concentrado emulsionável, com 720 g/l do princípio ativo (Omite 720 BR). A amostra A sofreu um tratamento com 72 g/100 l de i.a. e os frutos foram colhidos 7 dias após a aplicação. A amostra B foi tratada com 144 g/100 l de p.i. e os frutos foram colhidos 21 dias após a aplicação. A quantificação dos resíduos foi feita através de uma coluna à base de DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1% com suporte sólido de Chromosorb WHP temperaturas de: Tc-186°C; Td-218°C; Tv-210°C. O nitrogênio foi o gás usado como fase móvel. O Quadro 8 apresenta os resultados obtidos com os dois tipos de extração.

QUADRO 8 - Comparação entre os dois tipos de extração.

AMOSTRAS	QUANTIDADE i.a. g/100 l	INTERVALO DE COLHEITA dias	EXTRAÇÃO SUPERFICIAL ppm	EXTRAÇÃO POR MACERAÇÃO ppm	DIFE- RENÇA %
A	72	7	3,72	4,41	15,64
			3,37	4,20	19,76
B	144	21	2,90	3,65	20,54
			3,01	3,80	20,79

Com o método de extração por maceração obteve-se valores em média 19,18% mais altos que os obtidos por extração superficial, concluindo-se que aproximadamente 19% do princípio ativo aplicado penetra no fruto, se não até o centro, pelo menos além da casca. Por esse motivo, ao triturar-se a amostra, o solvente de extração tem a possibilidade de um contacto maior com a fruta, permitindo uma extração mais eficiente, obtendo-se teores

mais altos de resíduos no resultado final.

4.6 MÉTODO ANALÍTICO OTIMIZADO

4.6.1 PROCEDIMENTO PARA AMOSTRAS AQUOSAS

Cem gramas de amostra, previamente triturados, foram transferidos para uma garrafa de extração de 1000 ml e adicionados 200 ml de hexano-isopropanol (1:1). Agitou-se em velocidade de 80 rpm durante 40 min. Terminada a agitação, o material foi em Büchner, usando papel de filtro faixa preta como camada filtrante e transferido para um funil de separação de 2000 ml, lavando-se cuidadosamente o filtro e o Kitazato com 100 ml de hexano-isopropanol (1:1). Os extratos foram lavados com duas porções de 500 ml de solução de cloreto de sódio a 3%, agitando-se durante um minuto, em cada lavagem. Deixou-se as fases separarem-se nitidamente e descartou-se a fase aquosa. O extrato remanescente, no funil de separação, foi passado por um funil comum contendo 30 g de sulfato de sódio anidro e coletado em um balão do evaporador rotatório de 500 ml. Lavou-se o funil de separação com 20 ml de hexano por três vezes. Passou-se os extratos de lavagem pelo sulfato de sódio anidro, lavou-se o funil de sulfato de sódio anidro com hexano e juntou-se aos restantes anteriormente filtrados. Os extratos foram evaporados até 15 ml em evaporador rotatório a vácuo com temperatura de banho de no máximo 40°C.

4.6.1.1 PREPARAÇÃO DA COLUNA DE LIMPEZA

Tomou-se uma coluna de vidro de 60 cm de comprimento e 13 mm de diâmetro interno, colocou-se um chumaço de lã de vidro, previamente lavada com hexano e seca a 110°C por 2 horas, e sobre este verteu-se 50 ml de tolueno. Empacotou-se a coluna com 12 g de Florisil ativado a 130°C por 12 horas, dando-se pequenas batidas na coluna com uma espátula para melhorar a distribuição do recheio. Escorreu-se o tolueno até o nível de Florisil, mantendo-o sempre molhado com tolueno. Adicionou-se o extrato concentrado no topo da coluna, com o auxílio de um pequeno funil. Lavou-se o balão que continha o extrato com duas vezes 20 ml de tolueno e verteu-se à coluna. Adicionou-se mais 100 ml de tolueno que foram lentamente descartados com as impurezas que

ainda encontravam-se no extrato. O propargito, retido na coluna de Florisil, foi eluído com 140 ml da mistura de acetona a 4% em hexano. Essa eluição foi bem lenta para que todo o produto pudesse ser carregado com a mistura de solventes. Evaporou-se o eluato, sob corrente de ar, até um volume de aproximadamente 5 ml. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 10 ml, completando-se o volume com hexano.

4.6.2 PROCEDIMENTO PARA AMOSTRAS OLEOSAS

Cem gramas de amostra, previamente moída, foram transferidos para uma garrafa de extração de 1000 ml. Adicionou-se 150 ml de nitrometano, 5 g de sulfato de sódio anidro e 1 g de tiosulfato de sódio. Agitou-se em velocidade média de 80 rpm durante 30 min. Filtrou-se os extratos em Büchner sobre papel Whatman nº 01. Lavou-se o Büchner e o Kitazato com 10 ml de nitrometano. Transferiu-se quantitativamente para um funil de separação de 1000 ml e extraiu-se com 30 ml de hexano, agitando-se por um minuto e deixando as fases separarem-se completamente. Filtrou-se a fase de nitrometano para um Bequer através de funil comum com papel Whatman nº 01. Evaporou-se a aproximadamente 3 ml, adicionou-se 50 ml de tolueno e continuou-se a evaporação até 20 ml, com temperatura máxima de 40°C no banho do evaporador.

4.6.2.1 PREPARAÇÃO DA COLUNA DE LIMPEZA

Como o Florisil não tem a capacidade de limpar eficientemente amostras oleosas. Os extratos, após a concentração a aproximadamente 20 ml, passaram por uma coluna de vidro de 60 cm de comprimento e 13 mm de diâmetro interno. Recheada com 10 g de Alumina, sob um chumaço de lã de vidro, previamente lavada com hexano e secada a 110°C por 2 horas, recoberta por 2 g de sulfato de sódio anidro. A coluna foi empacotada a seco e lavada com 50 ml de tolueno, que foi descartado até o nível do sulfato de sódio, mantendo a coluna molhada pelo tolueno. A amostra concentrada foi cuidadosamente transferida para a coluna, com o auxílio de um pequeno funil de vidro. Lavou-se o bequer que continha a amostra com duas porções de 10 ml de tolueno. Quando 20 ml passaram totalmente pelo sulfato de sódio, 30 ml de tolueno são adicionados. Os extratos foram coletados em um bequer e eva-

porados até 5 ml. Após a evaporação transferiu-se para um balão volumétrico de 10 ml, completando-se o volume com tolueno.

4.7 APLICAÇÃO DO MÉTODO

4.7.1 AMOSTRAS AQUOSAS

4.7.1.1 MAÇÃ

Foram analisadas nove amostras de maçã pelo método otimizado, as quais foram previamente tratadas com Omite 720 BR, segundo experimento preparado e aplicado por técnicos da EMBRAPA, como mostram os relatórios de campo apresentados no Apêndice.

Determinou-se o resíduo de propargito em oito amostras tratadas, uma amostra testemunha e uma amostra testemunha contaminada no laboratório.

Na amostra testemunha não se verificou nenhum pico, comprovando a eficiência da limpeza efetuada. (Figura 21).

A amostra testemunha contaminada foi adicionada com 1,00 ppm de padrão de propargito com 99% de pureza. A amostra passou por todas as etapas do método. O cromatograma apresentou um pico do princípio ativo bem nítido com uma excelente recuperação, calculada em 95%, (Figura 22).

As outras sete amostras, que sofreram tratamento com uma dosagem de 0,72 e 1,44 g/kg de propargito e que foram colhidas em 7, 15, 21 e 30 dias após a aplicação, apresentaram uma degradação do princípio ativo, demonstrada pelo Quadro 9. As amostras 8 e 9, que deveriam ter dado resultados proporcionalmente mais altos, foram reanalisadas, tendo sido comprovados os resultados anteriormente obtidos.

Os cromatogramas nºs 13,14,15,16,17,18,19 e 20 (Figuras nºs 23, 24,25,26,27,28,29 e 30) delineados a partir dos extratos purificados das amostras 2,3,4,5,6,7,8 e 9, respectivamente, apresentaram picos bem resolvidos e nítidos, sem interferência de picos contaminantes, o que comprova a eficiência do método otimizado quando maçã é o substrato.

QUADRO 9 - Resultados das análises de propargito em maçã obtidos pelo método otimizado.

AMOSTRAS	QUANTIDADE DE INGREDIENTE ATIVO g/l	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	RESÍDUO ppm	RECUPERAÇÃO %
1	-	-	< 0,01	-
2	0,72	30	0,44	95
3	1,44	30	2,34	95
4	0,72	21	1,74	95
5	1,44	21	3,65	95
6	0,72	15	3,21	95
7	1,44	15	4,41	95
8	0,72	7	0,86	95
9	1,44	7	3,80	95

Cromatograma nº: 11

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Tg: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

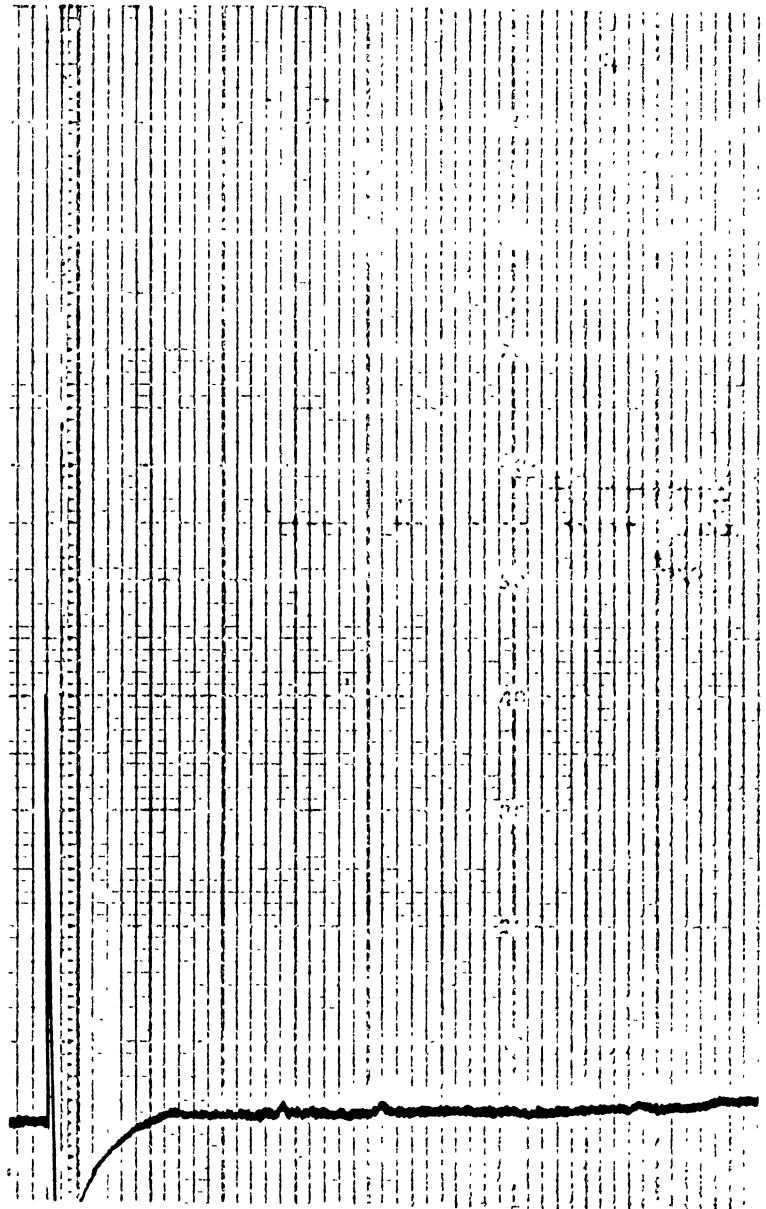


FIGURA 21 - Cromatograma nº 11 - Amostra testemunha (maçã).

Cromatograma nº: 12

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

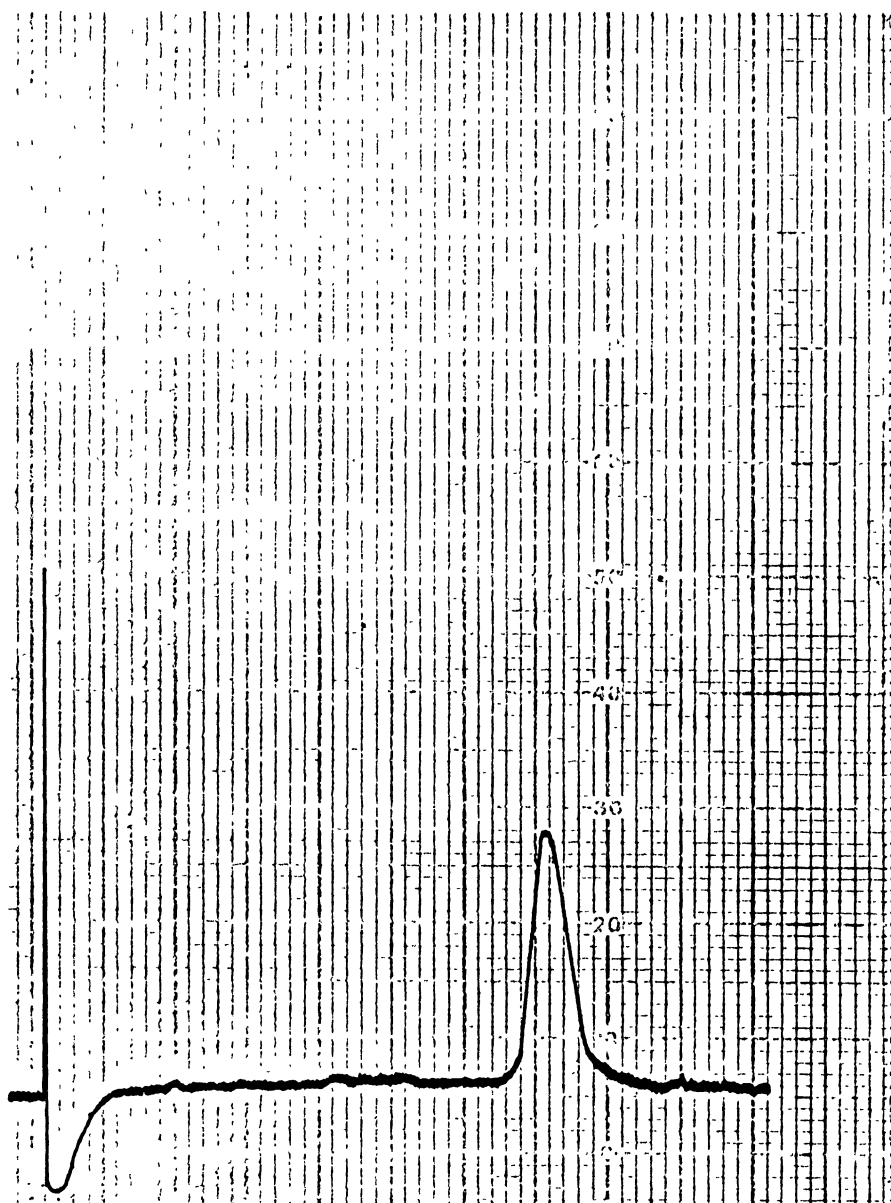


FIGURA 22 - Cromatograma nº 12 - amostra testemunha contaminada com 1 ppm de padrão de propargito (maçã).

Cromatograma nº: 13

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

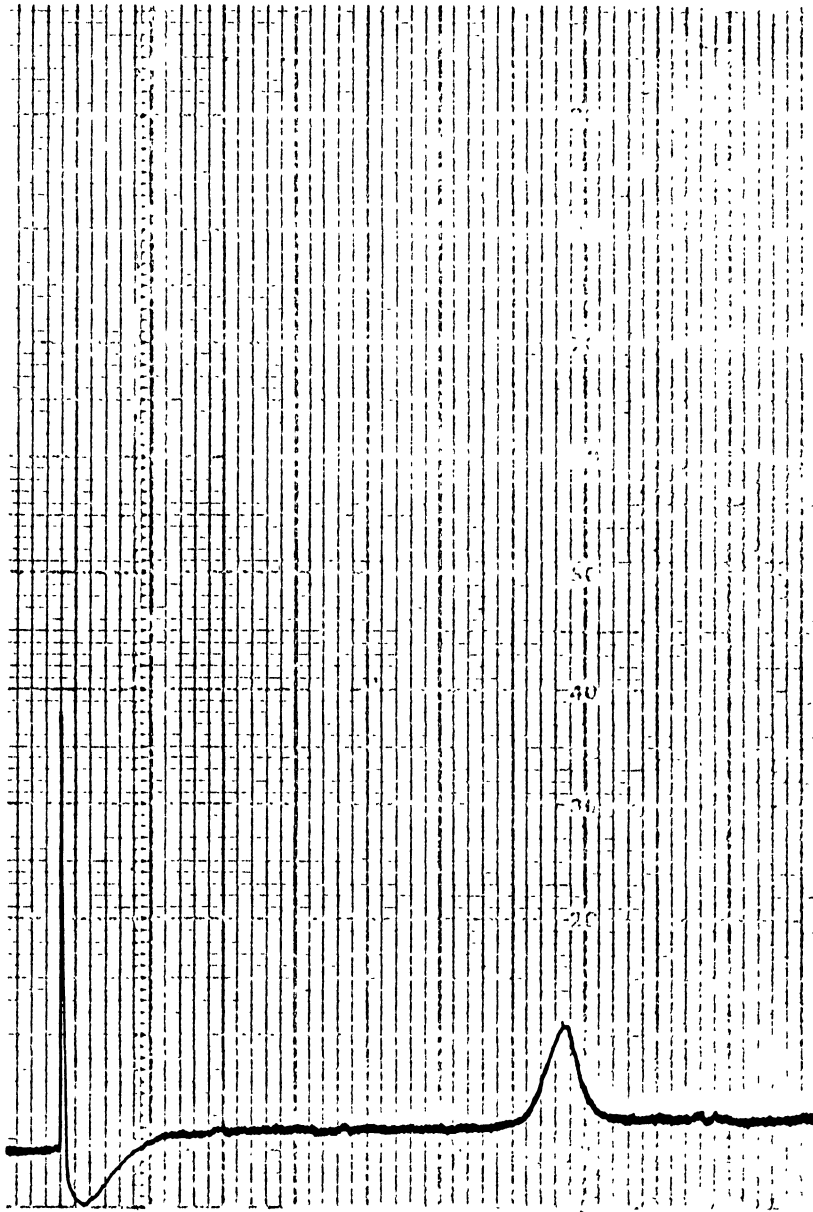


FIGURA 23 - Cromatograma nº 13 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 30 dias. (Amostra 2).

Cromatograma nº: 14

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Id: 216°C Ar: 20 ml/min

Iv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

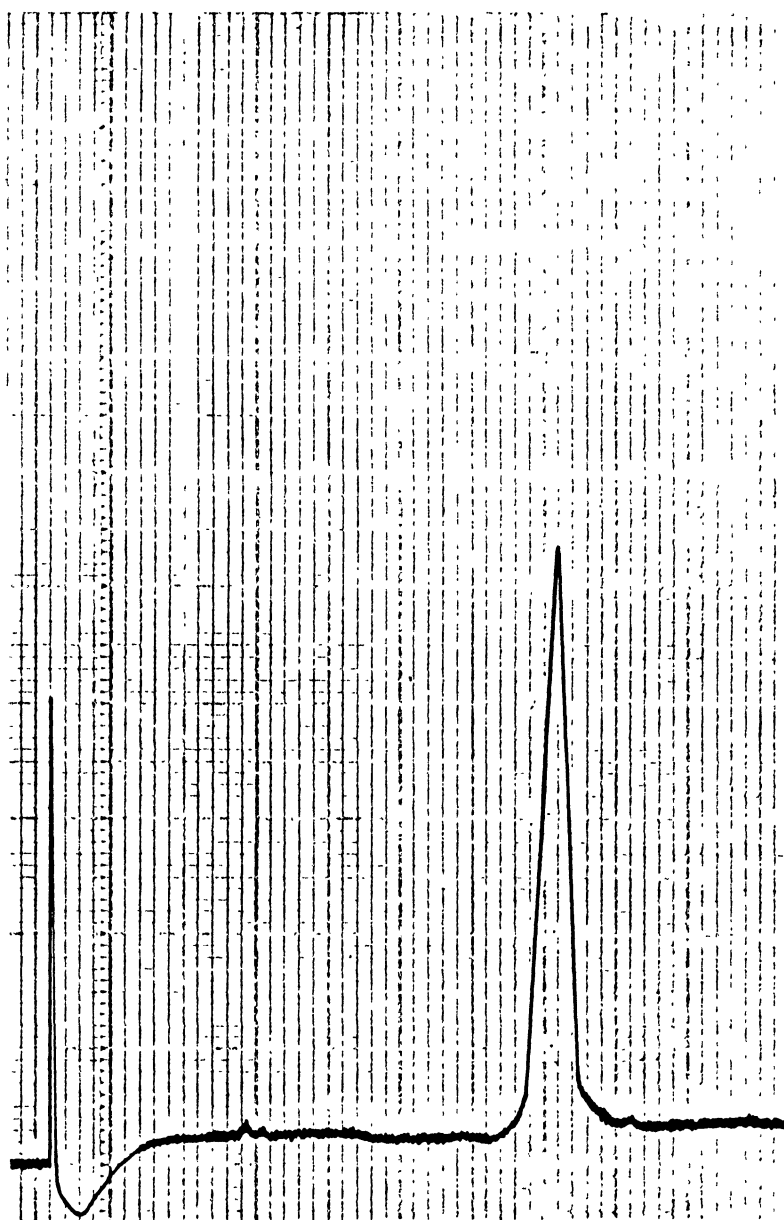


FIGURA 24 - Cromatograma nº 14 - Amostra de maçã, tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 30 dias. (Amostra 3).

Cromatograma nº: 15

Coluna: OV-101 a 3%

T_c: 190°C N₂: 100 ml/min

T_d: 216°C Ar: 20 ml/min

T_v: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

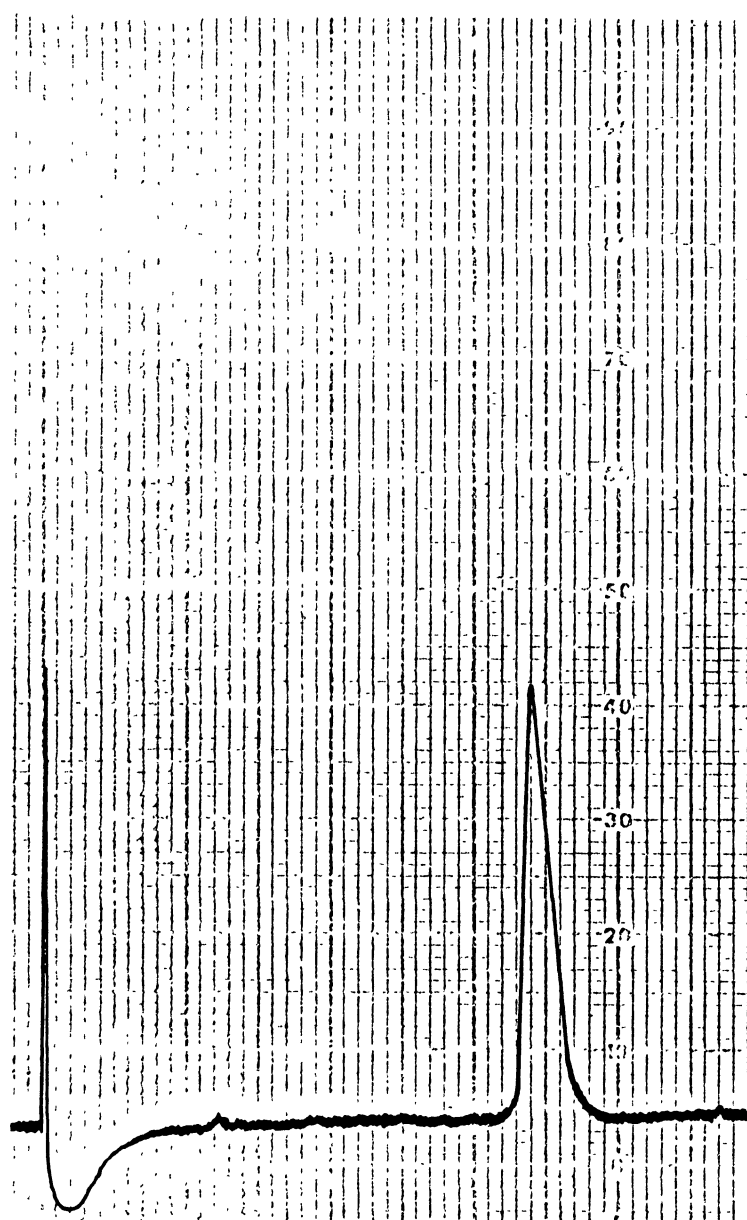


FIGURA 25 - Cromatograma nº 15 - Amostra de maçã, tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 21 dias. (Amostra 4).

Cromatograma nº: 16

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Id: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

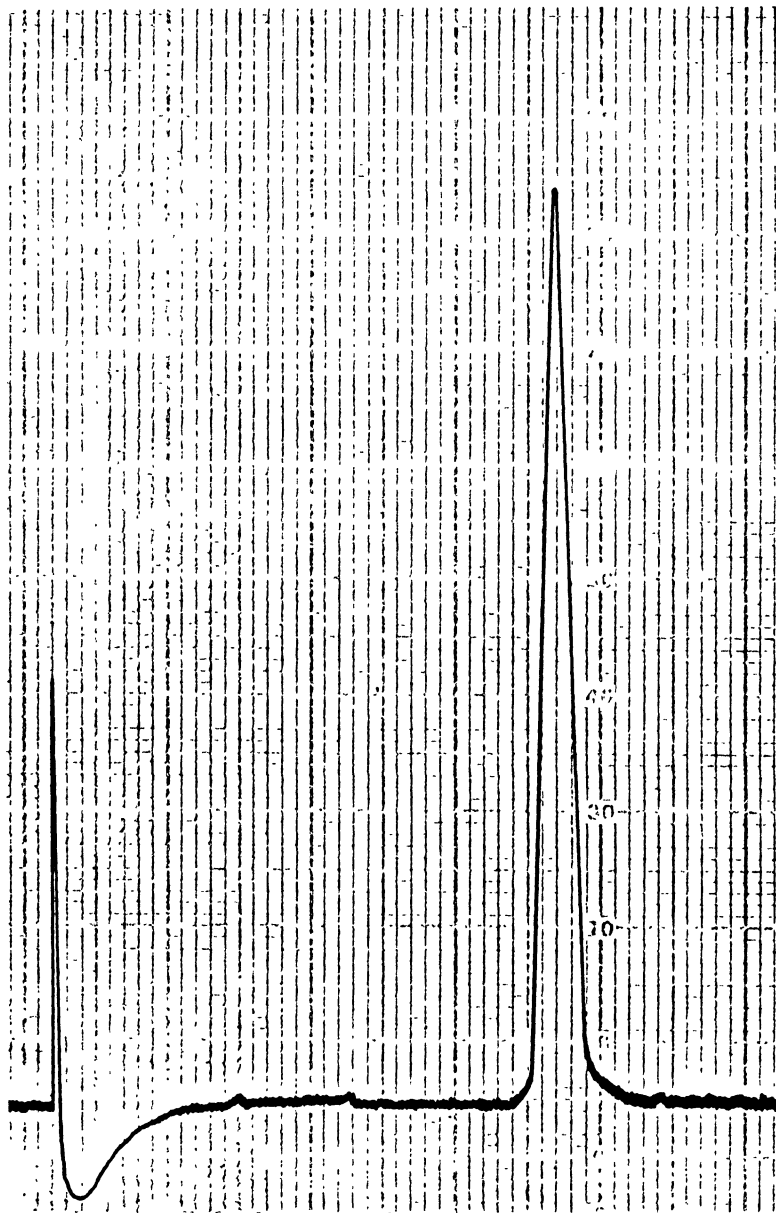


FIGURA 26 - Cromatograma nº 16 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 21 dias. (Amostra 5).

Cromatograma nº: 17

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl

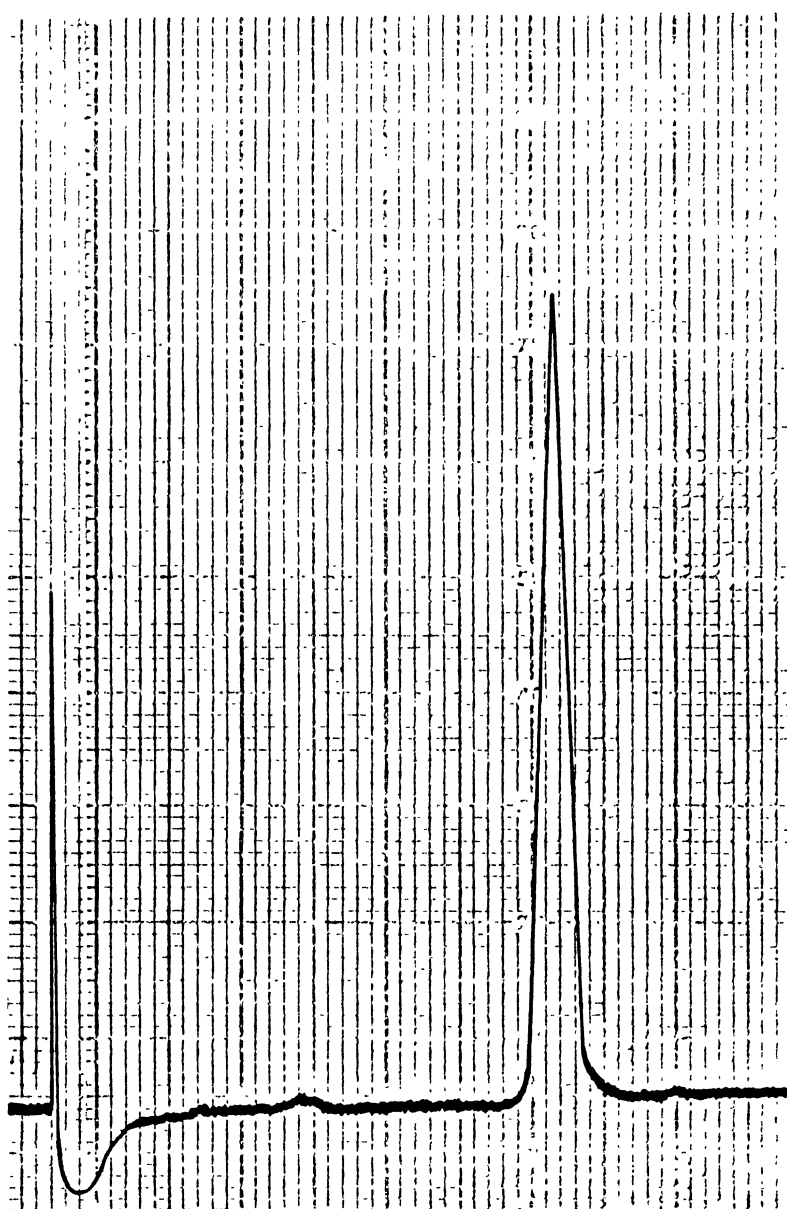


FIGURA 27 - Cromatograma nº 17 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 15 dias. (Amostra 6).

Cromatograma nº: 18

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Id: 216°C Ar: 20 ml/min

Iv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl

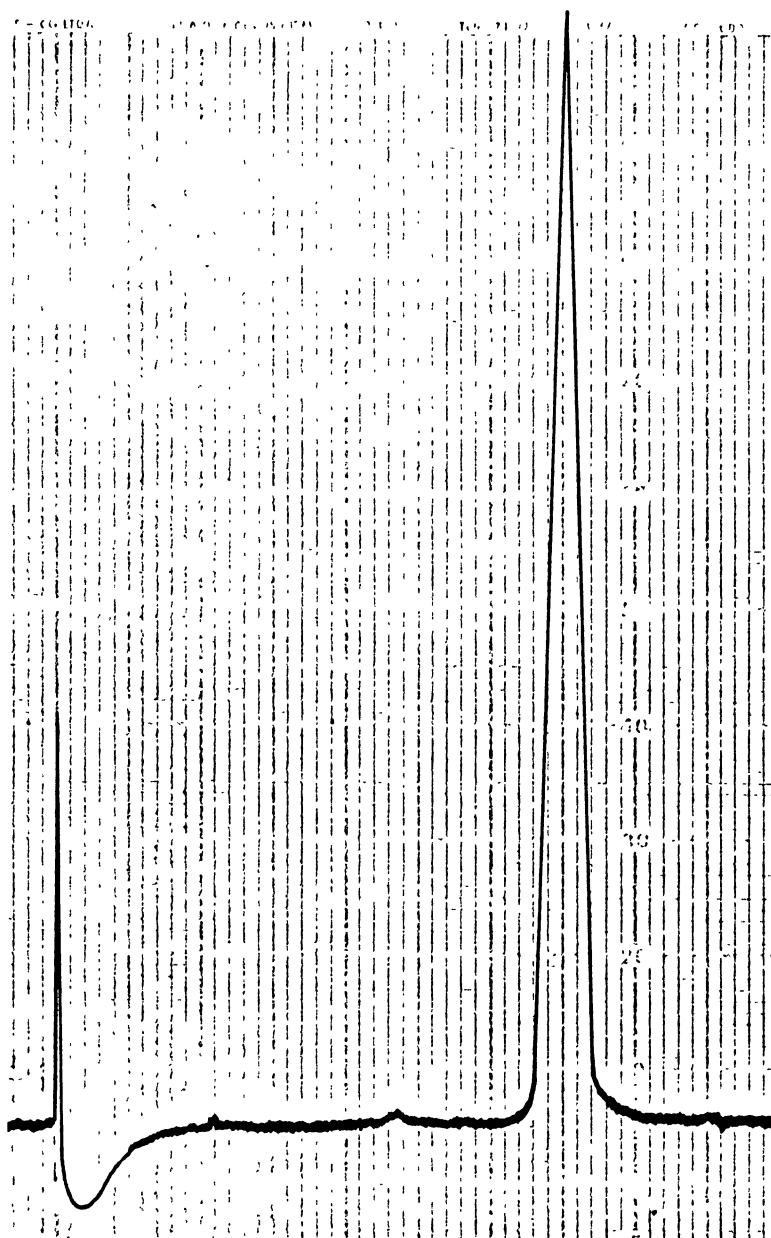


FIGURA 28 - Cromatograma nº 18 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 15 dias. (Amostra 7).

Cromatograma nº: 19

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

TG: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

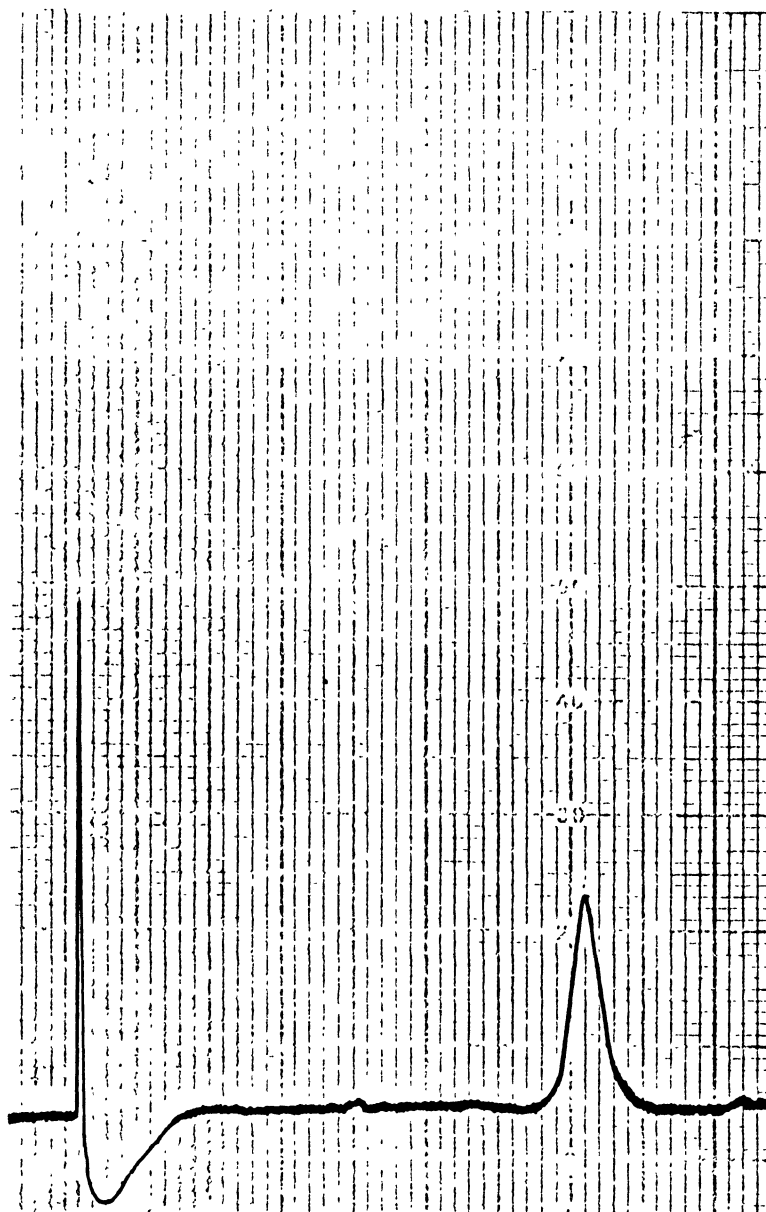


FIGURA 29 - Cromatograma nº 19 - Amostra de maçã tratada com 0,72 g/l de propargito, período de carência 7 dias. (Amostra 8).

Cromatograma nº: 20
Coluna: OV-101 a 3%

T_c: 190°C N₂: 100 ml/min
T_d: 216°C Ar: 20 ml/min
T_v: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl

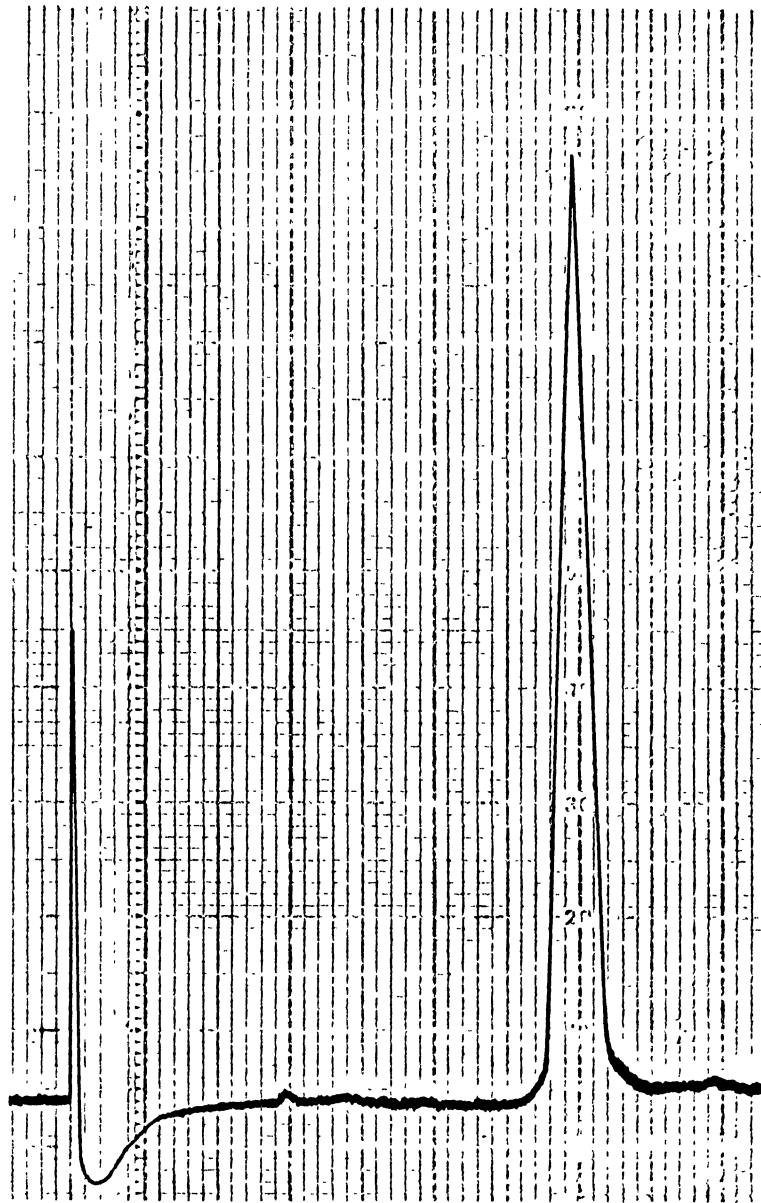


FIGURA 30 - Cromatograma nº 20 - Amostra de maçã tratada com 1,44 g/l de propargito, período de carência 7 dias. (Amostra 9).

4.7.1.2 MORANGO

Foram analisadas sete amostras de morango pelo método otimizado. Sendo uma amostra testemunha sem tratamento, uma amostra testemunha contaminada no laboratório com 1,00 ppm de padrão de propargito com 99% de pureza e seis amostras tratadas com dosagens de 0,288 e 0,576 g/kg de ingrediente ativo, conforme práticas agronômicas descritas nos relatórios

O Cromatograma nº 21, correspondente à amostra testemunha, apresentou-se limpo, sem picos de interferência (Figura 31). A amostra testemunha contaminada de uma recuperação de 82% de propargito, considerada satisfatória em termos de análises residuais (Figura 32).

As amostras tratadas 2, 3, 5, 6 e 7, apresentaram teores de resíduo proporcionais à quantidade de produto aplicado e aos períodos de carência. A amostra 4, tratada com 0,288 g/kg de ingrediente ativo e colhida 4 dias após o tratamento, apresentou teores de resíduo muito altos e foi reanalisada, sendo que os valores inicialmente obtidos foram confirmados. Tratando-se portanto de problemas de aplicação em campo e não de perdas durante o processo analítico (Quadro 10).

Os cromatogramas nºs 23,24,25,26,27 e 28, referentes às amostras tratadas, apresentaram picos nítidos e sem substâncias interferentes; o que evidencia a eficiência do método quanto à limpeza dos extratos (Figuras 33,34,35,36,37 e 38).

QUADRO 10 - Resultados das análises de propargito em morango obtidos pelo método otimizado.

AMOSTRAS	QUANTIDADE DO INGREDIENTE ATIVO g/kg	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	RESÍDUO ppm
1	-	-	< 0,01
2	0,288	2	0,60
3	0,288	3	0,32
4	0,288	4	0,42
5	0,576	2	1,19
6	0,576	3	0,71
7	0,576	4	0,38

Cromatograma nº: 21

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186^oC N₂: 100 ml/min

Td: 216^oC Ar: 20 ml/min

Tv: 210^oC H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

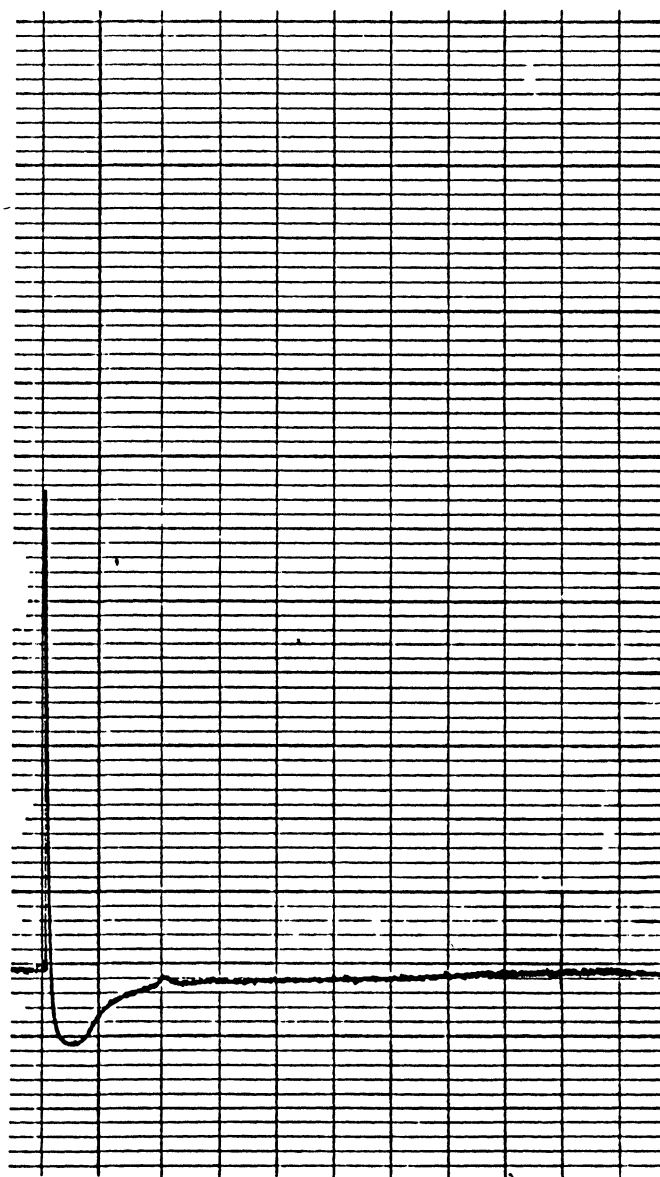


FIGURA 31 - Cromatograma nº 21 - Amostra testemunha. (morango).

Cromatograma nº: 22

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 210°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

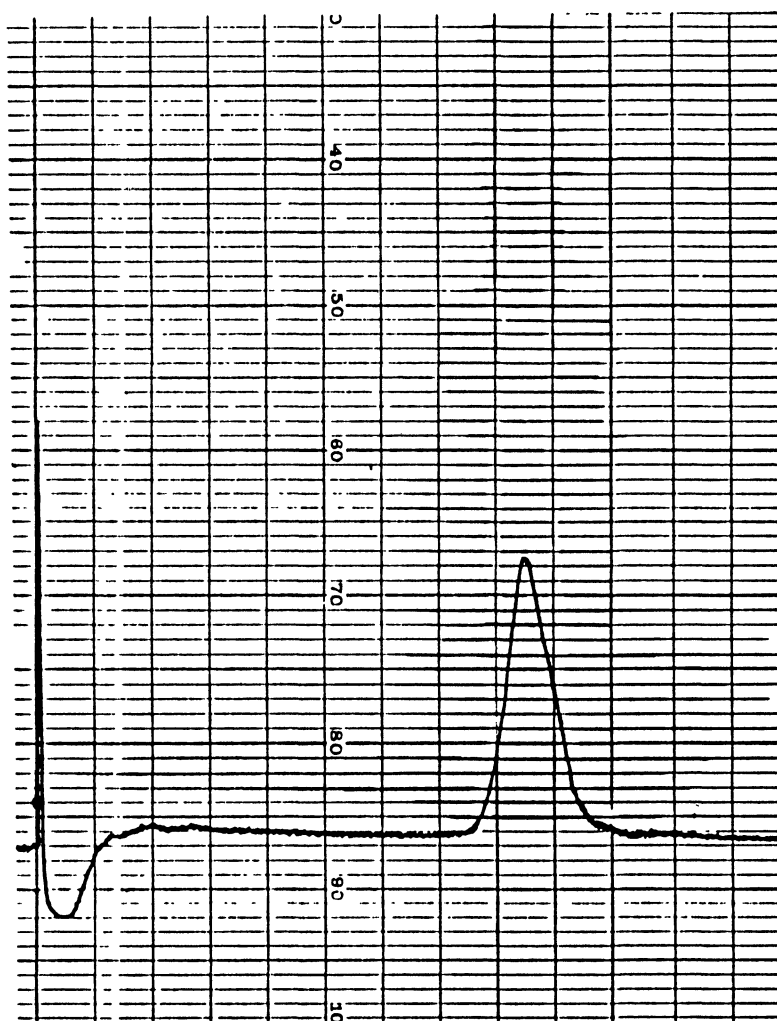


FIGURA 32 - Cromatograma nº 22 - Amostra testemunha contaminada com 1 ppm de padrão de propargito (morango).

Cromatograma nº: 23

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186°C N₂: 100 ml/min

Id: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 210°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

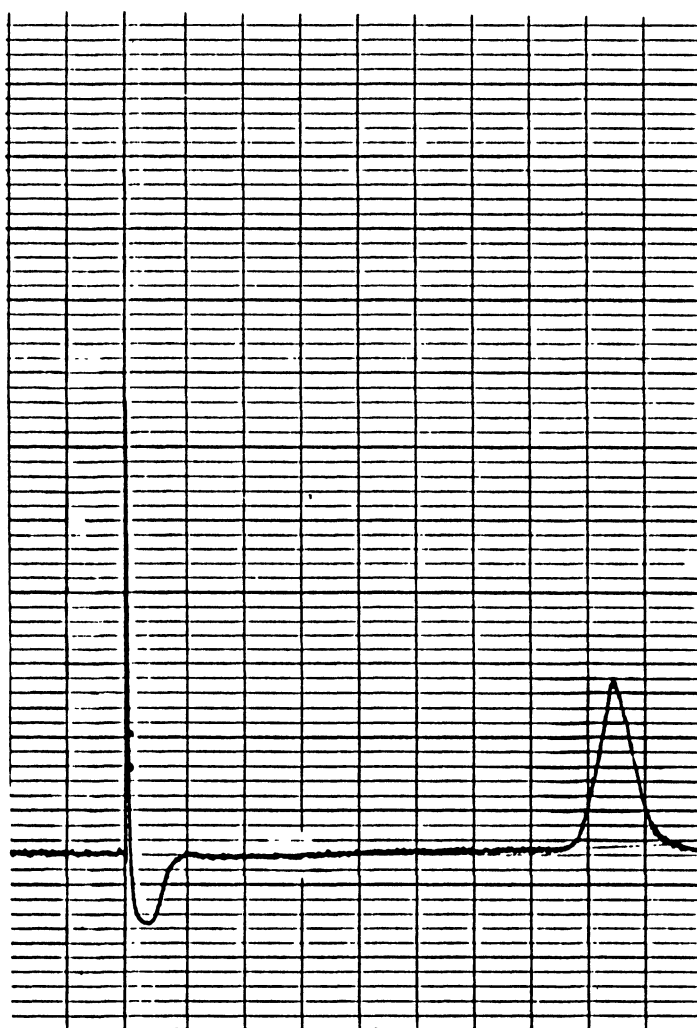


FIGURA 33 - Cromatograma nº 23 - Amostra de morango tratada com 0,288 g/kg de propargito, período de carência 2 dias. (Amostra 2).

Cromatograma nº: 24

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186°C N₂: 100 ml/min

Id: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 210°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

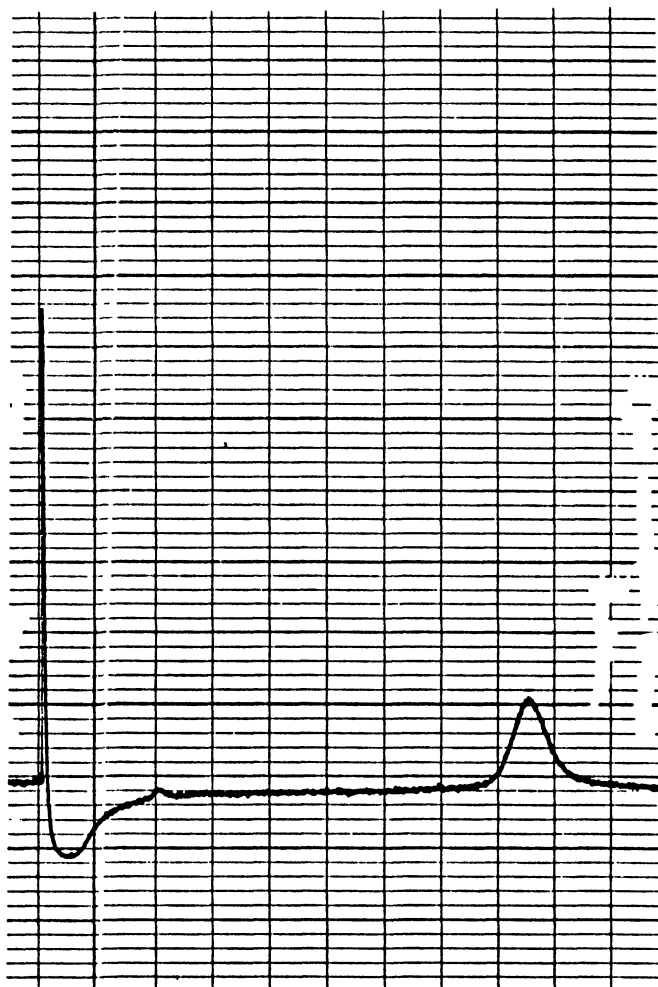


FIGURA 34 - Cromatograma nº 24 - Amostra de morango tratada com 0,288 g/kg de propargito, período de carência 3 dias.

Cromatograma nº: 25

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186^oC N₂: 100 ml/min

Td: 216^oC Ar: 20 ml/min

Tv: 210^oC H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

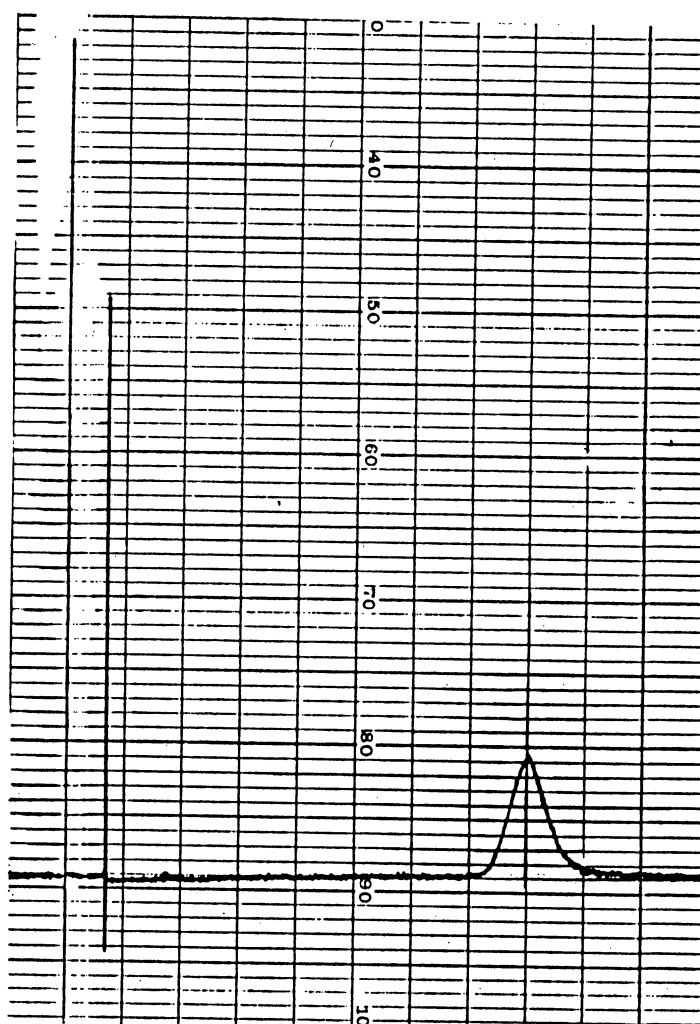


FIGURA 35 - Cromatograma nº 25 - Amostra de morango tratada com 0,288 g/kg de propargito, período de carência 4 dias. (Amostra 4).

Cromatograma nº: 26

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186°C

N₂: 100 ml/min

Td: 216°C

Ar: 20 ml/min

Tv: 210°C

H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

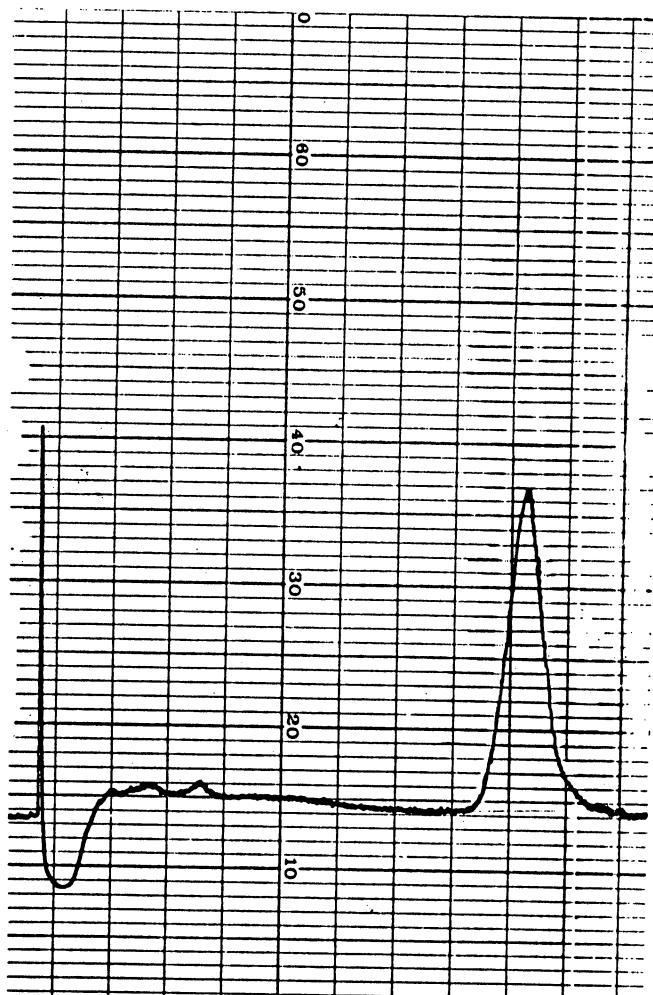


FIGURA 36 - Cromatograma nº 26 - Amostra de morango tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 2 dias. (Amostra 5).

Cromatograma nº: 27

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186^oC N₂: 100 ml/min

TG: 216^oC Ar: 20 ml/min

Tv: 210^oC H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

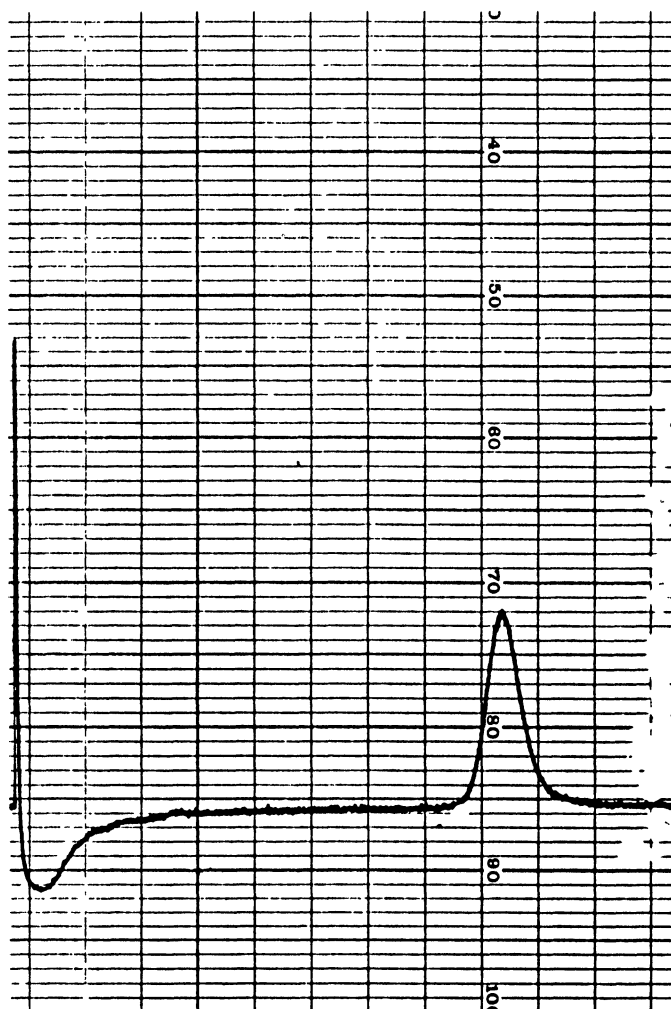


FIGURA 37 - Cromatograma nº 27 - Amostra de morango tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 3 dias. (Amostra 6).

Cromatograma nº: 28

Coluna: DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%

Tc: 186°C N₂: 100 ml/min

Id: 216°C Ar: 20 ml/min

Iv: 210°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

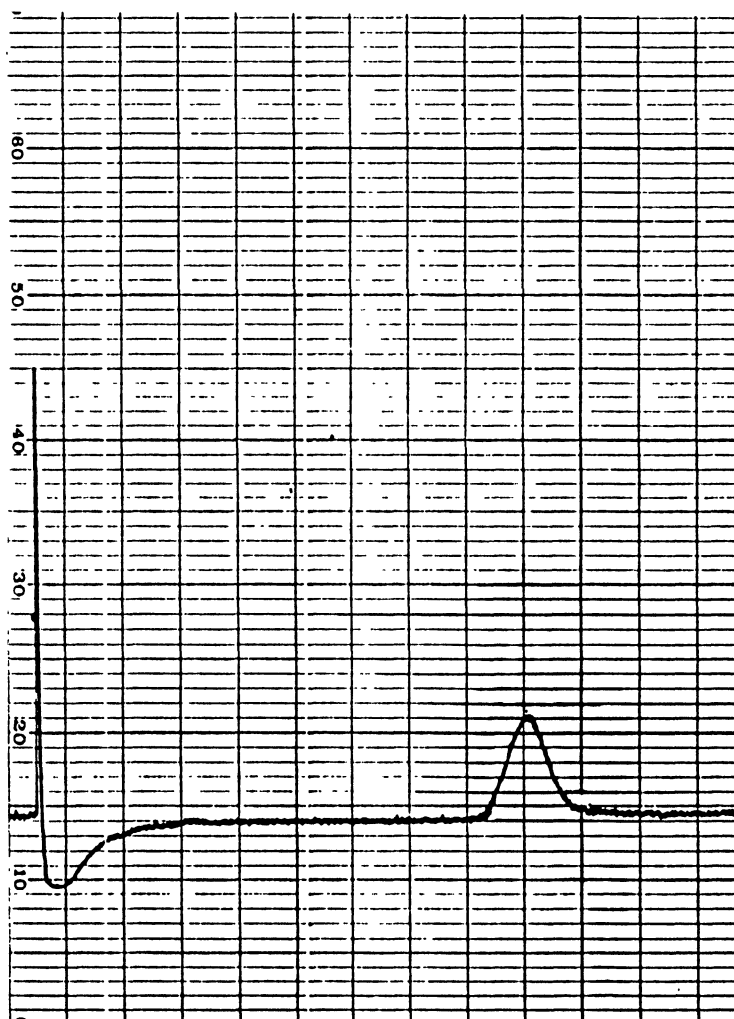


FIGURA 38 - Cromatograma nº 28 - Amostra de morango tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 4 dias. (Amostra 7).

4.7.1.3 TOMATE

As amostras de tomate analisadas segundo o método proposto, eram compostas de: uma amostra testemunha sem tratamento, uma amostra testemunha contaminada no laboratório com 1,00 ppm de padrão de propargito com pureza de 99% e mais seis amostras tratadas com doses de 0,576 e 1,152 g/kg de ingrediente ativo. O produto comercial aplicado foi o Omite 720 BR, nas condições agrônômicas descritas nos relatórios de campo do Apêndice.

O cromatograma nº 29 que corresponde à amostra testemunha, apresentou-se sem picos de interferência, o que comprova a eficiência da limpeza (Figura 39).

A amostra testemunha contaminada, cromatograma nº 30 (Figura 39), deu um pico de propargito correspondente a 88% da quantidade de padrão adicionada. Recuperação considerada boa em termos de análises residuais⁽¹⁸⁾.

As amostras 3, 4, 5 e 7, apresentaram concentrações proporcionais de resíduo, coerentes com a quantidade de produto aplicada. As amostras 2 e 6 apresentaram resultados mais baixos do que os esperados e foram reanalisadas, sendo que os valores anteriormente obtidos repetiram-se. Donde se conclui que a incoerência não foi causada por perdas nas etapas de extração e limpeza (Quadro 11). Os cromatogramas nºs 32, 33, 34 e 36 (Figuras 40, 41 e 42); 31 e 35 (Figuras 40 e 42), respectivamente obtidos das amostras tratadas, apresentaram-se limpos, sem picos de interferência. Ao compará-los com os obtidos no trabalho feito pela Uniroyal na África do Sul⁽¹⁸⁾, em tomates tratados, nota-se que o método proposto e otimizado possibilita resultados melhores em termos de limpeza do substrato. O trabalho em referência deu cromatogramas com mais de cinco picos de substâncias que foram extraídas e eluídas junto com o ingrediente ativo (Figura 5).

QUADRO 11 - Resultados das análises de propargito em tomate obtidos pelo método otimizado.

AMOSTRAS	QUANTIDADE DO INGREDIENTE ATIVO (g/kg)	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	RESÍDUO ppm
1	-	-	< 0,01
2	0,576	2	0,27 } 0,33 } 0,30
3	0,576	3	0,53
4	0,576	4	0,34
5	1,152	2	1,34
6	1,152	3	0,52 } 0,62 } 0,57
7	1,152	4	0,75

Cromatograma nº: 29

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl

Cromatograma nº: 30

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5 µl



FIGURA 39 - Cromatogramas nºs 29 e 30 - Amostra testemunha e testemunha contaminada com 1 ppm de padrão de propargito. (Tomate).

Cromatograma nº: 31

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

Cromatograma nº: 32

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

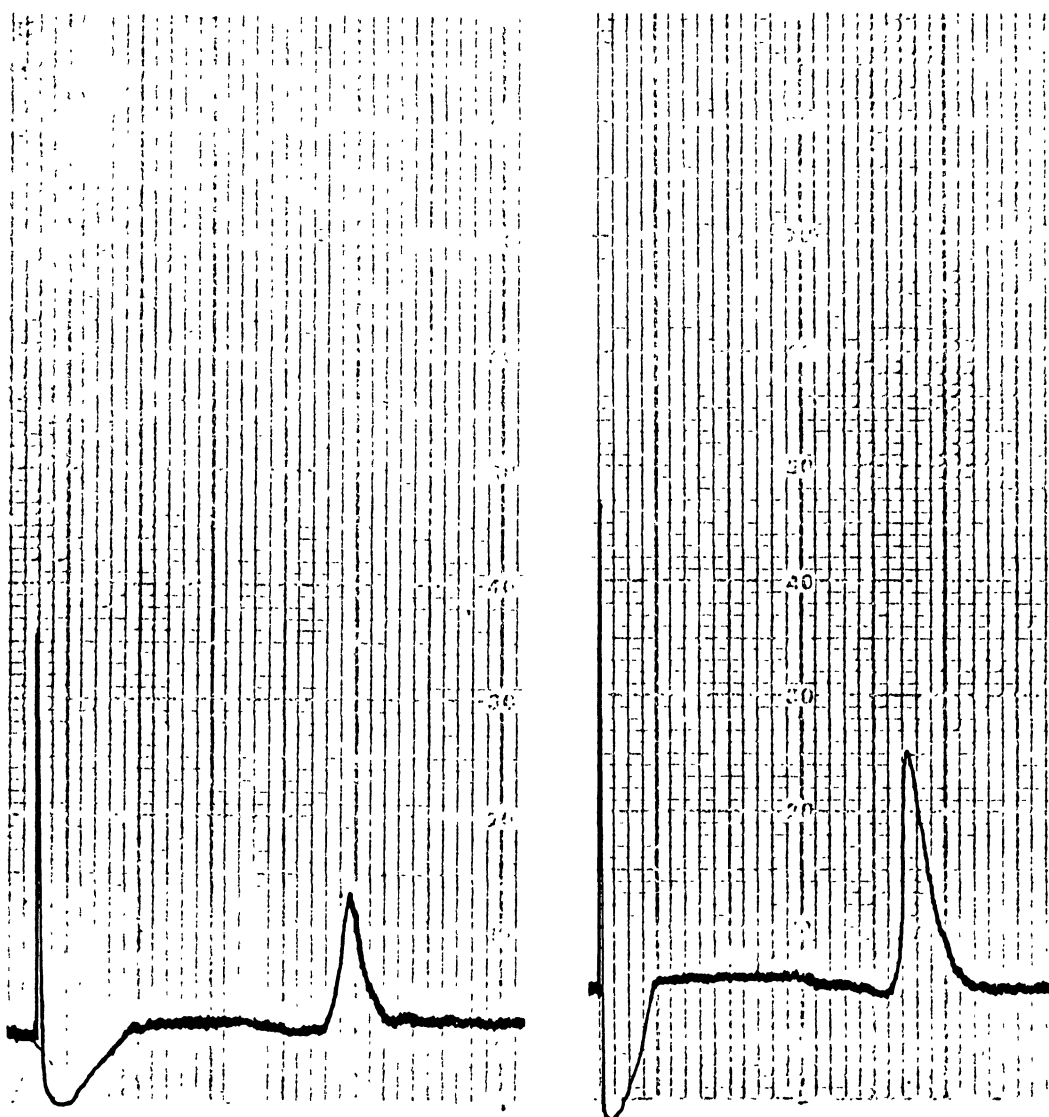


FIGURA 40 - Cromatograma nº 31 - Amostra de tomate tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 2 dias. Cromatograma nº 32 - Amostra de tomate tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 3 dias.

Cromatograma nº: 33

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

Cromatograma nº: 34

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

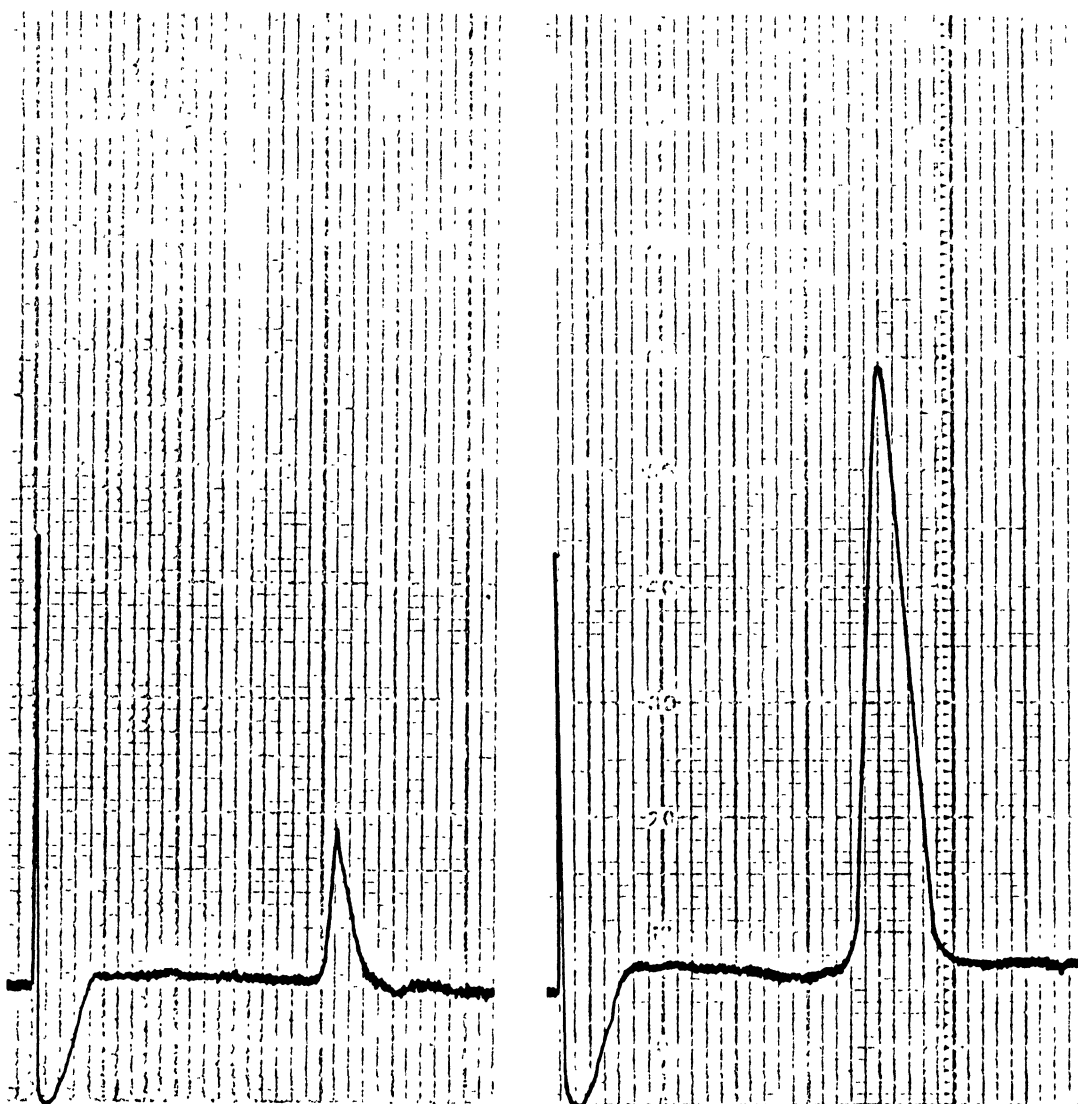


FIGURA 41 - Cromatograma nº 33 - Amostra de tomate tratada com 0,576 g/kg de propargito, período de carência 4 dias. Cromatograma nº 34 - Amostra de tomate tratada com 1,152 g/kg de propargito, período de carência 2 dias.

Cromatograma nº: 35

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Tg: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

Cromatograma nº: 36

Coluna: OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 210°C Ar: 20 ml/min

Tv: 200°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl



FIGURA 42 - Cromatograma nº 35 - Amostra de tomate tratada com 1,152 g/kg de propargito, período de carência 3 dias. Cromatograma nº 36 - Amostra de tomate tratada com 1,152 g/kg de propargito, período de carência 4 dias.

4.7.2 AMOSTRAS OLEOSAS

Foram efetuadas análises em amostras de algodão, previamente tratadas com o produto comercial Omite 720 BR, utilizando-se o método otimizado e descrito no decorrer deste trabalho. O experimento foi preparado e executado por técnicos da UNESP, conforme relatório de campo apresentado no Apêndice.

O resíduo de propargito foi determinado em cinco amostras tratadas, uma amostra testemunha e uma amostra testemunha contaminada.

A amostra testemunha, contaminada, teor de 0,1 ppm de padrão de propargito a 99%, passou por todas as etapas do método otimizado apresentou uma boa porcentagem de recuperação, 90%, nas condições de operação cromatográficas (Figura 43, Cromatograma nº 38).

A amostra testemunha, qua também passou pelas mesmas etapas de limpeza da testemunha contaminada, deu um cromatograma completamente limpo sem sinal de picos detectáveis a nível de 0,01 ppm, demonstrando que até esse teor não há substâncias que contenham enxofre na molécula, que possam interferir nos resultados obtidos (Figura 43, Cromatograma nº 37).

As demais amostras, tratadas com dosagem de 0,72;1,08; 1,44; 1,80 e 2,16 g/l de ingrediente ativo tiveram um período de carência de 30 dias entre a aplicação e a colheita. Pelo Quadro 12 pode-se notar que as amostras 2, 3, 4 e 5 apresentaram resultados proporcionalmente crescentes, conforme a concentração do propargito aplicado. A amostra 6 apresentou um resultado anômalo. Devido a esse fato, a amostra 6 foi reanalisada, confirmando-se o resultado anteriormente obtido. Evidenciando dessa forma não tratar-se de um problema de perdas inerente ao método de análise, mas provavelmente de uniformidade de aplicação do produto no ensaio de campo.

Pelos cromatogramas nºs 39, 40, 41, 42 e 43 (Figuras 44, 45 e 46), delineados a partir dos extratos das amostras 2,3, 4, 5 e 6, que passaram pela extração e purificação proposta pelo método otimizado, pode-se comprovar a nitidez dos picos obtidos e a "limpeza" do cromatograma, o que comprova a eficiência do "clean up" e da eluição do propargito da coluna de Alumina.

Cromatograma nº: 37

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

Cromatograma nº: 38

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

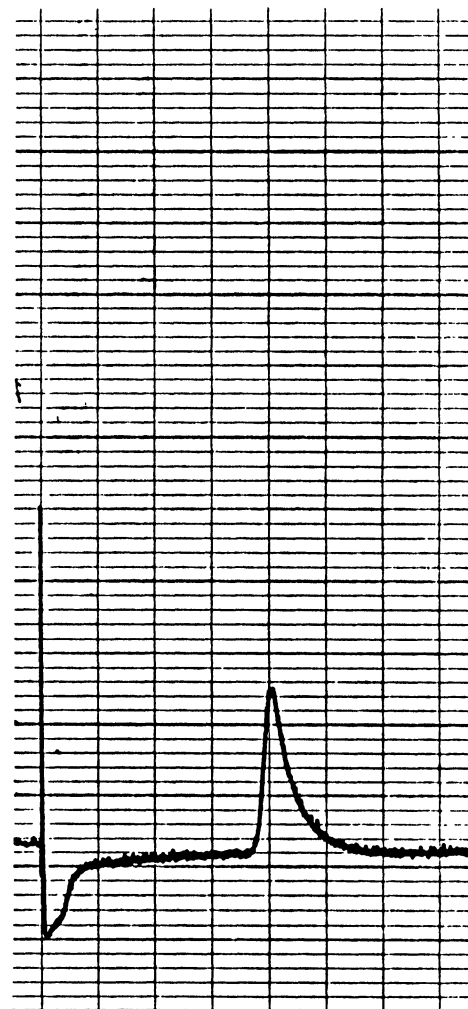


FIGURA 43 - Cromatogramas nºs 37 e 38 - Amostra testemunha e testemunha contaminada com 0,1 ppm de padrão de propargito (algodão).

Cromatograma nº: 39

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min
Td: 216°C Ar: 20 ml/min
Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

Cromatograma nº: 40

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min
Td: 216°C Ar: 20 ml/min
Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

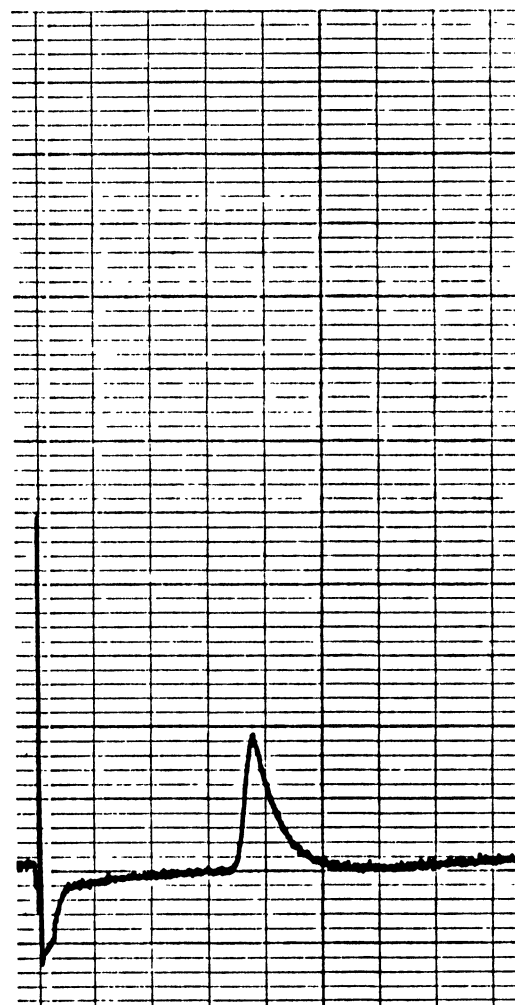
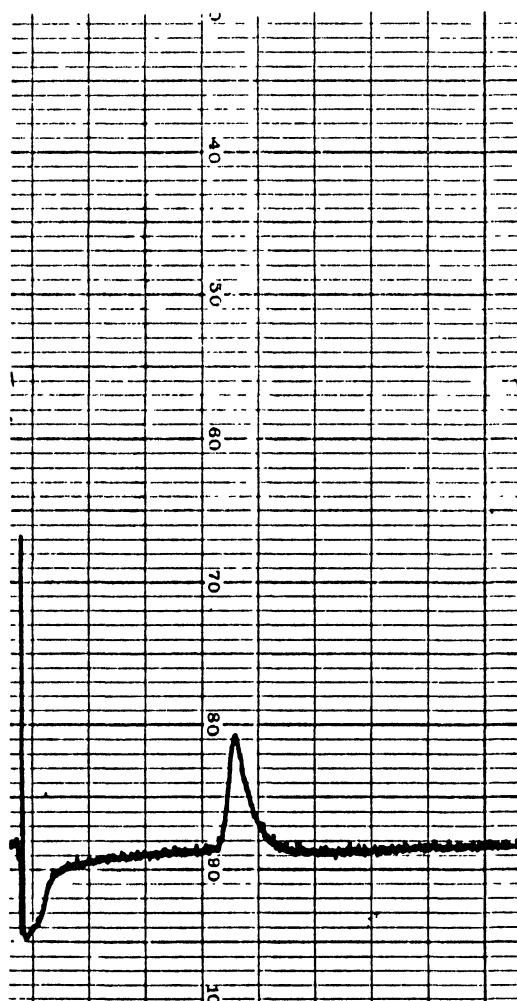


FIGURA 44 - Cromatograma nº 39 - Amostra de algodão tratada com 0,72 g/l de propargito.
Cromatograma nº 40 - Amostra de algodão tratada com 1,08 g/l de propargito.

Cromatograma nº: 41

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min
Td: 216°C Ar: 20 ml/min
Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

Cromatograma nº: 42

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min
Td: 216°C Ar: 20 ml/min
Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

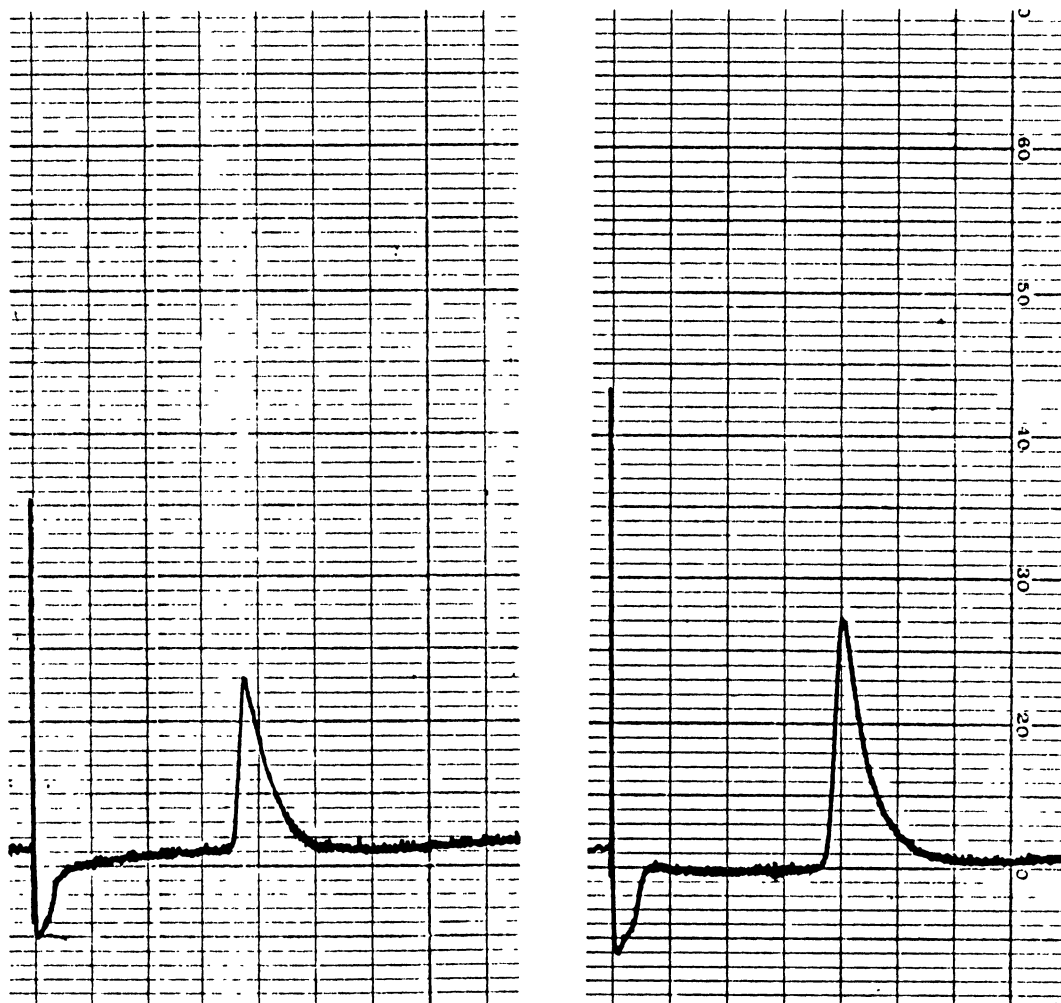


FIGURA 45 - Cromatograma nº 41 - Amostra de algodão tratada com 1,44 g/l de propargito.
Cromatograma nº 42 - Amostra de algodão tratada com 1,80 g/l de propargito.

Cromatograma nº: 43

Coluna: OV-101 a 3%

Tc: 190°C N₂: 100 ml/min

Td: 216°C Ar: 20 ml/min

Tv: 208°C H₂: 20 ml/min

Volume injetado: 5µl

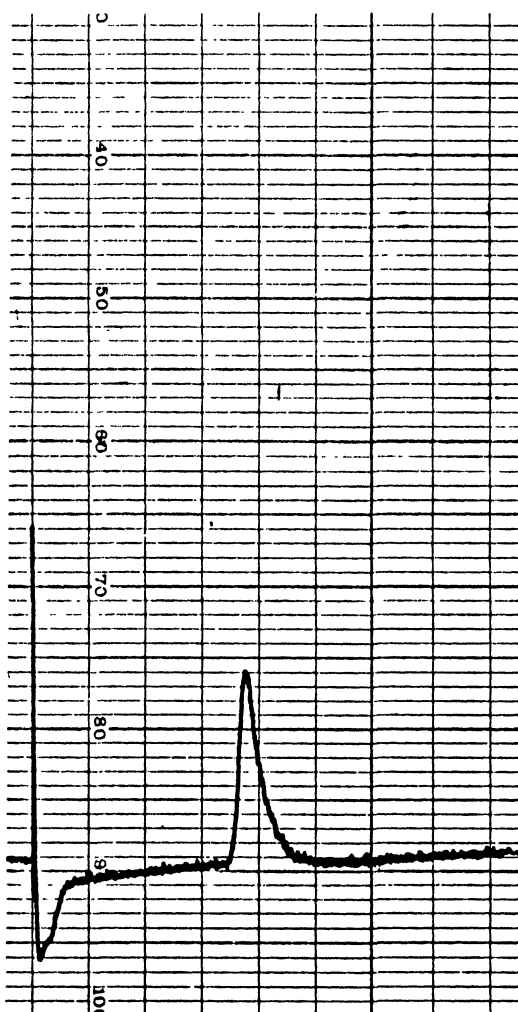


FIGURA 46 - Cromatograma nº 43 - Amostra de algodão tratada com 2,16 g/l de propargito.

QUADRO 12 - Resultados das análises de propargito em algodão obtidos pelo método otimizado.

AMOSTRAS	QUANTIDADE DE INGREDIENTE ATIVO g/l	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	RESÍDUO ppm
1	-	-	< 0,01
2	0,72	30	0,03
3	1,08	30	0,06
4	1,44	30	0,09
5	1,08	30	0,20
6	2,16	30	0,09 } 0,13 } 0,11

4.8 DEGRADAÇÃO DO PROPARGITO

Amostras de maçã tratadas com 0,72 g/l de ingrediente ativo e colhidas com diferença de 6 e 15 dias após a aplicação do produto apresentaram uma redução de 46 e 86%, respectivamente, nos níveis de resíduos de propargito (Quadro 13).

QUADRO 13 - Decomposição do propargito em maçã.

AMOSTRAS COMPARADAS	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	DOSE APLICADA g/l	DECOMPOSIÇÃO %
4 - 6	6	0,72	45,79
2 - 6	15	0,72	86,30

Amostras de morango tratadas com 0,288 e 0,576 g/kg de ingrediente ativo e colhidas com diferença de 1 e 2 dias após a aplicação do produto apresentaram uma diminuição de 43 e 68%, respectivamente, nos níveis residuais de propargito (Quadro 14).

QUADRO 14 - Decomposição do propargito em morango.

AMOSTRAS COMPARADAS	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	DOSE APLICADA g/l	DECOMPOSIÇÃO %
2 - 3	1	0,288	46,67
5 - 6	1	0,576	40,33
5 - 7	2	0,576	68,07

Amostras de tomate tratadas com 0,576 e 1,152 g/kg de ingrediente ativo e colhidas com diferença de 1 e 2 dias após a aplicação do produto apresentaram uma diminuição de 36 e 44%, respectivamente, nos níveis de resíduo de propargito (Quadro 15).

QUADRO 15 - Decomposição do propargito em tomate.

AMOSTRAS COMPARADAS	PERÍODO DE CARÊNCIA dias	DOSE APLICADA g/kg	DECOMPOSIÇÃO %
3 - 4	1	0,576	35,85
5 - 7	2	1,152	44,02

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram enumerar as seguintes conclusões.

1. As colunas cromatográficas que continham, como fase estacionária, SE-30 a 4% + QF-1 a 6% e SE30 a 2% apresentaram uma boa resolução para o propargito. As que continham como fase estacionária DC-200 a 4,8% + Carbowax 20 M a 0,1%; OV-17 a 1,5% + QF-1 a 1,95% e OV-101 a 3%, além de boa resolução, apresentaram também maior eficiência.

2. A troca do solvente, benzeno por tolueno, no empacotamento da coluna de "clean up" das amostras aquosas, e na eluição das amostras oleosas, comprovou-se possível por apresentar bons índices de recuperação para os dois casos.

3. A proporção do solvente de eluição do propargito da coluna de "clean up", no caso de amostras aquosas, apresentou como valor ideal 4% de acetona em hexano.

4. O volume ideal do solvente de eluição do propargito (4% de acetona em hexano), da coluna de "clean up", foi estimado como grau de otimização em 140 ml.

5. Utilizando-se um extrator do tipo Stolman, verificou-se que, o tempo ideal de extração para amostras aquosas, deve ser de 40 min e para amostras oleosas de 30 min.

6. Na comparação entre os dois tipos de extração recomendadas, o método de extração por maceração apresentou resultados 19% mais altos na recuperação do propargito, que o método por extração superficial, evidenciando que, apesar do propargito não ser um acaricida sistêmico, há uma penetração do ingrediente ativo além da casca.

7. Na aplicação do método, tanto para amostras aquosas quanto para amostras oleosas, tratadas com propargito segun-

do condições agronômicas controladas, os cromatogramas apresentaram-se limpos (sem picos de contaminação) e bem resolvidos.

8. Na comparação entre as amostras tratadas com o propargito, verificou-se que em média 41% do ingrediente ativo residual em culturas de tomate e morango se decompõem no primeiro dia após a aplicação. Após dois dias, a decomposição foi de 56%. Isto é, o resíduo tornou-se a metade do valor inicial. No caso da maçã, em que os períodos de carência são maiores, os resíduos de propargito diminuíram 45% após os primeiros 6 dias e 86% após 15 dias.

RELATÓRIO DE CAMPO N° 01

Técnico Responsável: Manoel Luiz F. Athayde (UNESP).
 Produto: OMITE 720 BR.

EXPERIMENTO:

Local do ensaio: Jaboticabal - SP.
 Cultura: Algodoeiro
 Variedade: IAC - 19A
 Tipo de solo: Latossol - pH 6,1
 Preparação do solo: 1 aração, 2 gradeações
 Tratos culturais: Normais a cultura
 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO: Blocos ao acaso
 Tamanho das parcelas: 6x4=24m², com 4 repetições
 TRATAMENTO N° 01: Testemunha
 Data da colheita: 03.05.85

RELATÓRIO DE CAMPO N° 02

Técnico Responsável: Manoel Luiz F. Athayde (UNESP).

EXPERIMENTO:

Local de ensaio: Jaboticabal - SP.
 Cultura: Algodoeiro
 Variedade: IAC - 19A
 Tipo de solo: Latossol - pH 6,1
 Preparação do solo: 1 aração, 2 gradeações
 Tratos culturais: Normais a cultura
 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO: Blocos ao acaso
 Tamanho das parcelas: 6x4=24m², com 4 repetições

TRATAMENTO N° 02	PRINCÍPIO ATIVO	PRODUTO COMERCIAL	INGREDIENTE ATIVO
Omite. 720 BR	Propargite	1,0 litro	0,72 g/litro

Data da aplicação: 04.04.85
 Data da colheita: 03.05.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: \pm 60% capulhos abertos

Equipamento: Pulverizador costal, manual
 Tipo de bico: Cônico

RELATÓRIO DE CAMPO N° 03

Técnico Responsável: Manoel Luiz F. Athayde (UNESP)

EXPERIMENTO:

Local do ensaio: Jaboticabal - SP.

Cultura: Algodoeiro

Variedade: IAC - 19A

Tipo de solo: Latossol - pH 6,1

Preparação do solo: 1 aração, 2 gradeações

Tratos culturais: Normais a cultura

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO: Blocos ao acaso

Tamanho das parcelas: 6x4=24m², com 4 repetições

TRATAMENTO N° 03	PRINCÍPIO ATIVO	PRODUTO COMERCIAL	INGREDIENTE ATIVO
------------------	-----------------	-------------------	-------------------

Omite 720 BR	Propargite	1,5 litros	1,08 g/litros
--------------	------------	------------	---------------

Data da aplicação: 04.04.85

Data da colheita: 03.05.85

Fase de cultura em que se fez a aplicação: \pm 60% capulhos abertos

Equipamento: Pulverizador costal, manual

Tipo de bico: Cônico

RELATÓRIO DE CAMPO N° 04

Técnico Responsável: Manoel Luiz F. Athayde (UNESP)

EXPERIMENTO:

Local de ensaio: Jaboticabal - SP.

Cultura: Algodoeiro

Variedade: IAC - 19A

Tipo de solo: Latossol - pH 6,1

Preparação do solo: 1 aração, 2 gradeações

Tratos culturais: Normais a cultura

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO: Blocos ao acaso

Tamanho das parcelas: 6x4=24m², com 4 repetições

TRATAMENTO N° 04	PRINCÍPIO ATIVO	PRODUTO COMERCIAL	INGREDIENTE ATIVO
------------------	-----------------	-------------------	-------------------

Omite 720 BR	Propargite	2,0 litros	1,44 g/litros
--------------	------------	------------	---------------

Data da aplicação: 04.04.85

Data da colheita: 03.05.85

Fase da cultura em que se fez a aplicação: \pm 60% capulhos abertos

Equipamento: Pulverizador costal, manual

Tipo de bico: Cônico

RELATÓRIO DE CAMPO N° 07

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)
 Título do projeto: Análise de Propargite (OMITE 720 BR) em fru
 tos de tomate
 Local do ensaio: Capivari
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Latosolo roxo
 Umidade: Solo irrigado
 pH: 6,3
 Topografia: Levemente inclinada
 Profundidade do plantio: Mudas plantadas em copinhos
 Cultura: Tomate
 Variedade: Santa Cruz
 Espaçamento: 1,00 x 0,50 m
 Densidade de sementeira: Mudas
 Adubação: Super 100g - KCl-15g-Salitre 50g/planta
 Germinação: Plantio através de mudas
 Tamanho das parcelas: 30 plantas
 Repetições: 3 (três)
 Delineamento: Blocos ao acaso
 Distribuição das parcelas: Casualizados

RELATÓRIO DE CAMPO N° 08

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)
 Título do projeto: Análise de Propargite (OMITE 720 BR) em fru-
 tos de tomate
 Local de ensaio: Capivari
 Data da aplicação: 11.05.85
 Data da colheita: 13.05.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: Iniciada a colheita
 da 2ª penca
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Latosolo roxo
 Umidade: Solo irrigado
 pH: 6,3
 Topografia: Levemente inclinada
 Profundidade do plantio: Mudas plantadas em copinhos
 Cultura: Tomate
 Variedade: Santa Cruz
 Espaçamento: 1,00 x 0,50m
 Densidade de sementeira: Mudas
 Adubação: Super 100g - KCl-15g-Salitre 50g/planta
 Germinação: Plantio através de mudas
 Tamanho das parcelas: 30 plantas
 Repetições: 3 (três)
 Nº de aplicações: 1 (uma)
 Volume de aplicação: 600 l/ha
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: J14
 Delineamento: Blocos ao acaso
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,576g/l
 Distribuição das parcelas: Casualizadas

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 05

Técnico Responsável: Manoel Luiz F. Athayde (UNESP)

EXPERIMENTO:

Local do ensaio: Jaboticabal - SP.

Cultura: Algodoeiro

Variedade: IAC - 19A

Tipo de solo: Latossol - pH 6,1

Preparação do solo: 1 aração, 2 gradeações

Tratos culturais: Normais à cultura

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO: Blocos ao acaso

Tamanho das parcelas: 6x4=24m², com 4 repetições

TRATAMENTO Nº 05	PRINCÍPIO ATIVO	PRODUTO COMERCIAL	INGREDIENTE ATIVO
------------------	-----------------	-------------------	-------------------

Omite 720 BR	Propargite	2,5 litros	1,80 g/litros
--------------	------------	------------	---------------

Data da aplicação: 04.04.85

Data da colheita: 03.05.85

Fase da cultura em que se fez a aplicação: \pm 60% capulhos abertos

Equipamento: Pulverizador costal, manual

Tipo de bico: Cônico

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 06

Técnico Responsável: Manoel Luiz F. Athayde (UNESP)

EXPERIMENTO:

Local do ensaio: Jaboticabal - SP.

Cultura: Algodoeiro

Variedade: IAC - 19A

Tipo de solo: Latossol - pH 6,1

Preparação do solo: 1 aração, 2 gradeações

Tratos culturais: Normais à cultura

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO: Blocos ao acaso

Tamanho das parcelas: 6x4=24m², com 4 repetições

TRATAMENTO Nº 06	PRINCÍPIO ATIVO	PRODUTO COMERCIAL	INGREDIENTE ATIVO
------------------	-----------------	-------------------	-------------------

Omite 720 BR	Propargite	3,0 litros	2,16 litros
--------------	------------	------------	-------------

Data da aplicação: 04.04.86

Data da colheita: 03.05.86

Fase da cultura em que se fez a aplicação: \pm 60% capulhos abertos

Equipamento: Pulverizador costal, manual

Tipo de bico: Cônico

RELATÓRIO DE CAMPO N° 09

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do Projeto: Análise de Propargite (OMITE 720 BR) em frutos de tomate

Local do ensaio: Capivari

Data da aplicação: 11.05.85

Data da colheita: 14.05.85

Fase da cultura em que se fez a aplicação: Iniciada a colheita da 2ª penca

Tamanho da amostra: 1 kg

Tipo de solo: Latosolo roxo

Umidade: Solo irrigado

pH: 6,3

Topografia: Levemente inclinada

Profundidade do plantio: Mudanças plantadas em copinhos

Cultura: Tomate

Variedade: Santa Cruz

Espaçamento: 1,00 x 0,50m

Densidade de semeadura: Mudanças

Adubação: Super 100g - KCL-15g-Salitre 50g/planta

Germinação: Plantio através de mudas

Tamanho das parcelas: 30 plantas

Repetições: 3 (três)

Nº de aplicações: 1 (uma)

Volume de aplicação: 600 l/ha

Equipamento: Pulverizador manual costal

Tipo de bico: J14

Delineamento: Blocos ao acaso

Dosagem do ingrediente ativo: 0,576g/l

Distribuição das parcelas: Casualizadas

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 10

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)
Título do projeto: Análise de Propargite (OMITE 720 BR) em frutos de tomate.
Local do ensaio: Capivari
Data da aplicação: 11.05.85
Data da colheita: 15.05.85
Fase da cultura em que se fez a aplicação: Iniciada a colheita da 2ª penca
Tamanho da amostra: 1 kg
Tipo de solo: Latosolo roxo
Umidade: Solo irrigado
pH: 6,3
Topografia: Levemente inclinada
Profundidade do plantio: Mudas plantadas em copinhos
Cultura: Tomate
Variedade: Santa Cruz
Espaçamento: 1,00 x 0,50m
Densidade de semeadura: Mudas
Adubação: Super 100g - KCL - 15g - Salitre 50g/planta
Germinação: Plantio através de mudas
Tamanho das parcelas: 30 plantas
Repetições: 3 (três)
Nº de aplicações: 1 (uma)
Volume de aplicação: 600 l/ha
Equipamento: Pulverizador manual costal
Tipo de bico: J14
Delineamento: Blocos ao acaso
Dosagem do ingrediente ativo: 0,576 g/l
Distribuição das parcelas: Casualizadas

RELATÓRIO DE CAMPO N° 11

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)
Título do Projeto: Análise de Resíduo de Propargite OMITE 720
BR em frutos de tomate

Local de ensaio: Capivari
Data da aplicação: 11.05.85
Data da colheita: 13.05.85
Fase da cultura em que se faz a aplicação: Iniciada a colheita da 2ª penca

Tamanho da amostra: 1 kg
Tipo de solo: Latosolo roxo
Umidade: Solo irrigado
pH: 6,3
Topografia: Levemente inclinada
Profundidade do plantio: Mudas plantadas em copinhos
Cultura: Tomate
Variedade: Santa Cruz
Espaçamento: 1,00 x 0,50 m
Densidade de sementeiras: Mudas
Adubação: Super 100 g - KCL - 15g - Salitre 50g/planta
Germinação: Plantio através de mudas
Tamanho das parcelas: 30 plantas
Repetições: 3 (três)
Nº de aplicações: 1 (uma)
Volume de aplicação: 600 l/ha
Equipamento: Pulverizador manual costal
Tipo de bico: J14
Delineamento: Blocos ao acaso
Dosagem do ingrediente ativo: 1,152 g/l
Distribuição das parcelas: Casualizadas

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 12

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)
Título do Projeto: Análise de Propargite (OMITE 720 BR) em frutos de tomate
Local do ensaio: Capivari
Data da aplicação: 11.05.85
Data da colheita: 15.05.85
Fase da cultura em que se fez a aplicação: Iniciada a colheita da 2ª penca
Tamanho da amostra: 1 kg
Tipo de solo: Latosolo roxo
Umidade: Solo irrigado
pH: 6,3
Topografia: Levemente inclinada
Profundidade do plantio: Mudas plantadas em copinhos
Cultura: Tomate
Variedade: Santa Cruz
Espaçamento: 1,00 x 0,50 m
Densidade de semeadura: Mudas
Adubação: Super 100 g - KCL - 15g - Salitre 50g/planta
Germinação: Plantio através de mudas
Tamanho das parcelas: 30 plantas
Repetições: 3 (três)
Nº de aplicações: 1 (uma)
Volume de Aplicação: 600 l/ha
Equipamento: Pulverizador manual costal
Tipo de bico: J14
Delineamento: Blocos ao acaso
Dosagem do ingrediente ativo: 1,152 g/l
Distribuição das parcelas: Casualizadas

RELATÓRIO DE CAMPO N° 13

Técnico Responsável: Eng^o Agr. Clovis Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições.

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento n° 5: 144 g/100 l - 21 dias

Produto Comercial: OMITE 720 CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 24.01.86

Data da colheita: 14.02.86

N° de dias entre a aplicação e a colheita: 21 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto Tipo de Bico - Mod: JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO N° 14

Técnico Responsável: Eng^o Agr. Clovis Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições.

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento n° 6: 72 g/100 l - 15 dias

Produto Comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 31.01.86

Data da colheita: 14.02.86

N° de dias entre a aplicação e a colheita: 15 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto Tipo de Bico - Mod. JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO N° 15

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduações de Manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento nº 9: 144g/100 l - IA

Produto comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 07.02.86

Data da colheita: 14.02.86

Nº de dias entre a aplicação e a colheita: 7 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto Tipo de Bico - Mod. JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO N° 16

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduações de manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento nº 8: 72 g/100 l - IA

Produto comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 07.02.86

Data da colheita: 14.02.86

Nº de dias entre a aplicação e a colheita: 7 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto Tipo de Bico - Mod. JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 17

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de Manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento nº 7: 144 g/100 l - IA

Produto comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 31.01.86

Data da colheita: 14.02.86

Nº de dias entre a aplicação e a colheita: 15 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto Tipo de Bico - Mod. JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 18

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de Manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2 m

Tratamento nº 1: Testemunha

Data da colheita: 14.02.86

RELATÓRIO DE CAMPO N° 19

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de Manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento nº 2: 72 g/100 l - 30 dias

Produto comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 16.01.86

Data da colheita: 14.02.86

Nº de dias entre a aplicação e a colheita: 30 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal marca Jacto tipo de Bico - Mod. JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO N° 20

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS.

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de Manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento nº 3: 144 g/100 l - 30 dias

Produto comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 16.01.86

Data da colheita: 14.02.86

Nº de dias entre a aplicação e a colheita: 30 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto tipo de Bico - Mod. JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 21

Técnico Responsável: Engº Agr. Clovis Costa Schramm (EMBRAPA)

EXPERIMENTO:

Local de Ensaio: Vacaria - RS

Cultura: Macieira

Variedade: Gala

Tipo de Solo: Vacaria

pH: 5,5

Preparação do Solo: Graduação de Manutenção

DELINEAMENTO ESTATÍSTICO:

Parcelas ao acaso, com 5 repetições

Tamanho das parcelas: 5 plantas

Espaçamento: 5 x 2m

Tratamento nº 4: 72 g/100 l - 21 dias

Produto comercial: OMITE CE BR

Princípio Ativo: Propargite

Data da aplicação: 24.01.86

Data da colheita: 14.02.86

Nº de dias entre a aplicação e a colheita: 21 dias

Fase da cultura em que se fez a aplicação:

- plantas adultas

- frutos com diferentes estágios de maturação

Equipamento: Pulverizador manual Costal Marca Jacto Tipo de Bico - Mod: JU-10

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 22

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite OMITE

Local de ensaio: Cabreúva

Tamanho da amostra: 1 kg

Tipo de solo: Argilo - silicoso

pH: 6,0

Topografia: Plana

Cultura: Morango

Variedade: Campineira

Espaçamento: 1,20 x 20m

Germinação: Plantada em 28.02.85

Tamanho das parcelas: 1,20 x 20m

Repetições: 4 (quatro)

Delineamento: Blocos ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 23

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite (OMITE)
 Local do ensaio: Cabreúva
 Data da aplicação: 22.06.85
 Data da colheita: 24.06.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: Em fase de colheita
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Argilo - silicoso
 pH: 6,0
 Topografia: Plana
 Cultura: Morango
 Variedade: Campineira
 Espaçamento: 1,20 x 20m
 Germinação: Plantada em 28.02.85
 Tamanho das parcelas: 1,20 x 20m
 Repetições: 4 (quatro)
 Nº de aplicação: 1 (uma)
 Volume de aplicação: 400 l/ha
 Dosagem do produto comercial: 0,4 kg/ha
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,288 kg/ha
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: Comum
 Delineamento: Blocos ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO Nº 24

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite (OMITE)
 Local do ensaio: Cabreúva
 Data da aplicação: 22.06.85
 Data da colheita: 25.06.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: Em fase de colheita
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Argilo - silicoso
 pH: 6,0
 Topografia: Plana
 Cultura: Morango
 Variedade: Campineira
 Espaçamento: 1,20 x 20m
 Repetições: 4 (quatro)
 Nº de aplicações: 1 (uma)
 Volume de aplicações: 400 l/ha
 Dosagem do produto comercial: 0,4 kg/ha
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,288 kg/ha
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: Comum
 Delineamento: Blocos ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO N° 25

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite (OMITE)
 Local do ensaio: Cabreúva
 Data da aplicação: 22.06.85
 Data da colheita: 26.06.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: Em fase de colheita
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Argilo - silicoso
 pH: 6,0
 Topografia: Plana
 Cultura: Morango
 Variedade: Campineira
 Espaçamento: 1,20 x 20m
 Germinação: Plantada em 28.02.85
 Tamanho das parcelas: 1,20 x 20m
 Repetições: 4 (quatro)
 Nº de aplicações: 1 (uma)
 Volume de aplicação: 400 l/ha
 Dosagem do produto comercial: 0,4 kg/ha
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,288 kg/ha
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: Comum
 Delineamento: Bloco ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO N° 26

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite (OMITE)
 Local do ensaio: Cabreúva
 Data da aplicação: 22.06.85
 Data da colheita: 24.06.85
 Fase da cultura na época da aplicação: Em fase de colheita
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Argilo - silicoso
 pH: 6,0
 Topografia: Plana
 Cultura: Morango
 Variedade: Campineira
 Espaçamento: 1,20 x 20m
 Germinação: Plantada em 28.02.85
 Tamanho das parcelas: 1,20 x 20m
 Repetições: 4 (quatro)
 Nº de aplicações: 1 (uma)
 Volume de aplicação: 400 l/ha
 Dosagem do produto comercial: 0,8 kg/ha
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,576 kg/ha
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: Comum
 Delineamento: Blocos ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO N° 27

Técnico Responsável: Dr. Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite (OMITE)
 Local do ensaio: Cabreúva
 Data da aplicação: 22.06.85
 Data da colheita: 25.06.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: Em fase de colheita
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Argilo - silicoso
 pH: 6,0
 Topografia: Plana
 Cultura: Morango
 Variedade: Campineira
 Espaçamento: 1,20 x 20m
 Germinação: Plantada em 28.02.85
 Tamanho das parcelas: 1,20 x 20m
 Repetições: 4 (quatro)
 Nº de aplicações: 1 (uma)
 Volume de aplicação: 400 l/ha
 Dosagem do produto comercial: 0,8 kg/ha
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,576 kg/ha
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: Comum
 Delineamento: Blocos ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO N° 28

Técnico Responsável: D . Octávio Nakano (ESALQ - USP)

Título do projeto: Avaliação de resíduos de Propargite (OMITE)
 Local do ensaio: Cabreúva
 Data da aplicação: 22.06.85
 Data da colheita: 26.06.85
 Fase da cultura em que se fez a aplicação: Em fase de colheita
 Tamanho da amostra: 1 kg
 Tipo de solo: Argilo - silicoso
 pH: 6,0
 Topografia: Plana
 Cultura: Morango
 Variedade: Campineira
 Espaçamento: 1,20 x 20m
 Germinação: Plantada em 28.02.85
 Tamanho das parcelas: 1,20 x 20m
 Repetições: 4 (quatro)
 Nº de aplicações: 1 (uma)
 Volume de aplicação: 400 l/ha
 Dosagem do produto comercial: 0,8 kg/ha
 Dosagem do ingrediente ativo: 0,576 kg
 Equipamento: Pulverizador manual costal
 Tipo de bico: Comum
 Delineamento: Blocos ao acaso

RELATÓRIO DE CAMPO N° 29

Técnico Responsável: Dr. Manoel Luiz F. Athayde (UNESP)

Título do projeto: Análise de propargito 720 BR em caroço de algodão

Local do ensaio: Jaboticabal

Data da aplicação: 04.04.85

Data da colheita: 03.05.85

Fase da cultura em que se fez a aplicação: \pm 60% capulhos abertos

Tamanho da amostra: \pm 2 kg

Tipo de solo: Latossol

pH: 6,1

Topografia: declividade de \pm 5%

Cultura: Algodoeiro

Variedade: IAC-19A

Espaçamento: 1,00 x 0,18 m

Germinação: \pm 80%

Tamanho das parcelas: 6 x 4 = 24 m²

Repetições: 4 (quatro)

Nº de aplicações: 1 (uma)

Volume de aplicação: 400 l/ha

Equipamento: Pulverizador, costal, manual

Tipo de bico: Cônico

Delineamento: Blocos ao acaso

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, A. Usos e abusos de pesticidas. Ciência Hoje, 22 (4): 49-52, Jan.-Fev., 1986.
2. BAKER, E.W. & WHARTON, G.W. An introduction to acarology, 2 ed. New York, Mc Millan, 1962. p. 321-460.
3. BARBERÁ, C. Pesticidas agrícolas. 2 ed. Barcelona, Omega, 1974. p. 369-88.
4. BARROS, A. Zoologia, 2 ed., São Paulo, Nobel, 1985. p.80-97.
5. BOWMAN, M.C.; BEROSA, M.; HILL, K.R. Chromatograms of foods for multicomponent residue determination of pesticides containing phosphorus and/or sulfur by G.L.C. with flame photometric detection. J. AOAC., 54 (2): 346-58, Feb., 1971.
6. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Súmula das recomendações aprovadas para os produtos fitossanitários. Brasília, M.A., 1987. V.2.
7. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Pesticidas: Métodos de análise & informações técnicas. Curitiba, M.A./Universidade Federal do Paraná, 1988. p. 232-4.
8. BRASIL. MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO. Secretaria de Tecnologia Industrial, Previsão e análise tecnológica do proálcool. Brasília, STI/MIC., 1985.
9. BRASIL. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria nº 09, de 02 de fev. 1988. Métodos Analíticos de Produtos Fitossanitários. Diário Oficial da União, Brasília, 05 fev. 1988, 66-7 p.
10. BRASIL. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 10, de 03 mar. 1985. Atribui a Dinal a compilação de relação de substâncias com ação tóxica sobre animais e plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários e determina outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 14 mar. 1985. p. 4591-4638.
11. CIOLA, R. Fundamentos da cromatografia a gás. 2 ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1985. 297 p.

12. DEVINE, J.M. & SISKEN, H.R. Use of the flame photometric detector for determining residues of omite |2-(p-tert-butylphenoxy) cyclohexyl propargyl sulfite| in various crops. Agricultural and Food Chemistry, 20 (1): 59-61, Jan.-Fev., 1972.
13. DOREST, E.S. Acarologia, Costa Rica, Instituto Interamericano de cooperação para agricultura, 1984. 391 p.
14. EVANS, G.O.; SHEALS, I.G. & MACFARLANE, D. The tenestrial acari of the british isles: introduction and biology. LONDON; Alen & Mawbray, 1961. V.1.
15. EWING, G.W. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo, E. Blücher, 1972. V.2.
16. FLECHTMANN, C.H.W. Ácaros de importância agrícola. São Paulo, Nobel, 1976. 150 p.
17. G.C. LABORATORIES LTD. Determination of Omite^(R) residues in apples. South A rica, 1977. 2 f. (datilografado).
18. G.C. LABORATORIES LTD. Determination of Omite^(R) in tomatoes - Chromathograms. South Africa, 1977. 21 f.
19. _____, 1980. 28 f.
20. GRUSHKA, E. & KIKTA Jr., E.J. Chemically bonded stationary phases in chromatography. Anal. Chem., 49(12): 65-70, 1977.
21. HANIFF, I.M. & RAYMOND, H.J. Effect of sample concentration and column support material on the C.G. Analysis of phorate, desystem and malation. J. AOAC., 21 (4):154-60, Apr. 1983.
22. HOPLA, C.F. Acarologists of the world: a directory. 9 ed. Oklahoma, Universidade de Oklahoma, 1968. p. 123-6.
23. HUGHES, T.E. Mites of the acari, London, Athlone Press/Univ: of London, 1959. p. 27-85.
24. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Manual de análise de resíduo de pesticidas. São Paulo, I.A.L., 1982. 51 p.
25. INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS C.G. LTDA. Integrador-processador: manual de operação. São Paulo, C.G., (1980). p. IV7 - V52, (datilografado)..
26. KLEIN, A.K. Report an extraction procedures for cloro-organic inseticides. J. AOAC., 24(8): 106-15, August. 1959.
27. LANE, J.R. Adaptation of the Omite^(R) residue method for the analysis of fruits. São Paulo, Naugatuck, Uniroyal, 1969. 3 f.
28. LANE, J.R. Adaptation of the Omite^(R) residue method for the analyses of mature and harvestable almonds and walnuts. São Paulo, Uniroyal, 1968. 3 f.

29. MAITLEN, J.C. & McDONOUGH, L.M. Derivatization of several carbamate pesticides with methanesulfonyl chloride and detection by gas-liquid chromatography with flame photometric detector: Application to residues of carbaryl on lentil straw. Anal. Chem. 28 (1): 128-21, Jan.-Feb., 1980.
30. MARICONI, F.A.M. Inseticidas e seu emprego no combate às pragas. 2 ed. São Paulo, Ceres, 1963. p. 215-40.
31. MORRISON, F.B. Feed and feeding, abridged. N.Y., the Morrison Publishing Co., 1954.
32. OSER, B.L. Pesticide residues. Berlim, Springer Verlag, 1962, V.1. p. 160-275.
33. PARANÁ. SECRETARIA DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO. Relatório das atividades de 1987, Curitiba, SEAB, 1987. 1 f. (datilografado).
34. PATTERSON, P.L. Comparison of quenching effects in single and dual flame photometric detectors. Anal. Chem., 50(2): 345-48. Feb. 1978.
35. PATTON, H.W. Principles and practice of gas chromatography New York, R.L. Pecsok, 1959, p. 8-17.
36. PEARCE, R.W. & GAYDEN, A.G. The identification of molecular spectra. 3 ed. New York, Wiley, 1963. p. 125-30.
37. PERRY, J.A. Introduction to analytical gas chromatography. New York, Dekker, 1981. p. 50-3.
38. SALAZAR CAVERO, E. Inseticidas e acaricidas: receituário agrônômico, 2 ed. Piracicaba, Livroceres, 1985. 345-88.
39. SEVCIK, J. Detectors in gas chromatography. Amsterdã. Elsevier, 1975. p. 177-192.
40. SISKEN, H.R. G.L.C. method for Omite^(R) residues. São Paulo, Uniroyal, 1959. 6 f.
41. SMILO, A.R. Modification of the Omite^(R) residue method for various crops: substitution of toluene for benzene. São Paulo, Uniroyal, 1977. 5 f. (datilografado).
42. STEN-ÅKE, F. & ANDERS, C. Effect of carrier gas flow response of sulfur flame photometric detectors for gas chromatography. Anal. Chem., 53 (4):68-72, Apr. 1981.
43. STRAIN, H.H. Gas chromatography in residues analysis. Anal. Chem., 33 (5):1733-8, Nov., 1961.
44. SYRACUSE UNIVERSITY RESEARCH CORPORATION. Determination of Omite in milk. s.n.t. 1970. 2 f. (datilografado).
45. THE PESTICIDE Manual: a world compendium. 8 th ed. Croydon, British Crop Protection Council, 1987. p. 447.

46. UNIROYAL INC. Analysis of raisins for Omite^(K) residues, São Paulo, Uniroyal, 1970. 6 f. (datilografado).
47. UNIROYAL INC. Impact of propargite residues on cottonseed on the theoretical daily intake of propargite for humans. Comerticyt, São Paulo, Uniroyal, 1981. 4 f.
48. UNIROYAL INC. Manual técnico - 1982: Omite^(R) - acaricida específico. São Paulo, Uniroyal, 1982. 25 f.
49. UNIROYAL INC. Omite^(R) (catálogo) Connecticut, Uniroyal, 1980, p. 3-19.
50. VERSINO, B.; VENNE, M.T. & VISSERS, H. Comparison of some clean up columns for residue analysis of chlorinated and phosphorus-containing pesticides. J. AOAC., 54 (1):147-9, Jan. 1971.
51. WHITE-STEVENSON, R. (ed.). Pesticides in the environment. New York, s.n., 1975, V. 1.
52. ZWEIG, GUNTER & SHERMA, J. Analytical methods for pesticides and plant growth regulators: gas chromatographic analysis. London, Academic Press, 1972. V. 1.
53. _____. _____, 1972. V. 7.