Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

**Resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e trigo, em alguns
de seus produtos processados e sua ação residual sobre *Sitophilus oryzae*
(L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae) e
Rhyzopertha dominica (Fabr., 1792) (Coleoptera: Bostrichidae)**

Javier Alberto Vásquez-Castro

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Entomologia**

Piracicaba

2006

Javier Alberto Vásquez-Castro

Engenheiro Agrônomo

Resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e trigo, em alguns de seus produtos processados e sua ação residual sobre *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae) e *Rhyzopertha dominica* (Fabr., 1792) (Coleoptera: Bostrichidae)

Orientador:

Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de concentração: Entomologia

Piracicaba

2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Vásquez-Castro, Javier Alberto

Resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e trigo, em alguns de seus produtos processados e sua ação residual sobre *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae) e *Rhyzopertha dominica* (Fabr., 1792) (Coleoptera: Bostrichidae) / Javier Alberto Vásquez-Castro. - Piracicaba, 2006.

213 p.

Tese (Doutorado) -- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.
Bibliografia.

1. Armazenamento agrícola 2. Cromatografia 3. Grãos 4. Inseticidas organofosforado 5. Inseticidas piretróides 6. Milho 7. Resíduos de pesticidas em plantas 8. Trigo I. Título

CDD 633.15

Aos meus pais Javier Vásquez Bernuy e

Olinda Castro Vergara

OFEREÇO

Ao meu mestre Klaus Raven Buller (in memoriam)

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (São Paulo-Brasil) e à Universidad Nacional Agraria La Molina (Lima-Peru), pela oportunidade concedida para a realização dos estudos de doutorado.

Ao Programa de Estudante-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista, pelo conhecimento transmitido, pela orientação, apoio e incentivo durante todo o transcorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Casimiro Dias Gadanha Junior por todas as oportunidades concedidas, apoio e incentivo para realização de uma etapa deste trabalho no Laboratório para Avaliação de Sistemas para Aplicação de Produtos Fitossanitários da ESALQ/USP.

Ao Prof. Dr. Manuel Canto Saenz do Departamento de Entomologia y Fitopatologia e à Srta. Gloria Villavicencio da Faculdade de Agronomia da Universidad Nacional Agraria La Molina, pelo apoio e incentivo.

Ao Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan, pela orientação nas análises de laboratório.

Ao Dr. Arlei Coldebella, pela orientação e apoio nas análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. Valter Arthur do Centro de Energia Nuclear para Agricultura, CENA/USP por ceder exemplares de *S. oryzae*, ao colega Marcio Tavares da ESALQ/USP por ceder exemplares de *S. zeamais* e aos colegas Oscar Bendeck e Fernando Bernardini da BAYER CROP SCIENCE por ceder exemplares das linhagens de *R. dominica*.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Entomologia da ESALQ/USP pelo conhecimento transmitido.

A Carlos Eduardo Longatti, Aline Mendez, Aline Caetano e Juliana Sabadin, pela amizade e inestimável ajuda durante todo o trabalho.

Aos colegas Rubén Collantes, Erick Espinoza, Rafael Grigolo e Alexandre Vargha, pela amizade e apoio nos experimentos de aplicação de inseticidas.

A Helena Pescarin Chamma do Laboratório de Sementes do Departamento de Produção Vegetal, ESALQ/USP, pela orientação e apoio nas determinações de umidades dos grãos.

À Cargill Agrícola S.A., pela colaboração no processamento do trigo e ao Departamento de Produção Vegetal, ESALQ/USP pela colaboração no processamento do milho.

Aos colegas Roberto Nakashima, Salete de Oliveira Gomes e Marco Aurélio Pupo Seccon, da Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo - CEAGESP, pela amizade e oportunidade concedida para a continuação dos estudos de proteção de grãos ao nível de armazém.

Aos amigos Percy Zevallos, Ricardo Cassamassimo, Gabriela Diez-Rodríguez, Tatiana Ibeli e Rafael Bull, pelo agradável convívio nos últimos anos.

Às bibliotecárias Eliana M. Garcia e Sílvia M. Zinsly da ESALQ/USP pelo auxílio na formatação das referências bibliográficas.

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
Referências.....	15
2 EFEITO DO VOLUME DE PULVERIZAÇÃO NA UMIDADE DE GRÃOS DE MILHO E TRIGO ARMAZENADOS.....	22
Resumo.....	22
Abstract.....	22
2.1 Introdução.....	23
2.2 Desenvolvimento.....	24
2.2.1 Material e Métodos.....	24
2.2.2 Resultados e Discussão.....	25
2.3 Conclusão.....	28
Referências.....	28
3 ESTABILIDADE DE FENITROTION E ESFENVALERATO DURANTE O PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS DE MILHO E TRIGO.....	31
Resumo.....	31
Abstract.....	31
3.1 Introdução.....	32
3.2 Desenvolvimento.....	32
3.2.1 Material e Métodos.....	32
3.2.1.1 Tratamento dos grãos.....	33
3.2.1.2 Processamento de amostras.....	33
3.2.1.3 Procedimento analítico.....	33
3.2.1.4 Validação do método analítico.....	35
3.2.1.5 Análise estatística.....	35
3.2.2 Resultados e Discussão.....	35
3.3 Considerações Finais.....	39
Referências.....	39

4 INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO CONCENTRADO EMULSIONÁVEL NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO LÍQUIDO, CARACTERÍSTICAS DO SPRAY E DEPÓSITO DE INSETICIDAS EM GRÃOS ARMAZENADOS.....	41
Resumo.....	41
Abstract.....	41
4.1 Introdução.....	42
4.2 Desenvolvimento.....	43
4.2.1 Material e Métodos.....	43
4.2.1.1 Tecnologia de aplicação.....	43
4.2.1.1.1 Parâmetros dos ensaios de laboratório.....	43
4.2.1.1.2 Tratamento dos grãos.....	44
4.2.1.2 Análise de depósito.....	45
4.2.1.2.1 Procedimento analítico.....	46
4.2.1.2.1.1 Grãos.....	46
4.2.1.2.1.2 Lâmina de vidro.....	47
4.2.1.2.1.3 Lona plástica.....	47
4.2.1.2.2 Validação do método analítico.....	47
4.2.1.3 Análise estatística.....	48
4.2.2 Resultados e Discussão.....	48
4.2.2.1 Tecnologia de aplicação.....	48
4.2.2.2 Análise de depósito.....	54
4.3 Conclusões.....	57
Referências.....	57
5 RESÍDUOS DE FENITROTION E ESFENVALERATO EM GRÃOS DE MILHO E TRIGO, E EM ALGUNS DE SEUS PRODUTOS PROCESSADOS.....	60
Resumo.....	60
Abstract.....	60
5.1 Introdução.....	61
5.2 Desenvolvimento.....	63
5.2.1 Material e Métodos.....	63
5.2.1.1 Tratamento dos grãos.....	63

5.2.1.2 Amostras.....	64
5.2.1.3 Procedimento analítico.....	65
5.2.1.3.1 Matrizes agronômicas.....	65
5.2.1.3.2 Lâmina de vidro.....	66
5.2.1.3.3 Lona plástica.....	67
5.2.1.4 Validação do método analítico.....	67
5.2.1.5 Análise estatística.....	67
5.2.2 Resultados e Discussão.....	68
5.3 Conclusões.....	114
Referências.....	115
6 EFEITO INSETICIDA E AÇÃO RESIDUAL DE FENITROTION E ESFENVALERATO EM <i>Sitophilus oryzae</i> (L., 1763) E <i>Sitophilus zeamais</i> MOTSCH., 1855 (COLEOPTERA: CURCULIONIDAE) EM MILHO E TRIGO ARMAZENADOS	121
Resumo.....	121
Abstract.....	122
6.1 Introdução.....	123
6.2 Desenvolvimento.....	125
6.2.1 Material e Métodos.....	125
6.2.1.1 Insetos.....	125
6.2.1.2 Inseticidas.....	125
6.2.1.3 Tratamento dos grãos e bioensaios.....	126
6.2.1.4 Atividade de vôo.....	127
6.2.1.5 Análise estatística.....	127
6.2.2 Resultados e Discussão.....	128
6.2.2.1 Experimentos de eficácia.....	128
6.2.2.2 Progenie F1 de <i>S. oryzae</i> e <i>S. zeamais</i>	146
6.2.2.3 Atividade de vôo de <i>S. oryzae</i> e <i>S. zeamais</i>	158
6.3 Conclusões.....	161
Referências.....	162
7 EFEITO INSETICIDA E AÇÃO RESIDUAL DE FENITROTION E ESFENVALERATO EM <i>Sitophilus oryzae</i> (L., 1763), <i>Sitophilus zeamais</i> MOTSCH.,	

1855 (COLEOPTERA : CURCULIONIDAE) E <i>Rhyzopertha dominica</i> (FABR.,1792) (COLEOPTERA: BOSTRICHIDAE) EM TRIGO ARMAZENADO.....	172
Resumo.....	172
Abstract.....	173
7.1 Introdução.....	174
7.2 Desenvolvimento.....	175
7.2.1 Material e Métodos.....	175
7.2.1.1 Insetos.....	175
7.2.1.2 Tratamento dos grãos e bioensaios.....	176
7.2.1.3 Análise estatística.....	176
7.2.2 Resultados e Discussão.....	177
7.2.2.1 Experimentos de eficácia.....	177
7.2.2.2 Progenie F1 de <i>R. dominica</i>	192
7.3 Conclusões.....	202
Referências.....	202
ANEXOS.....	209

RESUMO

Resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e trigo, em alguns de seus produtos processados e sua ação residual sobre *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae) e *Rhyzopertha dominica* (Fabr., 1792) (Coleoptera: Bostrichidae)

Em razão dos problemas causados pelos insetos nos armazéns, no Brasil tem-se usado principalmente substâncias químicas para controlar essas pragas, porém, com relativo sucesso na solução do problema. Em fase disso, alguns aspectos sobre a proteção de grãos armazenados foram estudados, entre eles: 1) o efeito do volume de pulverização no teor de umidade dos grãos, 2) a estabilidade de inseticidas durante o processamento de amostras, 3) a influência da formulação concentrado emulsionável nas propriedades físicas do líquido, características do spray e depósito de inseticidas, 4) os resíduos de inseticidas nos grãos e em alguns de seus produtos processados e 5) a eficácia de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.), *Sitophilus zeamais* Motsch. e *Rhyzopertha dominica* (Fabr.). Para o tratamento dos grãos foi utilizado o bico hidráulico de jato duplo, modelo, TJ-60 8002EVS. O sistema de aplicação foi calibrado de modo a se obter tratamento dos grãos na concentração teórica de 10 e/ou 0,5 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente. Os experimentos de eficácia foram instalados aos 15 dias, 30 dias e, a partir desta em intervalos mensais até 12 meses após o tratamento dos grãos, ou até que não houvesse mais mortalidade nas parcelas. Nos experimentos de resíduo, amostras de grãos foram coletadas ao zero, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 dias após o tratamento e as amostras dos produtos processados foram obtidas na mesma data. A umidade dos grãos após a pulverização dos volumes de água estudados teve pequeno acréscimo quando comparado com o teor inicial. Os grãos processados junto com gelo seco proporcionaram a maior porcentagem de recuperação dos inseticidas. Houve grande influência da formulação concentrado emulsionável nas propriedades físicas do líquido, características do spray e depósito dos inseticidas nos grãos. Os resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de trigo concentraram-se preferencialmente no farelo e em menores quantidades na farinha. A taxa de degradação do esfenvalerato foi independente do tipo de grão. O resíduo de fenitrothion no período de carência de 120 dias foi superior ao Limite Máximo de Resíduo (LMR) permitido pela legislação brasileira, e esta se mostra inadequada na regulamentação de ambos os inseticidas. O esfenvalerato foi ineficiente no controle das espécies estudadas; já o fenitrothion foi eficiente no controle de *S. oryzae* e *S. zeamais*. A linhagem SR de *R. dominica* foi mais resistente do que a linhagem CG aos inseticidas testados. As CL₅₀s estimadas concordaram parcialmente com os resultados obtidos nos testes de eficácia. De forma geral, a mortalidade de *S. oryzae* decresceu mais rapidamente do que a mortalidade de *S. zeamais*. Houve maior mortalidade das duas espécies de *Sitophilus* em grãos de trigo do que em grãos de milho. Foi constatado efeito sinérgico da mistura fenitrothion + esfenvalerato no controle das duas linhagens de *R. dominica*. Na ausência de inseticidas *S. oryzae* apresentou progênie mais numerosa no trigo em relação àquela no milho; já *S. zeamais* apresentou número similar de progênie nos dois tipos de grãos. Na testemunha, a linhagem CG de *R. dominica* apresentou progênies mais elevadas do que a linhagem SR, sendo que ocorreu o inverso quando da aplicação dos inseticidas.

Palavras-chave: Produtos armazenados; Degradação de inseticidas; Cromatografia; Tecnologia de aplicação; Organofosforado; Piretróide; Susceptibilidade; Progênie

ABSTRACT

Fenitrothion and esfenvalerate residues in corn and wheat grain and in some of their processed products, and residual action on *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae), and *Rhyzopertha dominica* (Fabr., 1792) (Coleoptera: Bostrichidae)

Because of the problems caused by insects in storehouses, chemicals have been chiefly used in Brazil to control these pests. However, success in solving problems with pests has been limited. In view of this, some aspects about stored grain protection were studied, among which are the following: 1) spray volume effect on grain moisture content, 2) stability of insecticides during sample processing, 3) influence of the emulsifiable concentrate formulation on the physical properties of the liquid, spray characteristics, and deposition of insecticides, 4) insecticide residues in grain and some of their processed products, and 5) effectiveness of insecticides in the control of *Sitophilus oryzae* (L.), *Sitophilus zeamais* Motsch., and *Rhyzopertha dominica* (Fabr.). Grain treatment was accomplished by using a twin jet, model TJ-60 8002EVS hydraulic nozzle. The application system was calibrated to provide grain treatment at theoretical concentrations of 10 and/or 0.5 mg kg⁻¹ fenitrothion and esfenvalerate, respectively. The effectiveness experiments were installed at 15 days, 30 days and at monthly intervals thereafter for 12 months after treating the grains, or until mortality ceased in the plots. In the residue experiments, grain samples were collected at zero, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, and 360 days after treatment, and processed product samples were obtained on the same dates. After spraying the water volumes planned in the study, only a small increase in grain moisture was observed when compared with the initial content. Grains processed together with dry ice provided the greatest insecticide recovery percentages. The emulsifiable concentrate formulation had a great influence on the physical properties of the liquid, spray characteristics, and deposition of insecticides on the grain. The fenitrothion and esfenvalerate residues in wheat grain were concentrated preferentially in the meal and at smaller amounts in the flour. The rate of esfenvalerate degradation did not depend on grain type. During a withholding period of 120 days, the fenitrothion residue was higher than the Maximum Residue Limit (MRL) allowed by Brazilian law, which has been demonstrated to be unsuitable for the regulation of both insecticides. Esfenvalerate was ineffective in controlling the species studied; fenitrothion, however, was effective for the control of *S. oryzae* and *S. zeamais*. The SR line of *R. dominica* was more resistant to the insecticides tested than the CG line. The estimated LC₅₀ values agreed in part with the results obtained in the effectiveness tests. In general, *S. oryzae* mortality decreased more rapidly than *S. zeamais* mortality. There was greater mortality of both *Sitophilus* species on wheat grain than on corn grain. A synergistic effect was verified for the fenitrothion + esfenvalerate mixture in controlling both *R. dominica* lines. In the absence of insecticides, *S. oryzae* showed a more numerous offspring on wheat in relation to corn; *S. zeamais*, however, showed a similar number of offspring on both types of grain. In the control, the *R. dominica* CG line showed higher numbers of offspring than the SR line, and the contrary was verified when insecticides were applied.

Keywords: Stored products; Insecticide degradation; Chromatography; Application technology; Organophosphorus insecticide; Pyrethroid; Susceptibility; Offspring

1 INTRODUÇÃO

No armazém, os grãos geralmente são tratados sobre a correia transportadora, onde bicos hidráulicos são montados para esse fim. Naquelas condições, depósitos inferiores e grande variação com relação à dosagem teórica do inseticida freqüentemente são encontrados (VARDELL et al., 1973; ROWLANDS, 1975; DESMARCHELIER et al., 1987; REDLINGER et al., 1988; WHITE; SINHA, 1990; ACDA et al., 1994). Com o objetivo de melhorar a qualidade da pulverização gerada pelos bicos hidráulicos, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas sob condições de laboratório, porém com pouco sucesso na solução do problema antes mencionado. Grande variação no depósito do inseticida na massa de grãos pode favorecer a ocorrência de dois importantes fenômenos biológicos. O primeiro associado a quantidades sub-letais do inseticida, as quais podem estimular o crescimento populacional da praga (hormoligosis) (KUENEN, 1958; LUCKEY, 1968; MORSE, 1998) e o segundo, associado a quantidades elevadas do composto químico (resistência), que favorecerá a sobrevivência de indivíduos altamente resistentes e cujo desempenho biológico na ausência do inseticida, pode ser tão igual quanto à da raça susceptível, acarretando complicações práticas para o manejo desse fenômeno (OLIVEIRA et al., 2005). No Brasil, tem-se reportado falhas no controle químico de *Sitophilus oryzae* (L.), *Sitophilus zeamais* Motsch., *Rhyzopertha dominica* (F.), *Tribolium castaneum* (Herbst), *Cryptolestes ferrugineus* (Stephens) e *Oryzaephilus surinamensis* (L.) (LORINI; BECKEL, 2002). Provavelmente a inadequada tecnologia de aplicação tenha favorecido essa perda de eficácia dos inseticidas utilizados na proteção dos grãos armazenados.

Segundo dados estimados pela FAO e pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento brasileiro (MAPA), 10% da produção de grãos no Brasil é perdido pelo ataque de insetos durante o armazenamento (BESKOW; DECKERS, 2002). Dentre as pragas que atacam os grãos armazenados, destacam-se *S. oryzae*, *S. zeamais* e *R. dominica*, sendo consideradas pragas primárias por terem a capacidade de perfurar o tegumento de grãos inteiros (GALLO et al., 2002). Diversos trabalhos têm mostrado a maior susceptibilidade de *R. dominica* aos piretróides (BENGSTON et al., 1987; ARTHUR, 1992; ARTHUR, 1994; ARTHUR, 1999) e *Sitophilus spp.* aos organofosforados (PEREIRA et al., 1997; PINTO et al., 1997). Nesse sentido, a mistura de um inseticida organofosforado e outro piretróide parece ser mais apropriado para o controle de coleópteros-praga do que a aplicação deles isoladamente (DESMARCHELIER, 1977;

SAMSON; PARKER; JONES, 1989). Por outro lado, no Brasil, têm-se reportado resistência de *R. dominica* aos piretróides (LORINI; GALLEY, 1999) e organofosforados (GUEDES; DOVER; KAMBHAMPATI, 1996; PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1991), de *S. oryzae* ao DDT, lindane (MELLO, 1970) e organofosforados (PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1993) e de *S. zeamais* ao DDT, piretróides (GUEDES; LIMA; CRUZ, 1994; GUEDES et al, 1995) e mais recentemente leve resistência ao organofosforado clorpirifós metil (RIBEIRO et al, 2003; FRAGOSO; GUEDES; REZENDE, 2003).

Entre os inseticidas registrados no Brasil para o tratamento de trigo armazenado, citam-se o organofosforado fenitrothion e o piretróide esfenvalerato (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006). Diversos trabalhos têm demonstrado a elevada eficiência do fenitrothion no controle de pragas dos produtos armazenados (CHAMP et al, 1969; HYARI; KADOUM; LAHUE, 1977; THUANG; COLLINS, 1986; COLLINS et al, 1993; PEREIRA et al, 1997). Contrariamente, existem poucos estudos sobre a eficiência do esfenvalerato no controle de pragas nos armazéns (PINTO et al, 1997; PEREIRA et al, 1997). O esfenvalerato é um inseticida relativamente novo, o qual possui propriedades físico-químicas parecidas ao fenvalerato, mas apresenta elevada eficiência no controle de insetos devido ao fato de que possui mais de 80% de isômeros com atividade inseticida em oposição aos 22% do fenvalerato (ADELSBACH; TJEERDEMA, 2003).

Nos estudos toxicológicos, a avaliação do crescimento populacional fornece informação mais precisa sobre o impacto de inseticidas em organismos alvo e não alvos do que a simples estimativas da dose/concentração letal cinquenta (DL_{50} , CL_{50}) (STARK; BANKS, 2003). Nesse sentido, vários trabalhos têm mostrado a importância de se avaliar a produção de progênie em experimentos de proteção de grãos com inseticidas residuais (EVANS, 1985; DAGLISH; EELKEMA; HARRISON, 1996; ARTHUR, 1999; DAGLISH; WALLBANK, 2005; ATHANASSIOU, 2006). Além dessas avaliações, Collins et al (1993) sugerem que os estudos de resistência deveriam incluir testes sobre superfície inerte e sobre grãos tratados a fim de obter melhor compreensão da importância da resistência.

Nos produtos armazenados, a persistência de inseticidas depende de vários fatores, entre eles, as características físico-químicas da molécula, umidade e temperatura do grão e as condições ambientais do armazém. Em termos gerais, os piretróides são bem mais persistentes do que os organofosforados (BENGSTON et al, 1983; GRAGASIN et al, 1994; AFRIDI;

PARVEEN; MASUD, 2001). Por outro lado, ambos grupos de inseticidas são mais estáveis quanto menor o teor de umidade dos grãos (NOBLE; HAMILTON, 1985; SAMSON; PARKER; JONES, 1988). Em relação às condições ambientais durante o armazenamento, sabe-se que as maiores taxas de degradação ocorrem em temperaturas elevadas (ARTHUR; THRONE; SIMONAITIS, 1991; ARTHUR; THRONE, 1994).

Resíduos de inseticidas podem ser encontrados não apenas nos grãos armazenados, mas também em seus produtos processados, podendo ocorrer concentração ou diminuição desses resíduos em relação ao grão inteiro (BARBOSA, 2004). Dessa forma, as mudanças nos níveis de resíduos que ocorrem durante o processamento dos grãos, devem ser consideradas para o estabelecimento dos LMRs e períodos de carência para cada substrato.

Cabe indicar que a resolução ministerial RE nº 165, de 29 de agosto de 2003 a qual regulamentava o uso do fenitrothion foi modificada mediante resolução RE nº 347, de 22 de novembro de 2004 (BRASIL, 2004). Nesta última foi excluída a cultura do milho com modalidade de aplicação em produtos armazenados e foi alterado o LMR e o intervalo de segurança na cultura do trigo armazenado, os quais passaram de 10 mg.kg⁻¹ e 14 dias para 1 mg.kg⁻¹ e 120 dias, respectivamente. A tendência no mundo é para reduzir o uso do fenitrothion em produtos armazenados; nesse sentido, o Codex Alimentarius da FAO/WHO e a Agência de Proteção Ambiental (EPA) apenas registram LMR do fenitrothion para farelo e glúten de trigo, respectivamente (FAO, 2006; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

Aparentemente, a presença de resíduos de pesticidas nos alimentos constitui um sério risco para a saúde do consumidor, mas existe pouca evidência científica sobre esse aspecto (SOUTH, 1993 apud ARTHUR, 1996). Por outro lado, existe incoerência na legislação brasileira, pois os LMRs de alguns inseticidas são superiores à dosagem recomendada pelo fabricante, permitindo, a princípio, o consumo dos grãos logo após o tratamento (TREVIZAN; BAPTISTA, 2000). A nível internacional, a legislação sobre resíduos de pesticidas em alimentos às vezes tem-se tornado uma ferramenta para o estabelecimento de barreiras comerciais de tipo não tarifárias (BAPTISTA¹, informação verbal). Nesse sentido, é de grande importância contar com estudos de resíduos de inseticidas em grãos armazenados nas condições brasileiras a fim de dar suporte para o estabelecimento de uma legislação adequada.

O presente trabalho teve os seguintes objetivos específicos:

¹ BAPTISTA, G.C. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

- Avaliar o efeito do volume de pulverização no teor de umidade de grãos de milho e trigo em condições de laboratório.
- Avaliar o efeito de três métodos de processamento de grãos de milho e trigo na estabilidade de fenitrothion e esfenvalerato.
- Avaliar a influência da formulação concentrado emulsionável (CE) nas propriedades físicas do líquido, características do spray e depósitos de inseticidas em grãos de milho e trigo armazenados.
- Estudar a degradação/persistência do fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e trigo, e em alguns de seus produtos processados.
- Estudar o efeito inseticida do fenitrothion e do esfenvalerato sobre *S. oyzae* e *S. zeamais* em milho e trigo armazenado, a influência do tipo de grão na eficiência dos inseticidas e a atividade de vôo de ambas espécies praga.
- Estudar o efeito inseticida do fenitrothion e do esfenvalerato sobre duas linhagens de *R. dominica* em trigo armazenado.

Referências

ACDA, M.A.; SAYABOC, P.B.; GIBE, A.G.; GRAGASIN, C.B. Trials of grain protectants on stored maize under Philippine conditions. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 729-733.

ADELSBACH, T.L.; TJEERDEMA, R.S. Chemistry and fate of fenvalerate and esfenvalerate. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v. 176, p. 137-154, 2003.

AFRIDI, I.A.K.; PARVEEN, Z.; MASUD, S.Z. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticide on wheat in storage. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 37, p. 199-204, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>>. Acesso em: 24 agosto 2006.

ARTHUR, F.H. Residual efficacy of chlorpyrifos-methyl + bioresmethrin and chlorpyrifos-methyl + resmethrin for controlling lesser grain borers (Coleoptera: Bostrichidae), rice weevils (Coleoptera: Curculionidae), and red flour beetles (Coleoptera: Tenebrionidae) in stored wheat. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 85, p. 570-575, 1992.

ARTHUR, F.H. Efficacy of unsynergised deltamethrin and deltamethrin + chlorpyrifos-methyl combinations as protectants of stored wheat and stored corn (maize). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 30, p. 87-94, 1994.

ARTHUR, F.H. Grains protectants: Current status and prospects for the future. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 32, p. 293-302, 1996.

ARTHUR, F.H. Knockdown, mortality, and progeny production of lesser grain borers (Coleoptera: Bostrichidae) and rice weevils (Coleoptera: Curculionidae) exposed for short intervals on wheat treated with cyfluthrin. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 92, p. 1198-1205, 1999.

ARTHUR, F.H.; THRONE, J.E. Pirimiphos-methyl degradation and insect population growth in aerated and unaerated corn stored in southeast Georgia: Small bin tests. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 87, p. 810-816, 1994.

ARTHUR, F.H.; THRONE, J.E.; SIMONAITIS, R.A. Chlorpyrifos-methyl degradation and biological efficacy toward maize weevils (Coleoptera: Curculionidae) on corn stored at four temperatures and three moisture contents. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 84, p. 1926-1932, 1991.

ATHANASSIOU, C.G. Toxicity of beta cyfluthrin applied alone or in combination with diatomaceous earth against adults of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium confusum* Duval (Coleoptera: Tenebrionidae) on stored wheat. **Crop Protection**, Guildford, v. 25, p. 788-794, 2006.

BARBOSA, L.C.A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**, Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2004. 215 p.

BENGSTON, M.; DAVIES, R.A.H.; DESMARCHELIER, J.M.; HENNING, R.; MURRAY, W.; SIMPSON, B.W.; SNELSON, J.T.; STICKA, R.; WALLBANK, B.E. Organophosphorothioates and synergised synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, London, v. 14, p. 373-384, 1983.

BENGSTON, M.; DESMARCHELIER, M.M.; HAYWARD, B.; HENNING, R.; MOUDEN, J.H.; NOBLE, R.M.; SMITH, G.; SNELSON, J.T.; STICKA, R.R.; THOMAS, D.; WALLBANK, B.W.; WEBLEY, D.J. Synergised cyfluthrin and cypermethrin as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, London, v. 18, p. 23-37, 1987.

BESKOW, P.; DECKERS, D. Legislação brasileira de armazenamento de grãos. In: LORINI, D.; MIIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002. cap. 1, p. 27-53.

BRASIL. Resolução RE nº 347, de 22 de novembro de 2004. Dispõe sobre as mudanças de emprego, limite máximo de resíduos e período de carência do fenitrothion. **Diário Oficial**, Brasília, 03 nov. 2004. Seção 7, p. 48.

CHAMP, B.R.; STEELE, R.W.; GENN, B.G.; ELMS, K.D. A comparison of malathion, diazinon, fenitrothion and dichlorvos for control of *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhyzopertha dominica* (F.) in wheat. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 5, p. 21-48, 1969.

COLLINS, P.J.; LAMBKIN, T.M.; BRIDGEMAN, B.W.; PULVIRENTI, C. Resistance to grain-protectant insecticides in coleopterus pests of stored cereals in Queensland, Australia. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 86, p. 239-245, 1993.

DAGLISH, G.J.; WALLBANK, B.E. Efficacy of diflubenzuron plus methoprene against *Sitophilus oryzae* and *Rhyzopertha dominica* in stored sorghum. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 41, p. 353-360, 2005.

DAGLISH, G.J.; EELKEMA, M.; HARRISON, L.M. Control of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) in paddy rice using chlorpyrifos-methyl or fenitrothion in combinations with several other protectants. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 32, p. 247-253, 1996.

DESMARCHELIER, J.M. Selective treatments, including combinations of pyrethroid and organophosphorus insecticides, for control of stored product Coleoptera at two temperatures. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 13, p. 129-137, 1977.

DESMARCHELIER, J.; BENGSTON, M.; DAVIES, R.; ELDER, B.; HART, R.; HENNING, R.; MURRAY, W.; RIDLEY, E.; RIPP, E.; SIERAKOWSKI, C.; STICKA, R.; SNELSON, J.; WALLBANK, B.; WILSON, A. Assessment of the grain protectants chlorpyrifos-methyl plus bioresmethrin, fenitrothion plus (1R)-phenothrin, methacrifos and pirimiphos-methyl plus carbaryl under practical conditions in Australia. **Pesticide Science**, London, v. 20, p. 271-288, 1987.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em:
<<http://www.epa.gov/oppsrrd1/op/fenitrothion/fensumm.htm>>. Acesso em: 25 agosto 2006.

EVANS, N.J. The effectiveness of various insecticides on some resistant beetle pests of stored products from Uganda. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 21, p. 105-109, 1985.

FAO. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp>. Acesso em: 25 agosto 2006.

FRAGOSO, D.B.; GUEDES, R.N.C.; REZENDE, S.T. Glutathione s-transferase detoxification as a potential pyrethroid resistance mechanism in the maize weevil, *Sitophilus zeamais*. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 109, p. 21-29, 2003.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R.P.L.; BAPTISTA, G.C.; BERTI FILHO, E.; PARRA, J.R.P.; ZUCCHI, R.A.; ALVES, S.B.; VENDRAMIM, J.D.; MARCHINI, L.C.; LOPES, J.R.S.; OMOTO, C. **Entomologia agrícola**. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.

GRAGASIN, Ma.; CRISTINA, B.; ACDA, M.A.; GIBE, A.G.; SAYABOC, P.D. Residues of grain protectants on paddy. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Cambera. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 782-784.

GUEDES, R.N.C.; DOVER, B.A.; KAMBHAMPATI, S. Resistance to chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, and malathion in Brazilian and U.S. populations of *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 89, p. 27-32, 1996.

GUEDES, R.N.C.; LIMA, J.O.G.; CRUZ, C.D. Inheritance of deltamethrin resistance in a Brazilian strain of maize weevil (*Sitophilus zeamais* Mosts.). **International Journal of Pest Management**, London, v. 40, p. 103-106, 1994.

GUEDES, R.N.C.; LIMA, J.O.G.; SANTOS, J.P.; CRUZ, C.D. Resistance to DDT and pyrethroids in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* Mostch. (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 31, p. 145-150, 1995.

HYARI, S.; KADOUM, A.M.; LAHUE, D.W. Laboratory evaluation of emulsifiable and encapsulated formulations of malathion and fenitrothion on soft red winter wheat against attack by adults of four species of stored product insects. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 70, p. 480-482, 1977.

KUENEN, D.J. Influence of sublethal doses of DDT upon the multiplication rate of *Sitophilus granarius* (Coleoptera: Curculionidae). **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 1, p. 147-152, 1958.

LORINI, I.; BECKEL, H.S. Mecanismo de resistência das pragas em grãos armazenados. In: LORINI, I.; MIIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002. cap. 7.8, p. 555-568.

LORINI, I.; GALLEY, D.J. Deltamethrin resistance in *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae), a pest of stored grain in Brazil. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 35, p. 37-45, 1999.

LUCKEY, T.D. Insecticide hormoligosis. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 61, p. 7-12, 1968.

MELLO, E.J.R. Constatação de resistência ao DDT e lindane em *Sitophilus oryzae* (L.) em milho armazenado, na localidade de Capinópolis, Minas Gerais. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MILHO, 1970, Porto Alegre. **Resumos ...** Porto Alegre, 1970. p. 131-134.

MORSE, J.G. Agricultural implications of pesticide-induced hormesis of insects and mites. **Human & Experimental Toxicology**, Hampshire, v. 17, p. 266-269, 1998.

NOBLE, R.M.; HAMILTON, D.J. Stability of cypermethrin and cyfluthrin on wheat in storage. **Pesticide Science**, London, v. 16, p. 179-185, 1985.

OLIVEIRA, E.E.; GUEDES, R.N.C.; CORRÊA, A.S.; DAMASCENO, B.L.; SANTOS, C.T. Pyrethroid resistance vs susceptibility in *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae): is there a winner? **Neotropical Entomology**, Londrina, v. 34, p. 981-990, 2005.

PACHECO, I.A.; SARTORI, M.R.; BOLONHEZI, S. Resistance to malathion, pirimiphos-methyl and fenitrothion in coleoptera from stored grains. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 5., 1990, Bordeaux. **Proceedings ...** Bordeaux: CAB International, 1991. p. 1019-1037.

PACHECO, I.A.; SARTORI, M.R.; BOLONHEZI, S. Resistência ao malation, pirimifós-metílico e ao fenitrothion em coleopteros-praga de grãos armazenados – fase II. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 18, p. 32-39, 1993.

PEREIRA, R.V.S.; FURIATTI, R.S.; LAZZARI, F.A.; PINTO A.R. Avaliação de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), e *Rhyzopertha dominica* (Fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em milho armazenado. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 26, p. 411-416, 1997.

PINTO, A.R.P.; FURIATTI, R.S.; PEREIRA, P.R.V.S.; LAZZARI, F.A. Avaliação de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), e *Rhyzopertha dominica* (Fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em arroz armazenado. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 26, p. 285-290, 1997.

REDLINGER, L.M.; ZETTLER, L.; DAVIS, R.; SIMONAITIS, R.A. Evaluation of pirimiphos-methyl as a protectant for export grain. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 81, p. 718-721, 1988.

RIBEIRO, B.M.; GUEDES, R.N.C.; OLIVEIRA, E.E.; SANTOS, J.P. Insecticide resistance and synergism in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 39, p. 21-31, 2003.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. III. 1970-1974. **Residue Reviews**, New York, v. 38, p. 113-155, 1975.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J.; JONES, A.L. Comparative effect of grain moisture on the biological activity of protectants on stored corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 81, p. 949-954, 1988.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J.; JONES, A.L. Laboratory studies on protectants for control of *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) and *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) in paddy rice. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 25, p. 39-48, 1989.

STARK, J.D.; BANKS, J.E. Population-level effects of pesticides and other toxicants on arthropods. **Annual Review of Entomology**, Stanford, v. 48, p. 505-519, 2003.

THUANG, M.; COLLINS, P.J. Joint effects of temperature and insecticides on mortality and fecundity of *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) in wheat and maize. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 79, p. 909-914, 1986.

TREVIZAN, L.R.P.; BAPTISTA, G.C. Resíduos de deltametrina em grãos de trigo e em seus produtos processados, determinados por cromatografia gasosa. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, p. 199-203, 2000.

VARDELL, H.H.; GILLENWATER, H.B.; WHITEN, M.E.; CAGLE, A.; EASON, G.; CAIL, R.S. Dichlorvos degradation on stored wheat and resulting milling fractions. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 66, p. 761-763, 1973.

WHITE, N.D.G.; SINHA, R.N. Effect of chlorpyrifos-methyl on oat ecosystems in farm granaries. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 83, p. 1128-1134, 1990.

2 EFEITO DO VOLUME DE PULVERIZAÇÃO NA UMIDADE DE GRÃOS DE MILHO E TRIGO ARMAZENADOS

Resumo

Efeito do volume de pulverização na umidade de grãos de milho e trigo armazenados

A pulverização de inseticidas é o principal método de controle preventivo das pragas dos grãos armazenados. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do volume de pulverização na umidade de grãos de milho e trigo armazenados. Foram acondicionados 2 kg de grãos em sacos plásticos e pulverizados com doses teóricas de zero, 1, 3, 5, 8 e 10 litros de água por tonelada de grão. A avaliação do teor de umidade dos grãos foi feita 24 horas depois da pulverização mediante o método da estufa. O acréscimo na umidade dos grãos em função do volume de água pulverizado, foi quadrático e teve a mesma tendência tanto para o milho como para o trigo. A umidade dos grãos após a pulverização de 10 L.t⁻¹ teve pequeno acréscimo (0,8 %) quando comparado com o teor inicial. Desse modo, é indiferente o uso de qualquer volume estudado, visando a maior uniformidade de distribuição do inseticida na massa de grãos.

Palavras-chave: Produtos armazenados; Controle químico; Tecnologia de aplicação; Desorção; Equilíbrio higroscópico

Abstract

Effect of the volume of spraying on humidity of corn and wheat stored grains

The spraying of insecticides is the main method of preventive control of the stored products pests. The goal of this work was to evaluate the effect of the volume of spraying on humidity of corn and wheat stored grains. Two kg of each type of grain were placed into plastic bags and sprayed with theoretical doses of zero, 1, 3, 5, 8 and 10 liters of water per ton of grain. The evaluation of the moisture content of the grains was made 24 hours after the spray operation by oven method. The increase in the humidity of the grains was quadratic and had the same trend to corn as well as to wheat. Grain humidity after spraying 10 L t⁻¹ had little increase (0.8 %) as compared to the initial amount. Thus, the application of any spray volume applied in this study makes no difference on a possible better uniformity on the distribution of the insecticide in the sprayed material.

Keywords: Stored products; Chemical control; Technology of application; Desortion; Hygroscopic equilibrium

2.1 Introdução

O teor de umidade é o fator mais importante para a conservação dos grãos durante o armazenamento. Grãos armazenados com elevado teor de umidade estão sujeitos a grandes perdas ocasionadas pelo ataque de insetos e fungos.

A pulverização do grão com inseticidas residuais é o principal método de controle preventivo das pragas no armazém; nesse sentido e para evitar o reumedecimento dos grãos, as empresas de armazenamento utilizam baixos volumes de calda, da ordem de 1 a 2 L.t⁻¹; porém, na literatura internacional, são encontrados estudos de eficácia e resíduos de inseticidas sob condições de laboratório nos quais se utilizam uma diversidade de volumes de pulverização, variando de 0,7 L.t⁻¹ (ARTHUR; THRONE; SIMONAITIS, 1991) até 10 L.t⁻¹ (DAGLISH; EELKEMA; HARRISON, 1996). Sob condições de laboratório torna-se muito difícil tratar os grãos com baixos volumes de calda, podendo ocasionar desuniformidade na distribuição do inseticida; por outro lado, elevados volumes de calda favorecem a distribuição do inseticida, mas podem aumentar o teor de umidade do grão até níveis que comprometeriam a sua eficiência.

O período máximo de proteção fornecido pelos inseticidas depende principalmente das características do grão, sendo o teor de umidade um dos fatores mais importantes na sua degradação (FLEURAT-LESSARD, 2002). A atividade metabólica dos grãos aumenta rapidamente com teores de umidade superiores a 14% (ROWLANDS, 1967); nesse sentido, Kretovitch (1945 apud ROWLANDS, 1967), observou que a atividade enzimática catalisando reações de oxido-redução e hidrólise em grãos de trigo aumentou acentuadamente quando o conteúdo de umidade do grão foi superior a 15%. Diversos autores têm demonstrado perda de eficácia de inseticidas organofosforados em grãos de milho e trigo com teores de umidade superiores a 14% (WATTERS, 1959; STRONG; SBUR, 1960, 1964; ROWLANDS, 1966; SAMSON et al., 1987). Samson; Parker e Jones (1988); Afridi; Parkeen e Masud (2001) demonstraram que os inseticidas organofosforados são menos estáveis que os piretróides em grãos de milho e trigo com teores de umidade superiores a 13%. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do volume de pulverização no teor de umidade de grãos de milho e trigo sob condições de laboratório.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Toxicologia de Inseticidas, do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP). As determinações do teor de umidade dos grãos foram realizadas no Laboratório de Sementes, do Departamento de Produção Vegetal da ESALQ/USP, em Piracicaba, SP.

Foi utilizado o híbrido triplo de milho tipo semiduro amarelo HT 98A e a cultivar de trigo BRS 208, ambos desenvolvidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

Para efeito da pulverização foram acondicionados 2 kg de grãos em sacos plásticos, cada um dos quais recebeu um dos seis volumes de água: zero, 1, 3, 5, 8 e 10 mL.kg⁻¹, correspondendo às aplicações teóricas de zero, 1, 3, 5, 8 e 10 L.t⁻¹. A aplicação foi realizada com um pulverizador acoplado a um compressor de ar com pressão constante de 150 KPa. Durante a pulverização os sacos plásticos foram agitados, manualmente, tal que permitisse uma distribuição do líquido a mais homogênea possível. Após a pulverização, os grãos foram mantidos em sacos plásticos abertos e armazenados em laboratório sob condições não controladas por um período de 24 horas, após o que foi avaliado o teor de água dos grãos mediante o método da estufa a 105°C ± 3°C durante 24 horas, de acordo com as Regras para Análise de Sementes – RAS (BRASIL, 1992). A temperatura e umidade relativa no laboratório variaram de 20,3 a 27°C e 36 a 55%, respectivamente.

A análise dos dados foi realizada através da análise da variância, utilizando-se modelo matemático para o delineamento inteiramente ao acaso no esquema fatorial, e utilizado o teste F para medir a significância dos fatores (espécie de grão, volume de pulverização e espécie de grão × volume de pulverização) no modelo (STEEL; TORRIE, 1970; PIMENTEL-GOMES, 1987). Para o detalhamento da análise referente ao fator volume de pulverização, foi utilizada a análise de regressão polinomial.

2.2.2 Resultados e Discussão

Na Tabela 2.1 é apresentada a análise da variância para a umidade de grãos de milho e trigo. Observa-se que houve efeito significativo ($P < 0,0001$) de espécie de grão e de volume de pulverização e não houve efeito da interação espécie $\times$ volume. Esse resultado indica que o efeito do volume de pulverização sobre a umidade do grão independe da espécie, isto é, o acréscimo na umidade dos grãos em função do volume de água pulverizado segue a mesma tendência para o milho e para o trigo. Nota-se também, que houve efeito significativo das regressões linear ($P < 0,0001$) e quadrática ($P = 0,0033$), desse modo, optou-se pelo efeito quadrático do volume de pulverização sobre a umidade dos grãos, por se tratar do efeito de mais alto grau de regressão (polinômio de segundo grau) significativo.

Na Figura 2.1 são apresentadas as curvas ajustadas do teor de umidade dos grãos de milho e trigo. Observa-se que ambas curvas são paralelas e apresentam um acréscimo quadrático ($0,0223x + 0,0061x^2$) em função do volume de água aplicado. Portanto, o acréscimo no teor de umidade dos grãos de milho e trigo é o mesmo conforme se aumenta o volume de água na pulverização. Ambas espécies de grão se caracterizam por apresentar elevados teores de carboidratos, os quais apresentam um potencial matricial similar (NGODDY; BAKKER-ARKEMA, 1976); essa característica explica o comportamento semelhante destes grãos.

Os teores de umidade inicial dos grãos de milho e trigo foram 11,5 e 10,7%, respectivamente. Esta diferença se deveu a que cada espécie de grão proveio de um armazém distinto, sendo que durante o armazenamento, os grãos atingiram um teor de umidade de equilíbrio correspondente à temperatura e umidade relativa do ar do armazém.

Os teores de umidade dos grãos após a pulverização de 10 L.t^{-1} foram, em média, 12,3 e 11,5%, respectivamente para milho e trigo, evidenciando, assim, incremento de 0,8% em relação a seus valores iniciais. É provável que o teor de umidade dos grãos logo após a pulverização tenha atingido valores superiores. Entretanto, pelas características do ambiente de laboratório onde permaneceram os grãos, tais como a temperatura moderada e principalmente, a baixa umidade relativa do ar, a perda da umidade pode ter ocorrido, favorecida pelo processo de desorção dos grãos. Segundo Puzzi (2000), um pequeno volume de grãos, exposto à atmosfera, entra em equilíbrio higroscópico com a umidade relativa do ar dentro de um período relativamente curto.

Pixton e Warburton (1968), estudando o tempo necessário para obter o equilíbrio higroscópico em grãos de trigo dispostos em camada de 1 cm de espessura, observaram que 90% da umidade total entrou em equilíbrio após o segundo dia no processo de desorção e após o quinto dia no processo de adsorção. A umidade do ar é de grande importância no teor de umidade dos grãos. Assim, quando a pressão de vapor da água no ar é inferior à pressão de vapor da água na superfície do produto, o grão cederá a água necessária para estabelecer-se o equilíbrio. Nesse sentido, Bittencourt et al. (2000) observaram uma diminuição gradual do teor de umidade de sementes de milho após serem pulverizadas com inseticidas, verificando que o processo de desorção foi influenciado pela baixa umidade relativa do ar durante o armazenamento.

Os resultados do presente estudo sugerem que a água proporcionada pelas pulverizações de inseticidas fica adsorvida à estrutura do grão, formando parte da “água livre”, sendo facilmente removida por fatores ambientais. Por outro lado, é provável que o equilíbrio higroscópico dos grãos pulverizados tenha sido quase atingido, pois segundo Puzzi (2000), existem dois teores de umidade do grão em equilíbrio com uma mesma umidade relativa do ar, sendo que no processo de desorção o equilíbrio higroscópico é atingido com teores de umidade superiores ao processo de adsorção. Em termos gerais, os grãos pulverizados apresentaram teores de umidade relativamente baixos, que, a princípio, não comprometem a eficiência de inseticidas no controle de pragas.

Tabela 2.1- Análise da variância da umidade de grãos de milho e de trigo

Causa de Variação	GL ¹	SQ ²	QM ³	F	Pr > F
Espécie de grão	1	6,5878	6,5878	551,53	<0,0001
Volume de calda	5	3,4722	0,6944	58,14	<0,0001
Regressão linear	1	3,2208	3,2208	269,65	<0,0001
Regressão quadrática	1	0,1271	0,1271	10,64	0,0033
Desvio de regressão	3	0,1242	0,0414	3,47	0,0319
Espécie × Volume	5	0,0156	0,0031	0,26	0,9302
Resíduo	24	0,2867	0,0119		
Total	35	10,3622			

¹ Graus de liberdade.² Soma de quadrados.³ Quadrado médio.

Figura 2.1 - Médias e curvas ajustadas para o efeito do volume de pulverização na umidade de grãos de milho e de trigo

2.3 Conclusão

Os volumes de pulverização estudados aumentam levemente o teor de umidade dos grãos de milho e trigo em condições de laboratório. Dessa maneira, pode utilizar-se qualquer um dos volumes de pulverização, visando principalmente, a maior uniformidade de distribuição da calda na massa deles.

Referências

- AFRIDI, I.A.K.; PARVEEN, Z.; MASUD, S.Z. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticides on wheat in storage. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 37, p. 199-204, 2001.
- ARTHUR, F.H.; THRONE, J.E.; SIMONAITIS, R.A. Chlorpyrifos-methyl degradation and biological efficacy toward maize weevils (Coleoptera: Curculionidae) on corn stored at four temperatures and three moisture contents. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 84, p. 1926-1932, 1991.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Departamento Nacional de Produção Vegetal. Divisão de Sementes e Mudanças. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 363p.
- BITTENCOURT, S.R.M.; FERNANDES, M.A.; RIBEIRO, M.C.; VIEIRA, R.D. Desempenho de sementes de milho tratadas com inseticidas sistêmicos. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 22, p. 86-93, 2000.
- DAGLISH, G.J.; EELKEMA, M.; HARRISON, L.M. Control of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) in paddy rice using chlorpyrifos-methyl or fenitrothion in combination with several other protectants. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 32, p. 247-253, 1996.
- FLEURAT-LESSARD, F. Qualitative reasoning and integrated management of the quality of stored grain: a promising new approach. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 38, p. 191-218, 2002.

NGODDY, P.O.; BAKKER-ARKEMA, F.W. A generalized theory of sorption phenomena in biological materials (Part I. The isotherm equation). **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 13, p. 612-617, 1976.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 12.ed. Piracicaba: Nobel, 1987. 466 p.

PIXTON, S.W.; WARBURTON, S. The time required for conditioning to equilibrium with specific relative humidities. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 4, p. 261-265, 1968.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenagem de grãos**. 2.ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000. 666p.

ROWLANDS, D.G. The activation and detoxification of three organic phosphorothionate insecticides applied to stored wheat grains. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 2, p. 105, 1966.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. **Residue Reviews**, New York, v. 17, p. 105-177, 1967.

SAMSON, P.R.; PARKER, J.; JONES, A.L. Comparative effect of grain moisture on the biological activity of protectants on stored corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 81, p. 949-954, 1988.

SAMSON, P.R.; BENGSTON, M.; PARKER, R.J.; KEATING, J.A. The effect of grain moisture on the biological activity of fenitrothion residues on maize in storage. **Pesticide Science**, London, v. 19, p. 135-144, 1987.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H. **Principles and procedures of statistics**: with special reference to the biological sciences. New York: McGraw-Hill, 1960. 481p.

STRONG, R.G.; SBUR, D.E. Influence of grain moisture content and storage temperature on the effectiveness of malathion as a grain protectant. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 53, p. 341-349, 1960.

STRONG, R.G.; SBUR, D.E. Influence of grain moisture and storage temperature on the effectiveness of five insecticides as grain protectants. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 57, p. 44-47, 1964.

WATTERS, F.L. Effects of grain moisture content on residual toxicity and repellency of malathion. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 52, p. 131-134, 1959.

3 ESTABILIDADE DE FENITROTION E ESFENVALERATO DURANTE O PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS DE MILHO E TRIGO

Resumo

Estabilidade de fenitrothion e esfenvalerato durante o processamento de amostras de milho e trigo

O efeito de três métodos de processamento de amostras de milho e trigo na estabilidade de inseticidas protetores de grãos armazenados foram avaliados. O fenitrothion e o esfenvalerato foram aplicados de modo a produzir concentração teórica de 10 e 0,5 mg.kg⁻¹, respectivamente. Duas horas após o tratamento, os grãos foram processados e os depósitos analisados mediante cromatografia gasosa. A espécie de grão não teve influência na estabilidade dos inseticidas, sendo que essa estabilidade apenas dependeu do método de processamento e do inseticida. Os grãos processados junto com gelo seco proporcionaram a maior porcentagem de recuperação de ambos os inseticidas. Independente do método de processamento utilizado conseguiu-se recuperar mais esfenvalerato do que fenitrothion, demonstrando-se assim, a maior estabilidade do piretróide durante esta operação. Os fatores que influenciaram a estabilidade dos inseticidas são discutidos no presente trabalho.

Palavras-chave: Grãos armazenado; Degradação de inseticida; Gelo seco; Cromatografia gasosa, Incerteza

Abstract

Fenitrothion and esfenvalerate stability during corn and wheat sample processing

The effects of three processing methods for corn and wheat samples on the stability of stored-grain protective insecticides were evaluated. Fenitrothion and esfenvalerate were applied so as to produce theoretical concentrations of 10 and 0.5 mg kg⁻¹, respectively. Two hours after treatment, the grains were processed and deposition was analyzed by gas chromatography. Grain species did not influence insecticide stability. This stability was only dependent upon processing method and insecticide. Grains processed together with dry ice provided the greatest percentage of recovery for both insecticides. Regardless of processing method used, more esfenvalerate than fenitrothion was recovered, thus demonstrating the greater stability of the pyrethroid during this operation. The factors that influenced insecticide stability are discussed in the present work.

Keywords: Stored grain; Insecticide degradation; Dry ice; Gas chromatography; Uncertainty

3.1 Introdução

A presença de resíduos de inseticidas nos cereais representa um risco ao consumidor, pois estas substâncias são utilizadas em grande escala para proteger os grãos armazenados do ataque das pragas. Por tanto, para evitar que a população humana consuma alimentos com níveis perigosos dessas substâncias, para todo produto registrado existe um limite máximo de resíduo (LMR) permitido por lei para cada produto agrícola. O risco torna-se aparente quando os laboratórios especializados na análise de resíduos apresentam resultados irreais, consequência da elevada incerteza de confiança dos procedimentos analíticos.

Nos estudos de resíduos de pesticidas em matrizes vegetais, a etapa previa à fase analítica pode ser dividida em processamento da amostra e sub-amostragem (SILVA et al., 2003). O processamento da amostra constitui uma das etapas que pode influenciar significativamente a incerteza e precisão dos resultados, pois durante esta etapa os pesticidas podem volatilizar-se e estarem sujeitos a hidrólise e reações enzimáticas (AMBRUS, 2004). Essa perda pode levar a erros de sub-estimativa da quantidade de resíduo presente no alimento, podendo colocar em perigo a saúde do consumidor.

Entre os inseticidas registrados no Brasil para o tratamento de grãos armazenados, citam-se o organofosforado fenitrothion e o piretróide esfenvalerato (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2004). Ambos inseticidas possuem propriedades físico-químicas diferenciadas, podendo estas influenciarem sua estabilidade durante o processamento de amostras em máquinas que geram calor. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de três métodos de processamento de grãos de milho e trigo na estabilidade de fenitrothion e esfenvalerato.

3.2 Desenvolvimento

3.2.1 Material e Métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas, do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP), em Piracicaba, SP, Brasil.

3.2.1.1 Tratamento dos grãos

Foram utilizadas as cultivares de milho e trigo, Sol-da-Manhã e BRS 208, respectivamente, ambas desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). O fenitrothion e o esfenvalerato foram aplicados de modo a produzir concentração teórica de 10 e 0,5 mg.kg⁻¹, respectivamente. O produto comercial utilizado foi o Sumigranplus® (500g do i.a. fenitrothion + 25g do i.a. esfenvalerato/litro). A aplicação foi realizada com um pulverizador acoplado a um compressor de ar com pressão constante de 150 KPa; utilizando-se 22,5 mL de emulsão inseticida (diluição 1:250 do produto comercial em água) para 4,5 kg de grãos (5 L.t⁻¹). Para efeito do tratamento, o milho e o trigo foram acondicionados em sacos plásticos; sendo que durante a pulverização os sacos foram agitados, manualmente, tal que permitisse uma distribuição da calda a mais homogênea possível. Para o tratamento testemunha foi adotado o mesmo procedimento, mas, sendo, neste caso, pulverizado apenas água. A temperatura e umidade relativa durante a pulverização foram de 26,2°C e 87%, respectivamente.

3.2.1.2 Processamento de amostras

Duas horas após a pulverização, 0,5 kg de grãos de milho e trigo foram coletados e processados por um dos três métodos de processamento: grãos moídos sem gelo seco, grãos moídos com gelo seco e grãos sem processamento. Foram realizadas três repetições, gerando assim, 18 parcelas experimentais e analisados dois inseticidas, totalizando 36 subparcelas.

Nos dois primeiros métodos, os grãos foram moídos em picador forrageiro, modelo TRF70, sendo que, no segundo método, o gelo seco foi misturado com os grãos na proporção de 1:1 prévio à moagem. No terceiro método, os grãos inteiros foram levados diretamente ao laboratório para a análise respectiva. A temperatura e umidade relativa durante o processamento foram de 29,1 °C e 86%, respectivamente.

3.2.1.3 Procedimento analítico

O método analítico foi adaptado a partir de Ohlin (1998). Para a extração dos resíduos, 10 g de amostras homogeneizadas foram colocadas em frascos Schott de 100 mL. Adicionaram-se

50 mL de acetato de etila e 10 g de sulfato de sódio, sendo posteriormente homogeneizadas em mesa agitadora por 1 hora a $360 \text{ ciclos.min}^{-1}$. Após esta operação, os extratos foram centrifugados por 5 min a 2600 rpm para melhor separação da fase líquida dos materiais em suspensão. Foram transferidas alíquotas de 10 mL do sobrenadante, correspondente a 2 g da amostra original para tubos de ensaio de 12 mL, sendo, em seguida, adicionados 50 μL de dodecano. Os extratos foram evaporados em Turbo-Vap, em banho-maria a 30°C , com auxílio de ar movente, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul. Posteriormente, os resíduos dos inseticidas foram ressuspensos com 5 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v), homogeneizados em Vortex e Ultra-som e filtrados através de filtro de membrana, Millipore, FG, poro 0,2 μm montado em seringa hipodérmica de plástico (5 mL).

A limpeza dos extratos foi feita por cromatografia de permeação em gel (GPC), sendo a eluição procedida com uma mistura de ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v). Após esta operação, os extratos foram evaporados em Turbo-Vap com previa adição de 50 μL de dodecano e posteriormente ressuspensos em 20,0 e 1,95 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v) para os resíduos de fenitroton e esfenvalerato, respectivamente.

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, usando-se cromatógrafo a gás, Thermo Quest, modelo Trace GC, equipado com detector de captura de elétrons (ECD, Ni^{63}) e coluna cromatográfica capilar Restek corp. RTX-5MS de 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm e 0,25 μm de espessura do filme, com injeções feitas em modo “splitless”. As condições de operação do cromatógrafo foram: temperatura da coluna = 100°C (partida); depois a 280°C (rampa de $25^\circ\text{C.min}^{-1}$), onde permaneceu por período de dez minutos; temperatura do injetor = 230°C ; temperatura do detector = 320°C , tempo de purga = 0,75 minuto; fluxo de gases (mL.min^{-1}): H_2 (arraste) = 1,2; N_2 (make up) = 45 e fluxo de purga = 65; tempo de corrida = 18 minutos e 15 segundos. Nestas condições o tempo de retenção foi de 7 minutos e 5 segundos para fenitroton e 12 minutos e 40 segundos para esfenvalerato, aproximadamente. Os resíduos foram calculados usando o software marca ChromQuest versão 4,1; a partir da comparação das alturas dos picos cromatográficos das amostras com as alturas dos picos cromatográficos dos padrões analíticos correspondentes.

3.2.1.4 Validação do método analítico

O método analítico utilizado para os grãos de milho e trigo foram validados mediante fortificação das matrizes com os níveis de: 0,05, 0,5 e 10,0 mg.kg⁻¹ para fenitrothion e 0,05, 0,1 e 1,0 mg.kg⁻¹ para esfenvalerato, com três repetições para cada nível (nove amostras fortificadas para cada matriz) e as recuperações entre 70-120%, foram consideradas aceitáveis.

3.2.1.5 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise da variância, utilizando-se modelo matemático para o delineamento inteiramente ao acaso no esquema de parcelas subdivididas (*split-plot*), sendo utilizado o teste F para se avaliar a significância dos fatores (espécie de grão, método de processamento, inseticida e interações) no modelo (STEEL; TORRIE, 1960; PIMENTEL-GOMES, 1987). Para o fator método de processamento, por se tratar de variável qualitativa com três níveis, sempre que o teste F detectou diferença significativa entre suas médias ou entre as médias da interação, foi feito o detalhamento da análise através do teste de Tukey, considerando, um nível mínimo de significância de 5% ($P < 0,05$). Para os fatores espécie de grão e inseticida, como os mesmos têm apenas dois níveis, o teste F da análise da variância já é conclusivo.

3.2.2 Resultados e Discussão

As porcentagens de recuperação dos inseticidas nos grãos fortificados de milho e trigo foram aceitáveis (70-120%), validando-se o método analítico. Na testemunha, não foi recuperado qualquer dos dois inseticidas, indicando que os grãos estavam livres de contaminação por estes compostos.

Na Tabela 3.1 é apresentada a análise da variância para a porcentagem de recuperação de inseticida em grãos de milho e trigo. Observa-se que o teste F da análise da variância apenas detectou efeito significativo ($P < 0,05$) para método de processamento e inseticida. Esse resultado mostra que nem a espécie de grão e nem qualquer das interações têm influência na estabilidade dos inseticidas, sendo que essa estabilidade apenas depende do inseticida e do método de processamento utilizado isoladamente.

Tabela 3.1 - Análise da variância da porcentagem de recuperação de inseticida em grãos de milho e de trigo

Causa de Variação	GL ¹	SQ ²	QM ³	F	Pr > F
Espécie de grão	1	21,16	21,16	0,26	0,6223
Método de processamento	2	3397,45	1698,73	20,52	0,0001
Espécie de grão × Método	2	469,13	234,56	2,83	0,0982
Resíduo (A)	12	993,52	82,79		
Parcelas	(17)	(4881,26)			
Inseticida	1	4480,07	4480,07	41,50	<0,0001
Espécie de grão × Inseticida	1	176,00	176,00	1,63	0,2258
Método × Inseticida	2	21,67	10,84	0,10	0,9052
Espécie × Método × Inseticida	2	412,68	206,34	1,91	0,1903
Resíduo (B)	12	1295,39	107,95		
Total	35	11267,08			

¹ Graus de liberdade.

² Soma de quadrados.

³ Quadrado médio.

O método de processamento que moeu os grãos misturados com gelo seco proporcionou a maior porcentagem de recuperação de ambos os inseticidas, sendo significativamente diferente dos outros dois métodos pelo teste de Tukey (Tabela 3.2). Independente do método de processamento utilizado conseguiu-se recuperar mais esfénvalerato do que fenitroton, demonstrando assim, a maior estabilidade do piretróide em comparação com o organofosforado.

Pode-se notar que a recuperação de esfénvalerato foi superior a 100% nos grãos sem processamento e nos processados com gelo seco. Posteriormente, foi verificado incremento da vazão no sistema de pulverização, mesmo quando trabalhando à pressão constante, provocando assim, depósitos superiores aos pretendidos. O problema apresentado durante a pulverização não compromete os resultados deste experimento, pois, foi realizada apenas uma pulverização para cada espécie de grão e daí coletadas as amostras que foram processadas por um dos três métodos estudados. Sendo assim, todos os tratamentos (método de processamento) receberam a mesma quantidade de inseticida. A posterior recuperação dos inseticidas dependeu exclusivamente do método de processamento e das características físico-químicas da molécula.

As temperaturas média das amostras antes e depois da moagem sem gelo seco foram de 25 e 35°C, respectivamente. O incremento da temperatura durante o processamento das amostras foi um dos fatores responsáveis pela degradação de ambos inseticidas. Segundo Rowlands (1967), a temperatura do grão tem efeito significativo na velocidade das reações catalisadas por enzimas, sendo que um incremento de 10°C poderia dobrar a taxa dessas reações.

Perdas entre 40 e 70% das doses teóricas de captan, captafol, folpet, clorotalonil e diclofluanid foram encontradas em frutas e hortaliças processadas à temperatura ambiente (EL-BIDAOUI et al., 2000; HILL; HARRIS; WARBURTON, 2000). Os resultados aqui descritos coincidem com os obtidos por Fusell et al. (2002), os quais demonstraram a estabilidade de 94 pesticidas durante o processamento de frutas de maçã congeladas em presença de gelo seco (criogênese).

Por outro lado, na literatura internacional são encontrados estudos de eficácia e resíduo de inseticidas em grãos armazenados que apresentem depósitos inferiores aos teóricos, porém com elevada eficiência no controle de pragas. Isto se deveria, em parte à perda dos inseticidas durante o processamento de amostras à temperatura ambiente com conseqüente sub-estimativa do depósito.

Tabela 3.2 - Médias e erros padrões da porcentagem de recuperação de inseticidas em grãos de milho e de trigo em função do método de processamento e do inseticida

Inseticida	Método de Processamento			Média
	Sem Processamento	Sem Gelo Seco	Com Gelo Seco	
Esfenvalerato	105,7±4,24 bA	97,7±4,24 bA	122,3±4,24 aA	108,6±2,45 A
Fenitrothion	82,2±4,24 bB	77,6±4,24 bB	99,0±4,24 aB	86,2±2,45 B
Média	94,0±2.63 b	87,6±2.63 b	110,6±2.63 a	

Médias seguidas por letras minúsculas distintas nas linhas diferem significativamente pelo teste de Tukey ($P < 0,05$); médias seguidas por letras maiúsculas distintas nas colunas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$).

Os grãos sem processamento apresentaram resultados similares àqueles obtidos com a moagem sem gelo seco, para ambos inseticidas. A explicação para este resultado é que os inseticidas penetraram os grãos inteiros, sendo parcialmente extraídos durante o procedimento de extração. Os inseticidas estudados são de contacto, mesmo assim, eles conseguem penetrar e até

se deslocar nos tecidos vegetais (FINLAYSON; MACCARTHY, 1965). A taxa em que os inseticidas de contato penetram os grãos armazenados afeta seu destino metabólico e a persistência de seus resíduos, sendo a degradação diretamente proporcional à velocidade de penetração (ROWLANDS, 1971). Além das características físico-químicas do inseticida, a formulação tem grande influência na penetração, sendo que os inseticidas lipofílicos conseguem penetrar mais facilmente quando formulados como concentrado emulsionável (EBELING, 1963), como é o presente caso.

Entre as características físico-químicas mais importantes na estabilidade destes inseticidas, pode-se mencionar: a pressão de vapor, com valores de $2,0 \cdot 10^{-7}$ e $1,8 \cdot 10^{-2}$ Pa; o coeficiente de partição n-octanol água (K_{ow}), com valores logarítmicos de 6,22 e 3,43; a solubilidade em água, com valores de 0,002 e 21 mg.L⁻¹ e o peso molecular, com valores de 419,9 e 277,2 para esfenvalerato e fenitrothion, respectivamente (TOMLIN, 1995).

Maior pressão de vapor significa que a substância será mais volátil; isso explica as maiores perdas de fenitrothion durante a pulverização e processamento das amostras. As máquinas de processamento que incrementam a temperatura durante esta operação provocaram maiores perdas, principalmente dos pesticidas mais voláteis.

A menores valores de log K_{ow} a substância será mais hidrofílica, e quanto mais solúvel em água o inseticida penetrará mais facilmente no grão, aumentando-se, assim, a sua taxa de degradação. Desse modo, a menor recuperação de fenitrothion no grão sem processar deveu-se à incapacidade do solvente em extrair o analito do interior dele, além da sua maior degradação. Rowlands (1966 apud ROWLANDS, 1967) observou que 50% da dose de fenitrothion penetrou no endosperma do grão de trigo uma hora após o tratamento, e depois de duas horas, metade do inseticida no interior do grão foi degradado por fosfatases ácidas.

O tamanho molecular também pode ser considerado quando se estima a solubilidade de inseticidas em água; a regra é que moléculas grandes são menos solúveis do que moléculas pequenas (SEIBER, 1999); desse modo, o fenitrothion resulta ser mais solúvel do que o esfenvalerato. Por outro lado, altas temperaturas incrementam a taxa de degradação devido às substâncias se tornarem mais solúveis (STENERSEN, 2004).

A elevada incerteza dos procedimentos analíticos, especialmente nessa área de resíduos de pesticidas, onde sempre se buscam quantidades muito pequenas dos analitos, pode levar a obtenção de resultados por vezes inseguros e duvidosos.

3.3 Considerações finais

Os resultados aqui relatados demonstram que o uso do gelo seco em procedimentos de processamento de amostras para análises de resíduos de pesticidas é altamente recomendada para maior certeza e precisão dos resultados analíticos a serem obtidos.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 05 out. 2004.

AMBRUS, A. Reliability of measurements of pesticide residues in food. **Accreditation and Quality Assurance**, New York, v. 9, p. 288-304, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.de/link/service/journals/00769/index.htm>>. Acesso em: 27 jul. 2006.

EBELING, W. Analysis of the basic processes involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. **Residue Reviews**, New York, v. 3, p. 35-163, 1963.

EL-BIDAOUI M.; JARJU, O.P.; MAESTRONI, M.; PHAKAEIW, Y.; AMBRUS, A. Testing the effect of sample processing and storage on stability of residues. In: FAJGELJ, A.; AMBRUS, A. (Ed.). **Principles and practices of method validation**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. chap. 8, p. 75-88.

FINLAYSON, D.G.; MACCARTHY, H.R. The movement and persistence of insecticides in plant tissue. **Residue Reviews**, New York, v. 9, p. 114-152, 1965.

FUSSELL, R.J.; ADDIE, K.J.; REYNOLDS, S.L.; WILSON, M.F. Assessment of stability of pesticides during cryogenic sample processing. 1.Apples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 441-448, 2002.

HILL, A.R.C.; HARRIS, C.A.; Warburton, A.G. Effects of sample processing on pesticide residues in fruit and vegetables. In: FAJGELJ, A.; AMBRUS, A. (Ed.). **Principles and practices of method validation**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. p.41-48.

OHLIN, B. A capillary gas chromatography multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and cereal products. In: NATIONAL FOOD ADMINISTRATION. **Pesticide analytical methods in Sweden**: rapport 17/98. Uppsala, 1998. pt. 1, p. 75-86.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 12.ed. Piracicaba: Nobel, 1987. 467 p.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. **Residue Reviews**, New York, v. 17, p. 105-177, 1967.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. II. 1966-1969. **Residue Reviews**, New York, v. 34, p. 91-161, 1971.

SEIBER, J.N. **Extraction, cleanup, and fractionation methods**. In: WINEFORDNER, J.D. (Ed.). Pesticide residues in foods: methods, techniques, and regulations. New York: John Wiley, 1999. v. 151, p. 17-61.

SILVA, R.J.N.B.; FIGUEIREDO, H.; SANTOS, J.R.; CAMÕES, M.F.G.F.C. Evaluation of sample processing and sub-sampling performance. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 477, p. 169-185, 2003.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H. **Principles and procedures of statistics**: with special reference to the biological sciences. New York: McGraw-Hill, 1960. 481 p.

STENERSEN, J. **Chemical pesticides**: mode of action and toxicology. Boca Raton: CRC Press, 2004. 276 p.

TOMLIN, C. **The pesticide manual**. 10th ed. Cambridge: The Bath Press, 1995. 1341 p.

4 INFLUÊNCIA DA FORMULAÇÃO CONCENTRADO EMULSIONÁVEL NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO LÍQUIDO, CARACTERÍSTICAS DO SPRAY E DEPÓSITO DE INSETICIDAS EM GRÃOS ARMAZENADOS

Resumo

Influência da formulação concentrado emulsionável nas propriedades físicas do líquido, características do spray e depósito de inseticidas em grãos armazenados

A Influência da formulação concentrado emulsionável sobre as propriedades físicas do líquido (viscosidade e tensão superficial), distribuição volumétrica, espectro de gotas e depósito de inseticidas em grãos armazenados foi estudada. Para determinar as propriedades físicas, a calda aplicada foi preparada na concentração de 0,4% do produto comercial. No estudo do bico hidráulico modelo TJ-60 8002EVS, utilizou-se a distribuição volumétrica como parâmetro de avaliação e como líquidos testes foram utilizadas água limpa e calda. Após a determinação da largura da faixa efetiva (l.f.e.) para ambos líquidos, foi construído um sistema de aplicação para aplicar uma taxa equivalente a 5 L.t^{-1} e, assim, obter concentração teórica de 10 e $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente. Para a aplicação, os grãos de milho e trigo foram espalhados em fina camada nas duas l.f.e. Três lâminas de vidro foram colocadas sobre a massa de grãos para certificar a aplicação da dose pretendida. Após o tratamento, os depósitos nos grãos e nas lâminas de vidro foram analisados por técnica de cromatografia gasosa. A viscosidade da calda ($1,82 \text{ mPa.s}$) foi 82% superior à viscosidade da água; assim, de modo inverso, a tensão superficial da calda ($35,47 \text{ mN.m}^{-1}$) foi 49% do valor da tensão superficial da água. O espectro de gotas foi influenciado pelas propriedades físicas do líquido. Para água, a l.f.e. e coeficiente de variação (c.v.) atingiram valores de 0,425 m e 9%, respectivamente; já para a calda, os valores de l.f.e. e c.v. foram de 0,60 m e 5%, respectivamente. Os depósitos de ambos inseticidas na l.f.e. de 0,60 m foram significativamente superiores ($P < 0,05$) aos depósitos na l.f.e. de 0,425 m tanto nos grãos como nas lâminas de vidro. Os resultados obtidos demonstram a grande influência da formulação concentrado emulsinável nas propriedades físicas do líquido, características do spray e depósito dos inseticidas nos grãos armazenados.

Palavras-chave: Viscosidade; Tensão superficial; Tecnologia de aplicação; Bico de pulverização; Largura da faixa efetiva; Cromatografia gasosa

Abstract

Influence of the emulsifiable concentrate formulation on the physical properties of the liquid, spray characteristics, and insecticide deposits on stored grains

The influence of the emulsifiable concentrate formulation on the physical properties of the liquid (viscosity and surface tension), volumetric distribution, droplets spectrum, and insecticide deposits on stored grains was studied. In order to determine its physical properties, the applied mix was prepared at a concentration of 0.4% of commercial product. The volumetric

distribution was used as an evaluation parameter in the study of the model TJ-60 8002EVS hydraulic nozzle, and clean water and insecticidal mix were used as test liquids. After determining the effective swath width (e.s.w.) for both liquids, an application system was built to apply a rate equivalent to 5 L t^{-1} and thus obtain theoretical concentrations of 10 and 0.5 mg kg^{-1} of fenitrothion and esfenvalerate, respectively. For application, the corn and wheat grains were spread out as fine layers at both e.s.w. Three glass slides were placed on the mass of grains to ensure that the intended application rate was achieved. After treatment, the deposits on the grains and on the glass slides were analyzed by gas chromatography. The mix viscosity (1.82 mPa s) was 82% higher than water viscosity; conversely, the surface tension of the mix (35.47 mN m^{-1}) corresponded to 49% of the water surface tension value. The droplets spectrum was influenced for physical properties of the liquid. For water, the e.s.w. and coefficient of variation (c.v.) reached values of 0.425 m and 9%, respectively; for the mix, however, the e.s.w. and c.v. values were 0.60 m and 5%, respectively. The deposits of both insecticides at the 0.60 m e.s.w. were significantly higher ($P < 0.05$) than deposits at the 0.425 m e.s.w., both on grains and on the glass slides. The results obtained demonstrate the great influence of the emulsifiable concentrate formulation on the physical properties of the liquid, spray characteristics, and insecticide deposits on stored grains.

Keywords: Viscosity; Surface tension; Application technology; Spray nozzle; Effective swath width; Gas chromatography

4.1 Introdução

Atualmente, os inseticidas protetores de grãos armazenados são parte necessária nos programas de controle de pragas nos armazéns. Em fase disso, a busca pela melhor forma de aplicação do inseticida é talvez mais importante do que os estudos de eficiência biológica, pois este último é apenas um dos fatores de interesse na proteção dos grãos armazenados. Um método de aplicação inadequado ocasionará grande variação no depósito de inseticidas na massa de grãos, podendo favorecer a ocorrência de níveis de resíduo acima do limite máximo permitido por lei e a evolução da resistência de insetos a inseticidas, colocando em risco a saúde do consumidor e a economia do produtor.

No sistema de pulverização, o bico é o componente mais importante, pois ele é o responsável pela vazão, geração e distribuição das gotas que carregam o inseticida até o alvo a ser controlado. O conhecimento da distribuição volumétrica transversal do bico é de grande importância na análise de seu desempenho e tem sido objeto de estudo para diversos pesquisadores (ROTH; WHITNEY; KUHLMAN, 1985; DEBOUCHE; HUYGHEBAERT; MOSTADE, 2000; WOMAC; BUI, 2002). Nesse sentido, a International Organization for

Standardization estabelece a água limpa como líquido teste (ISO, 1981). Por outro lado, as propriedades físicas do líquido podem afetar a característica do spray. Diversos trabalhos têm demonstrado a influência dos adjuvantes agrícolas nas propriedades físicas do líquido, padrão de distribuição volumétrica e espectro de gotas; no entanto, há pouca informação sobre o efeito da formulação do inseticida nos parâmetros mencionados.

Os inseticidas líquidos utilizados no tratamento de grãos são formulados principalmente como concentrado emulsionável (CE). Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência desse tipo de formulação nas propriedades físicas do líquido, distribuição volumétrica, espectro de gotas e depósitos de inseticidas em grãos de milho e trigo armazenados.

4.2 Desenvolvimento

4.2.1 Material e Métodos

Os estudos de tecnologia de aplicação foram conduzidos no Laboratório para Avaliação de Sistemas para Aplicação de Produtos Fitossanitários, do Departamento de Engenharia Rural da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP). As determinações dos depósitos dos inseticidas foram realizadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas, do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da ESALQ/USP, em Piracicaba, SP, Brasil.

4.2.1.1 Tecnologia de aplicação

4.2.1.1.1 Parâmetros dos ensaios de laboratório

Para determinar as propriedades físicas do líquido (tensão superficial e viscosidade), foi preparada a calda inseticida na concentração de 0,4% do produto comercial Sumigranplus® CE. A tensão superficial foi determinada pelo método da bureta, de acordo com a norma NBR 13241 para determinação da tensão superficial de agrotóxicos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1994). A viscosidade, foi determinada em viscosímetro marca Brookfield, modelo LVDV-III Ultra à temperatura de 26 °C.

Foi utilizado o bico hidráulico de jato duplo, modelo, TJ-60 8002EVS (Spraying Systems Co.). Para a execução dos experimentos utilizou-se uma mesa de canaletas para análise da distribuição volumétrica transversal de bicos de pulverização, padronizada de acordo com a norma ISO 5682/1-1981 (E). A mesa de ensaio (3,5 m de comprimento, 3,0 m de largura) apresenta canaletas espaçadas em 0,025 m e posicionadas em declive de 5%. Na parte frontal, um conjunto de provetas (250 mL) coleta o líquido de cada canaleta.

Para a avaliação do bico utilizou-se água limpa e calda inseticida (0,4% de Sumigranplus® CE) como líquidos testes, sendo avaliados os parâmetros de vazão real e distribuição volumétrica transversal à pressão de 200 kPa e 0,5 m de altura do bico. Para obtenção da vazão real, utilizou-se o método da pesagem, onde o volume coletado em recipiente plástico durante um minuto foi pesado em balança de precisão. Com o objetivo de determinar a distribuição volumétrica transversal e a largura da faixa efetiva para ambos líquidos testes, o bico foi montado na barra de pulverização e posicionado perpendicularmente à mesa de ensaio. O tempo de coleta foi estabelecido até que alguma das provetas alcançasse o volume de 230 mL, sendo esse tempo utilizado nas três repetições.

Após a determinação das larguras de faixa efetiva estudou-se o espectro de gotas. Para tal fim, foi construído o sistema móvel de aplicação, contendo o bico, manômetro, reservatório de CO₂ e reservatório do líquido a ser aplicado (água ou calda). Foram distribuídos três cartões de papel hidrossensível (0,076 m de comprimento, 0,026 m de largura) nos extremos e no centro das faixas efetivas definidas previamente. A altura e pressão de trabalho foram as mesmas da mesa de ensaio e a velocidade de deslocamento 5 km.h⁻¹. Após a pulverização, os cartões foram coletados e analisados através de um sistema de análises de imagem computadorizado, Gotas, versão 1.0 (Embrapa Meio Ambiente, São Paulo, Brasil).

4.2.1.1.2 Tratamento dos grãos

Foram utilizadas as cultivares de milho e trigo, Sol-da-Manhã e BRS 208, respectivamente, ambas desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

Com o objetivo de determinar a massa de grãos por unidade de superfície, o milho e o trigo foram espalhados em fina camada sobre lona plástica, cobrindo uma área de 1 m², sendo

posteriormente pesados. Dessa forma, obteve-se valores de 5,0 e 4,0 kg.m⁻² para milho e trigo, respectivamente.

Uma lona plástica foi posicionada entre os trilhos e sobre ela os grãos foram espalhados de maneira uniforme. As larguras das faixas onde foram espalhados os grãos foram definidas a partir dos estudos de distribuição volumétrica transversal do bico para os dois líquidos testes, previamente realizados. Com o objetivo de certificar a aplicação da dose pretendida colocaram-se sobre os grãos três lâminas de vidro (0,1 m de comprimento, 0,05 m de largura) para posterior quantificação do depósito mediante técnica de cromatografia gasosa. Para avaliar perdas dos inseticidas, foram coletadas e analisadas, sete amostras (0,1 m de comprimento, 0,1 m de largura) da lona plástica.

O fenitrothion e o esfenvalerato foram aplicados de modo a produzir concentração teórica de 10 e 0,5 mg.kg⁻¹, respectivamente, em ambos os grãos. O produto comercial utilizado foi o Sumigranplus® CE (500g do i.a. fenitrothion + 25g do i.a. esfenvalerato/litro).

Na aplicação, o sistema móvel foi deslocado sobre o material a ser tratado, sendo as características operacionais do bico as mesmas dos testes de laboratório. A velocidade de deslocamento do sistema foi calculada com o objetivo de aplicar um volume de calda equivalente a 5 L.t⁻¹; nessas condições, a emulsão inseticida tinha 0,4% do produto comercial. Foram realizadas três repetições, gerando assim, doze parcelas experimentais e analisados dois inseticidas, totalizando vinte e quatro subparcelas.

Para o tratamento testemunha foi adotado o mesmo procedimento, mas, sendo, neste caso, pulverizado apenas água. A temperatura e umidade relativa durante a pulverização foram de 26°C e 76%, respectivamente.

4.2.1.2 Análise de depósito

Meia hora após a pulverização, os grãos foram coletados e processados junto com gelo seco. Para tal efeito, foi utilizado o picador forrageiro, modelo TRF70, sendo o gelo seco misturado com os grãos na proporção de 1:1 prévio à moagem com a finalidade de manter-se uma temperatura que minimize a degradação dos inseticidas durante esta operação.

4.2.1.2.1 Procedimento analítico

4.2.1.2.1.1 Grãos

O método analítico foi adaptado a partir de Ohlin (1998). Para a extração dos resíduos, 10 g de amostras homogeneizadas foram colocadas em frascos Schott de 100 mL. Adicionaram-se 50 mL de acetato de etila e 10 g de sulfato de sódio, sendo posteriormente, o conjunto agitado em mesa agitadora por 1 hora a 360 ciclos.min⁻¹. Após esta operação, os extratos foram centrifugados por 5 min a 2600 rpm para melhor separação da fase líquida dos materiais em suspensão. Foram transferidas alíquotas de 10 mL do sobrenadante, correspondente a 2 g da amostra original para tubos de ensaio de 12 mL, sendo, em seguida, adicionados 50 µL de dodecano. Os extratos foram evaporados em Turbo-Vap, em banho-maria a 30°C, com auxílio de ar movente, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul. Posteriormente, os resíduos dos inseticidas foram ressuspensos com 5 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v), homogeneizados em Vortex e Ultra-som e filtrados através de filtro de membrana, Millipore, FG, poro 0,2 µm montado em seringa hipodérmica de plástico (5 mL).

A limpeza dos extratos foi feita por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), sendo a eluição procedida com uma mistura de ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v). Após esta operação, os extratos foram evaporados em Turbo-Vap com previa adição de 50 µL de dodecano e posteriormente ressuspensos em 20,0 e 1,95 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v) para os resíduos de fenitroton e esfenvalerato, respectivamente.

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, usando-se cromatógrafo a gás, Thermo Electron Corporation, modelo Finnigan Trace GC Ultra, equipado com detector de captura de elétrons (ECD, Ni⁶³) e coluna cromatográfica capilar Restek corp. RTX-5MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme) com injeções feitas em modo “splitless”. As condições de operação do cromatógrafo foram: temperatura da coluna = 100°C (partida); depois a 280°C (rampa de 25 °C.min⁻¹), onde permaneceu por período de dez minutos; temperatura do injetor = 230°C; temperatura do detector = 320°C; tempo de purga = 1 minuto; fluxo de gases (mL.min⁻¹): H₂ (arraste) = 1,2; N₂ (make up) = 45 e fluxo de purga = 65. Nestas condições, o tempo de retenção foi de 6 min e 20 seg para fenitroton e 10 min e 25 seg para esfenvalerato, aproximadamente. Os resíduos foram calculados usando o software marca

ChromQuest versão 4,0, a partir da comparação das alturas dos picos cromatográficos das amostras com as alturas dos picos cromatográficos dos padrões analíticos correspondentes.

4.2.1.2.1.2 Lâmina de vidro

Três lâminas de vidro foram colocadas em frascos de 600 mL. Adicionaram-se 500 mL de acetato de etila, sendo posteriormente extraídos os analitos em Ultrasom por 15 min. Após esta operação, os extratos foram avolumados com acetato de etila até atingir 500 mL para repor o solvente evaporado durante a extração dos analitos. Foram transferidas alíquotas de 2 mL para tubos de ensaio de 12 mL, sendo, em seguida, adicionados 50 µL de dodecano. Os extratos foram evaporados em Turbo-Vap, em banho-maria a 30°C, com auxílio de ar movente, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul. Posteriormente, os resíduos dos inseticidas foram ressuspensos com 2 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v) e homogeneizados em Vortex e Ultra-som, sendo, em seguida, diluídos na proporção de 1 mL do extrato + 9 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v), seguido de injeção no sistema cromatográfico.

4.2.1.2.1.3 Lona plástica

Sete amostras com áreas de 100 cm² foram cortadas em pequenas porções e colocadas em frascos Schott de 100 mL. Adicionaram-se 50 mL de acetato de etila, sendo posteriormente extraídos os analitos em Ultrasom por 15 min. Após esta operação, alíquotas de 5 mL da solução foram filtradas através de filtro de membrana, Millipore, FG, poro 0,2 µm montado em seringa hipodérmica de plástico (5 mL), sendo, em seguida, diluídas nas proporções de 0,1 mL do extrato + 19,9 mL de acetato de etila para analisar o fenitrothion e 0,1 mL do extrato + 0,9 mL de acetato de etila para esfenvalerato, seguido da análise cromatográfica.

4.2.1.2.2 Validação do método analítico

O método analítico utilizado para os grãos de milho e trigo foram validados mediante fortificação das matrizes com os níveis de: 0,05, 0,5 e 10,0 mg.kg⁻¹ para fenitrothion e 0,05, 0,1 e

1,0 mg.kg⁻¹ para esfenvalerato, com três repetições para cada nível (nove amostras fortificadas para cada matriz) e as recuperações entre 70-120%, foram consideradas aceitáveis.

4.2.1.3 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise da variância, utilizando-se modelo matemático para o delineamento inteiramente ao acaso no esquema de parcelas subdivididas (*split-plot*), sendo utilizado o teste F para se avaliar a significância dos fatores (espécie de grão, largura de faixa efetiva, inseticida e interações) no modelo (PIMENTEL-GOMES, 2000).

4.2.2 Resultados e Discussão

4.2.2.1 Tecnologia de aplicação

A tensão superficial e viscosidade da calda inseticida atingiram valores de 35,47 mN.m⁻¹ e 1,82 mPa.s, respectivamente. O valor da tensão superficial da calda correspondeu ao 49% do valor da tensão superficial da água (71,97 mN.m⁻¹), de modo inverso, a viscosidade da calda foi 82% superior à viscosidade da água (1,0 mPa.s). Esses resultados demonstram a grande influência da formulação CE nas propriedades físicas do líquido. Por outro lado, a calda apresentou característica de um fluido newtoniano. A uma determinada temperatura, a força de cisalhamento aplicada na calda, seja mediante os agitadores de tanque ou a pressão de passagem do líquido através do orifício da ponta de pulverização, não mudará a sua viscosidade.

A vazão real do bico foi 0,660 e 0,672 L.min⁻¹ de água e calda, respectivamente; em ambos os casos a variação entre a vazão real e nominal (0,650 L.min⁻¹) esteve dentro do limite aceitável, pois segundo a World Health Organization - WHO (1976), o limite de variação aceitável na vazão de um bico de pulverização é de $\pm 4\%$ com relação à vazão nominal indicada pelo fabricante. Na condição de trabalho, as faixas totais de deposição para água e calda foram 0,88 e 0,95 m com coeficientes de variação (c.v.) de 40,9 e 34%, respectivamente (Figuras 4.1 e 4.2).

Figura 4.1 - Distribuição volumétrica transversal do bico TJ-60 8002EVS utilizando água limpa

Figura 4.2 - Distribuição volumétrica transversal do bico TJ-60 8002EVS utilizando calda inseticida

Nas Figuras 4.3 e 4.4 pode-se observar que o padrão de distribuição volumétrica do bico, utilizando água limpa como líquido teste, foi assimétrico e de aspecto oval, com maior concentração de volume na região central; já com a calda inseticida (0,4% de Sumigranplus® CE), o padrão de distribuição volumétrica, foi simétrico e de aspecto trapezoidal, com distribuição mais uniforme do líquido na faixa de deposição. Porém, em ambos os casos, o c.v. para a largura da faixa total foi superior ao limite de 7 % estabelecido pela norma internacional prEN 12761-2 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION - ECS, 1997). Diferenças no padrão de distribuição volumétrica de bicos de jato plano foram observadas quando utilizados diferentes tipos de calda incluindo-se água, particularmente a baixas pressões (BUTLER ELLIS; TUCK, 1999). O modelo de bico estudado é de deposição contínua, sendo apenas utilizado nas aplicações em faixa. O problema apresentado acima ocasionará deposição irregular dos inseticidas e conseqüentemente os grãos receberão sub ou sobre-doses dependendo da sua localização na faixa total de deposição. Grande variação no depósito de inseticidas em

grãos armazenados tem sido mostrada em diversas pesquisas (LE PATOUREL, 1992; JERMANNAUD; POCHON 1994; ACDA et al, 1994).

Com a finalidade de conseguir uma distribuição da calda inseticida a mais uniforme possível e considerando que no Brasil é aceito um c.v. de até 10%, foram determinadas as larguras de faixa efetiva e c.v., com valores de 0,425 m e 8,9% para água e 0,6 m e 5,1% para calda, respectivamente. A largura e c.v. da faixa efetiva para calda foram 0,8 m e 9,9%, respectivamente, mas o sistema de pulverização teve uma capacidade de aplicação de até 0,6 m de largura de faixa; dessa forma, optou-se pelo valor antes mencionado. Nestas condições, 65,4 e 71,6% do volume de água e calda pulverizada foram coletadas nas respectivas larguras de faixa efetiva (Figuras 4.1 e 4.2). Sendo assim, o equipamento de pulverização foi calibrado para aplicar um volume de calda efetivo de 5 L.t^{-1} nas duas larguras de faixa efetiva.

Figura 4.3 - Padrão da distribuição volumétrica transversal do bico TJ-60 8002EVS utilizando água limpa

Figura 4.4 - Padrão da distribuição volumétrica transversal do bico TJ-60 8002EVS utilizando calda inseticida

O espectro das gotas com água e calda do bico avaliado, trabalhando à pressão e velocidade de deslocamento de 200 kPa e 5 km.h⁻¹, respectivamente, encontram-se na Tabela 4.1. As pulverizações de pesticidas são geralmente classificadas em função do tamanho da gota com particular referência ao DMV ou D_{0,5}, definido por diâmetro mediano volumétrico (MATTHEWS, 2000). De acordo com o catálogo do fabricante, o bico TJ-60 8002EVS produz gotas finas em todas as pressões de trabalho recomendadas, mas no presente estudo foram obtidas gotas grossas. As categorias de tamanho de gota utilizadas neste experimento foram as mesmas das normas internacionais ASAE standard (X-572) e BCPC, sendo que a diferença do diâmetro e conseqüentemente da categoria do tamanho da gota, se deveu possivelmente à técnica de medição utilizada, pois nas normas internacionais é utilizado o sistema laser para avaliar o espectro de gotas; já neste trabalho foi utilizado o papel hidrosensível para impressão das gotas e posterior medição do diâmetro através de software específico.

No caso da água, se pode observar que no centro da faixa efetiva, as gotas foram de menor tamanho quando comparadas às gotas dos extremos da faixa. No processo de formação de gotas, a energia hidráulica do líquido é transformada em energia cinética das gotas (LEFEBVRE, 1989). Uma explicação para os resultados obtidos é que gotas maiores possuem maior massa e,

portanto adquirem maior energia cinética. Desse modo, gotas grandes terão maior capacidade para vencer a resistência do ar ao deslocamento horizontal, chegando a percorrer distâncias superiores quando comparadas com gotas pequenas. Da mesma forma, os valores de volume e cobertura no centro da faixa efetiva foram inferiores às dos extremos. Isto se deveu, provavelmente, ao efeito de vórtice gerado pelo deslocamento do sistema de pulverização na velocidade de 5 km.h^{-1} , sendo que as gotas muito pequenas foram levadas pela turbulência do ar para fora da área de tratamento.

No caso da calda, pode-se observar que o espectro de gotas foi uniforme em toda a largura da faixa efetiva, além das gotas terem maior diâmetro do que as gotas de água. Uma explicação para esses resultados é que as propriedades físicas da calda incrementaram o tamanho das gotas. Butler Ellis; Tuck e Miller (1997) demonstraram que emulsões provocam rápida desintegração do lençol “sheet” com formação de gotas grandes.

Tabela 4.1 - Análise de gotas do bico TJ-60 8002EVS

Líquido teste	Parâmetros	Posição do papel hidrossensível na largura da faixa efetiva		
		Esquerda	Centro	Direita
Água limpa	Volume (L.ha^{-1})	$153,5 \pm 17,9$	$87,1 \pm 13,9$	$127,8 \pm 18,6$
	Densidade ($\text{n}^0.\text{cm}^{-2}$)	$125,7 \pm 12,5$	$122,4 \pm 5,6$	$122,9 \pm 12,7$
	Uniformidade	$1,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,005$	$1,8 \pm 0,1$
	VMD (μm)	$378,7 \pm 14,6$	$320,4 \pm 14,8$	$362,8 \pm 15,5$
	NMD (μm)	$214,1 \pm 10,6$	$178,9 \pm 8,5$	$201,0 \pm 3,0$
	Cobertura (%)	$29,6 \pm 2,8$	$18,9 \pm 2,5$	$25,5 \pm 3,3$
Calda inseticida	Volume (L.ha^{-1})	$121,8 \pm 6,2$	$130,3 \pm 7,7$	$142,8 \pm 15,5$
	Densidade ($\text{n}^0.\text{cm}^{-2}$)	$127,8 \pm 14,7$	$125,0 \pm 1,1$	$120,3 \pm 10,9$
	Uniformidade	$1,8 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
	VMD (μm)	$362,4 \pm 9,2$	$370,4 \pm 15,5$	$384,5 \pm 32,6$
	NMD (μm)	$194,0 \pm 4,2$	$196,9 \pm 2,4$	$206,9 \pm 8,0$
	Cobertura (%)	$24,7 \pm 1,6$	$25,7 \pm 0,8$	$27,4 \pm 1,7$

VMD: Diâmetro mediano volumétrico.

NMD: Diâmetro mediano numérico.

4.2.2.2 Análise de depósito

As porcentagens de recuperação dos inseticidas nos grãos fortificados de milho e trigo foram aceitáveis (70-120%), validando-se o método analítico. Na testemunha, não foi recuperado qualquer dos dois inseticidas, indicando que os grãos estavam livres de contaminação por estes compostos.

Na Tabela 4.2 são apresentados os níveis descritivos de probabilidade do teste F para a análise da variância do depósito de inseticida em grãos de milho e trigo e nas respectivas lâminas de vidro colocadas sobre as amostra.

As Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 mostram as médias e erros padrões do depósito dos inseticidas nos grãos e nas lâminas de vidro em função da combinação dos fatores dois a dois.

Observa-se que, a largura da faixa efetiva de 0,6 m proporcionou maior depósito dos dois inseticidas, tanto nos grãos, quanto nas lâminas de vidro (Tabelas 4.3 e 4.5). A distribuição volumétrica da calda inseticida foi a mesma tanto no teste de laboratório quanto no tratamento dos grãos; isso explicaria o maior depósito dos inseticidas obtido na largura da faixa efetiva de 0,6 m. Por outro lado, a distribuição volumétrica da água limpa no teste de laboratório, foi alterada durante o tratamento dos grãos, em função de mudanças nas propriedades físicas do líquido. Assim, a extrapolação dos dados de distribuição volumétrica gerada com água para a aplicação dos inseticidas foi o principal responsável na obtenção de depósitos inferiores aos pretendidos.

O depósito de fenitrothion foi significativamente ($P < 0,05$) superior a do esfenvalerato, tanto nos grãos como nas lâminas de vidro (Tabela 4.4), contudo para a largura da faixa efetiva de 0,425 m a diferença não foi significativa ($P > 0,05$) (Tabela 4.5). Apesar de que as propriedades físico-químicas desses inseticidas determinariam a maior estabilidade do esfenvalerato, conseguiu-se recuperar mais fenitrothion. As condições ambientais durante a pulverização foram adequadas para essa operação e o processamento das amostras de milho e trigo incluíram o uso de gelo seco; dessa forma, todas as etapas previas à fase analítica evitaram perdas de ambos inseticidas; portanto, a maior recuperação de fenitrothion foi devida à maior sensibilidade do detector do cromatografo a essa molécula.

Quanto ao efeito de espécie de grão, as médias do depósito dos inseticidas somente foram significativamente diferentes no caso dos grãos, sendo que os maiores depósitos ocorreram nos

grãos de trigo (Tabela 4.4), exceto na largura da faixa efetiva de 0,425 m onde milho e trigo não diferiram significativamente ($P > 0,05$) (Tabela 4.3). Uma explicação para esse resultado é que devido à morfologia dos grãos, o trigo ofereceu maior superfície específica de contacto para as gotas. Por outro lado, a eficiência de recuperação de inseticidas do método analítico, mostrou-se ligeiramente superior no trigo quando comparado ao milho.

Os depósitos de ambos inseticidas sempre foram superiores nas lâminas de vidro quando comparados com os depósitos nos grãos. Os depósitos nas lonas plásticas foram em média $8,9 \pm 2$ e $6,5 \pm 0,4\%$ da dosagem teórica dos inseticidas em milho e trigo, respectivamente. Esses resultados demonstram que algumas gotas atingiram a lona plástica através dos espaços vazios entre os grãos, provocando assim, depósitos nos grãos inferiores aos pretendidos. A soma dos depósitos no grão e na lona plástica deveria ser próxima aos depósitos na lâmina de vidro, mas foi consideravelmente inferior. Uma explicação para esses resultados é que o procedimento analítico nos grãos é bem mais complexo do que nas lâminas de vidro, ocorrendo algum grau de perda dos inseticidas na matriz agronômica. Dessa forma, demonstra-se a maior eficiência do alvo artificial na coleta de pesticidas para os estudos de desempenho de bicos usados em pulverização.

Tabela 4.2 - Níveis descritivos de probabilidade do teste F para o depósito de inseticida em grãos de milho e de trigo e nas respectivas lâminas de vidro

Causa de Variação	G.L.	Depósito dos Inseticidas (%)	
		Grão	Lâmina de vidro
Pr>F			
Espécie de grão	1	0,0290	0,6253
Largura da faixa efetiva	1	<0,0001	<0,0001
Espécie×Largura da faixa	1	0,0278	0,0517
Inseticida	1	0,0010	<0,0001
Inseticida×Espécie	1	0,3547	0,0203
Inseticida×Largura da faixa	1	0,0362	0,0681
Inseticida×Espécie×Largura da faixa	1	0,4629	0,2705
Média	-	49,13	76,90
Coefficiente de Variação (%)	-	8,46	1,84

Tabela 4.3 - Médias e erros padrões do depósito dos inseticidas nos grãos e nas lâminas de vidro em função da espécie de grão e da largura da faixa efetiva

Largura da faixa efetiva	Espécie de grão	
	Milho	Trigo
Depósito nos grãos (%)		
0,425 m	40,2±1,58 ^{aB}	40,1±1,58 ^{aB}
0,6 m	52,0±2,82 ^{bA}	64,2±2,82 ^{aA}
Depósito nas lâminas de vidro (%)		
0,425 m	59,9±3,09 ^{aB}	54,4±3,09 ^{aB}
0,6 m	92,4±3,09 ^{aA}	101,0±3,09 ^{aA}

Médias seguidas por letras minúsculas distintas nas linhas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$). Médias seguidas por letras maiúsculas distintas nas colunas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$).

Tabela 4.4 - Médias e erros padrões do depósito dos inseticidas nos grãos e nas lâminas de vidro em função da espécie de grão e do inseticida

Inseticida	Espécie de grão	
	Milho	Trigo
Depósito nos grãos (%)		
Esfenvalerato	42,9±1,96 ^{bB}	47,4±1,96 ^{aB}
Fenitroton	49,3±1,96 ^{bA}	56,9±1,96 ^{aA}
Depósito nas lâminas de vidro (%)		
Esfenvalerato	74,1±2,22 ^{aB}	74,0±2,22 ^{aB}
Fenitroton	78,1±2,22 ^{aA}	81,3±2,22 ^{aA}

Médias seguidas por letras minúsculas distintas nas linhas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$). Médias seguidas por letras maiúsculas distintas nas colunas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$).

Tabela 4.5 - Médias e erros padrões do depósito dos inseticidas nos grãos e nas lâminas de vidro em função do inseticida e da largura da faixa efetiva

Largura da faixa efetiva	Inseticida	
	Esfenvalerato	Fenitrothion
Depósito nos grãos (%)		
0,425 m	38,2±1,58 ^{aB}	42,1±1,58 ^{aB}
0,6 m	52,2±2,29 ^{bA}	64,0±2,29 ^{aA}
Depósito nas lâminas de vidro (%)		
0,425 m	54,9±2,22 ^{bB}	59,4±2,22 ^{aB}
0,6 m	93,2±2,22 ^{bA}	100,1±2,22 ^{aA}

Médias seguidas por letras minúsculas distintas nas linhas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$). Médias seguidas por letras maiúsculas distintas nas colunas diferem significativamente pelo teste F ($P < 0,05$).

4.3 Conclusões

Os resultados aqui relatados demonstram a influência da formulação concentrado emulsionável nas propriedades físicas do líquido, distribuição volumétrica, espectro de gotas e depósito de inseticidas em grãos de milho e trigo armazenados. Sendo assim, a avaliação das características técnicas de bicos agrícolas utilizando água limpa como líquido teste, serve apenas para comparar o desempenho de modelos de bico. Recomenda-se, portanto, o uso da calda inseticida para avaliar as características do spray e posterior calibração do sistema de pulverização baseado nesses dados.

Referências

ACDA, M.A.; SAYABOC, P.B.; GIBE, A.G.; GRAGASIN, C.B. Trials of grain protectants on stored maize under Philippine conditions. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 729-733.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13241**: agrotóxico – determinação da tensão superficial – método de ensaio. Rio de Janeiro, 1994. 2 p.

BUTLER ELLIS, M.C.; TUCK, C.R. How adjuvants influence spray formation with different hydraulic nozzles. **Crop Protection**, Guildford, v. 18, p. 101-109, 1999.

BUTLER ELLIS, M.C.; TUCK, C.R.; MILLER, P.C.H. The effect of some adjuvants on sprays produced by agricultural flat fan nozzles. **Crop Protection**, Guildford, v. 16, p. 41-50, 1997.

DEBOUCHE, C.; HUYGHEBAERT, B.; MOSTADE, O. Simulated and measured coefficients of variation for the spray distribution under a static spray boom. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, v. 76, p. 381-388, 2000.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, **prEN 12761 – 2:1997**: agricultural and forestry machinery – sprayers and liquid fertilizer distributors – environmental protection – part 2: low crop sprayers. Bruxelles, 1997. 17 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5682/1-1981 (E)**: equipment for crop protection – spraying equipment. Switzerland, 1981. Pt. 1: test methods of sprayer nozzles, 14 p.

JERMANNAUD, A.; POCHON, J.M. The fate of residues of deltamethrin in treated wheat during its transformation into food products. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 798-803.

LEFEBVRE, A.H. **Atomization and sprays**. New York: Taylor & Francis, 1989. 421 p.

LE PATOUREL, G. Residues and efficacy of etrinphos, and pirimiphos-methyl in wheat and malting barley stored in ventilated bins. **Crop Protection**, Guildford, v. 11, p. 470-476, 1992.

MATTHEWS, G.A. **Pesticide application methods**. 3th ed. London: Blackwell Science, 2000. 432 p.

OHLIN, B. A capillary gas chromatography multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and cereal products. In: NATIONAL FOOD ADMINISTRATION. **Pesticide analytical methods in Sweden**: rapport 17/98. Uppsala, 1998. pt. 1, p. 75-86.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 13 ed. Piracicaba: O autor, 2000. 477 p.

ROTH, L.O.; WHITNEY, R.W.; KUHLMAN, D.K. Application uniformity and some non-symmetrical distribution patterns of agricultural chemicals. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 28, p. 47-50, 1985.

WOMAC, A.R.; BUI, Q.D. Design and test of a variable-flow fan nozzle. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 45, p. 287-295, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Material de lucha contra los vectores**. Genève, 1976, 86 p.

5 RESÍDUOS DE FENITROTION E ESFENVALERATO EM GRÃOS DE MILHO E TRIGO, E EM ALGUNS DE SEUS PRODUTOS PROCESSADOS

Resumo

Resíduos de fenitrothion e esfenvalerate em grãos de milho e trigo, e em alguns de seus produtos processados

O objetivo do presente trabalho foi estudar a degradação/persistência do organofosforado fenitrothion e do piretróide esfenvalerate em grãos de milho e trigo, e em alguns de seus produtos processados. Para o tratamento dos grãos foi utilizado o bico hidráulico de jato duplo, modelo, TJ-60 8002EVS. O sistema de aplicação foi calibrado de modo a se obter tratamento dos grãos na concentração teórica de 10 e/ou 0,5 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerate, respectivamente. As amostras tratadas com a mistura inseticida foram coletadas aos zero, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 dias após o tratamento. O método analítico constou de extração dos resíduos com acetato de etila, limpeza em coluna cromatográfica de sílica gel eluída com mistura de hexano + éter (9:1, v/v). A determinação quantitativa foi feita por técnica de cromatografia em fase gasosa, usando-se cromatógrafo equipado com detector de captura de elétrons (ECD, Ni⁶³). O método analítico utilizado para os grãos de milho, trigo e seus produtos processados foram validados mediante fortificação das matrizes com os níveis de: 0,05 e 0,5 mg.kg⁻¹ tanto para fenitrothion quanto para esfenvalerate. O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, com 3 repetições. O esfenvalerate foi mais persistente em relação ao fenitrothion, tanto no milho quanto no trigo. Os resíduos de fenitrothion e esfenvalerate em grãos de trigo concentraram-se preferencialmente no farelo e em menores quantidades na farinha. No milho canjicado, ambos inseticidas apresentaram grande redução de seus resíduos em relação ao grão. A taxa de degradação do esfenvalerate foi independente do tipo de grão. Quando o esfenvalerate foi aplicado isoladamente ou em mistura, o comportamento de seus resíduos não foi afetado. O resíduo de fenitrothion no período de carência de 120 dias foi superior ao Limite Máximo de Resíduo (LMR) permitido pela legislação brasileira, a mesma que se apresentou inadequada na regulamentação desse inseticida. Os fatores que influenciaram a degradação/persistência do fenitrothion e esfenvalerate são discutidos no presente trabalho.

Palavras-chave: Organofosforado; Piretróide; Grão armazenado; Cromatografia; Degradação; Persistência

Abstract

Fenitrothion and esfenvalerate residues in corn and wheat grain and in some of their processed products

The objective of this work was to study the degradation/persistence of the organophosphorus insecticide fenitrothion and of the pyrethroid esfenvalerate in corn and wheat

grain, and in some of their processed products. Grain treatment was accomplished by using a twin jet, model TJ-60 8002EVS hydraulic nozzle. The application system was calibrated to provide grain treatment at theoretical concentrations of 10 and/or 0.5 mg kg⁻¹ fenitrothion and esfenvalerate, respectively. The samples treated with the insecticidal mix were collected at zero, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, and 360 days after treatment. The analytical method consisted in extracting the residues with ethyl acetate, and cleaning in a silica gel chromatography column eluted with a mixture of hexane + ether (9:1, v/v). The quantitative determination was done by the gas chromatography technique, using a chromatograph equipped with an electron capture detector (ECD, Ni⁶³). The analytical method used for corn and wheat grains and their processed products was validated by means of matrix fortification at the levels of 0.05 and 0.5 mg kg⁻¹ both for fenitrothion and esfenvalerate. A completely randomized experimental design was adopted, with 3 replicates. Esfenvalerate was more persistent as compared to fenitrothion, in both corn and wheat. The fenitrothion and esfenvalerate residues in wheat grain were concentrated preferentially in the meal and at smaller amounts in the flour. In hominy corn, the residues of both insecticides were substantially reduced in relation to whole corn grain. The rate of esfenvalerate degradation did not depend on grain type. When esfenvalerate was applied individually or mixed, the behavior of its residues was not affected. During a withholding period of 120 days, the fenitrothion residue was higher than the Maximum Residue Limit (MRL) allowed by Brazilian law, which has been demonstrated to be unsuitable for the regulation of this insecticide. The factors that influenced fenitrothion and esfenvalerate degradation/persistence are discussed in the present work.

Keywords: Organophosphorus insecticide; Pyrethroid; Stored grain; Chromatography; Degradation; Persistence

5.1 Introdução

Os inseticidas químicos são uns dos insumos mais importantes em sistemas modernos de produção agrícola e freqüentemente representam a principal medida de controle de pragas. Assim, para evitar que a população humana consuma alimentos com níveis aparentemente perigosos dessas substâncias, para todo inseticida registrado existe um limite máximo de resíduo (LMR) e um período de carência permitido por lei para cada produto agrícola.

Nos produtos armazenados, a persistência de inseticidas depende de vários fatores, entre eles, as características físico-químicas da molécula, umidade e temperatura do grão e as condições ambientais do armazém. Em termos gerais, os piretróides são bem mais persistentes do que os organofosforados (BENGSTON et al, 1983; GRAGASIN et al, 1994; AFRIDI; PARVEEN; MASUD, 2001). Por outro lado, ambos grupos de inseticidas são mais estáveis quanto menor o teor de umidade dos grãos (NOBLE; HAMILTON, 1985; SAMSON; PARKER; JONES, 1988). Em relação às condições ambientais durante o armazenamento, sabe-se que as

maiores taxas de degradação ocorrem a temperaturas elevadas (ARTHUR; THRONE; SIMONAITIS, 1991; ARTHUR; THRONE, 1994).

Resíduos de inseticidas podem ser encontrados não apenas nos grãos armazenados, mas também em seus produtos processados, podendo ocorrer concentração ou diminuição desses resíduos em relação ao grão inteiro (BARBOSA, 2004). Dessa forma, as mudanças nos níveis de resíduos que ocorrem durante o processamento dos grãos, devem ser consideradas para o estabelecimento dos LMRs e períodos de carência para cada substrato.

No Brasil, os inseticidas preventivos atualmente registrados para o tratamento de grãos de milho e trigo armazenados são: fenitrothion, malation, pirimifós-metil, bifentrina, deltametrina, esfenvalerato e permetrina (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006). Cabe indicar que a resolução ministerial RE nº 165, de 29 de agosto de 2003 a qual regulamentava o uso do fenitrothion foi modificada mediante resolução RE nº 347, de 22 de novembro de 2004 (BRASIL, 2004). Nesta última foi excluída a cultura do milho com modalidade de aplicação em produtos armazenados e foi alterado o LMR e o intervalo de segurança na cultura do trigo armazenado, os quais passaram de 10 mg.kg⁻¹ e 14 dias para 1 mg.kg⁻¹ e 120 dias, respectivamente. A tendência no mundo é reduzir o uso do fenitrothion em produtos armazenados; nesse sentido, o Codex Alimentarius da FAO/WHO e a Agência de Proteção Ambiental (EPA) apenas registram LMR do fenitrothion para farelo e glúten de trigo, respectivamente (FAO, 2006; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006).

Aparentemente, a presença de resíduos de pesticidas nos alimentos constitui um sério risco para a saúde do consumidor, mas existe pouca evidência científica sobre esse aspecto (SOUTH, 1993 apud ARTHUR, 1996). Por outro lado, existe incoerência na legislação brasileira, pois os LMRs de alguns inseticidas são superiores à dosagem recomendada pelo fabricante, permitindo, a princípio, o consumo dos grãos logo após o tratamento (TREVIZAN; BAPTISTA, 2000). A nível internacional, a legislação sobre resíduos de pesticidas em alimentos as vezes tem-se tornado uma ferramenta para o estabelecimento de barreiras comerciais de tipo não tarifárias (BAPTISTA¹, informação verbal). Nesse sentido, é de grande importância contar com estudos de resíduos de inseticidas em grãos armazenados nas condições brasileiras a fim de dar suporte para o estabelecimento de uma legislação adequada.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação/persistência do fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e trigo, e em alguns de seus produtos processados.

¹ BAPTISTA, G.C. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

5.2 Desenvolvimento

5.2.1 Material e Métodos

5.2.1.1 Tratamento dos grãos

Foram utilizadas as cultivares de milho e trigo, Sol-da-Manhã e BRS 208, respectivamente, ambas desenvolvidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Para o tratamento dos grãos foi construído o sistema móvel de aplicação (Anexo A e B). Uma lona plástica foi posicionada entre os trilhos do sistema e sobre ela os grãos foram espalhados em fina camada (espessura de um grão). Foi utilizado o bico hidráulico de jato duplo, modelo, TJ-60 8002EVS (Spraying Systems Co.). As condições de trabalho do bico foram: 200 KPa de pressão e 0,5 m de altura. O sistema de aplicação foi calibrado de modo a se obter tratamento dos grãos na concentração teórica de 10 e/ou 0,5 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente. Os produtos comerciais utilizados foram Sumigranplus[®] (500 g de fenitrothion + 25 g de esfenvalerato.L⁻¹ do produto comercial), Sumigran[®] (500 g de fenitrothion.L⁻¹ do produto comercial) e Sumidan[®] (25 g de esfenvalerato.L⁻¹ do produto comercial). O sistema móvel deslocou-se a velocidades de 1,74 e 2,2 km.h⁻¹ sobre os grãos de milho e trigo, respectivamente (Figura 5.1). Naquelas condições operacionais foi aplicado um volume de calda equivalente a 5 L da emulsão inseticida (0,4% de produto comercial) por tonelada de grão. Para o tratamento testemunha foi adotado o mesmo procedimento, mas, sendo, neste caso, pulverizado apenas água. Foram realizadas três repetições para cada tipo de grão e para cada inseticida. Com o objetivo de certificar a aplicação da dose pretendida colocaram-se sobre os grãos três lâminas de vidro (0,1 m de comprimento, 0,05 m de largura), posicionadas no meio e nos extremos da largura da faixa efetiva de aplicação para posterior quantificação do depósito mediante técnica de cromatografia gasosa. Para avaliar perdas dos inseticidas, foram coletadas e analisadas, seis amostras (0,1 m de comprimento, 0,1 m de largura) da lona plástica. Os valores de temperatura e umidade relativa durante a pulverização flutuaram entre 16-18°C e 72-79%, respectivamente. Após a pulverização, os grãos foram acondicionados em sacos plásticos mantidos abertos e armazenados no laboratório sob condições não controladas. Durante o período de armazenamento, amostras de grãos foram levadas até o Setor de Sementes do

Departamento de Produção Vegetal da ESALQ/USP para avaliar o seu teor de água, mediante o método da estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, de acordo com as Regras para Análise de Sementes – RAS (BRASIL, 1992).

Figura 5.1 – Tratamento dos grãos

5.2.1.2 Amostras

As amostras de grãos tratados com a mistura fenitrothion + esfenvalerato foram coletadas ao zero, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 dias após o tratamento e as amostras dos produtos processados foram obtidas na mesma data. Amostras de milho foram levadas até o Departamento de Produção Vegetal (Setor de Agricultura), da ESALQ/USP, onde, com o auxílio de uma canjiqueira, obtinha-se a canjica e o farelo de milho. O processamento de grãos de trigo para

obtenção da farinha branca e farelo foi realizado no Laboratório de Controle de Qualidade da Cargill Alimentos, localizado no Município de Tatuí, SP. As amostras de grãos tratados com fenitrothion foram coletadas ao zero, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 dias após o tratamento e as amostras de grãos tratados com esfenvalerato foram coletadas ao zero, 30, 60, 90, 120 e 180 dias após o tratamento. Quando os grãos foram tratados com a mistura fenitrothion + esfenvalerato, a análise dos resíduos foi feita tanto nos grãos quanto nos produtos processados; já quando os inseticidas foram aplicados isoladamente, a análise dos resíduos foi feita apenas nos grãos. Após o tratamento dos grãos com a mistura fenitrothion + esfenvalerato e com o objetivo de se avaliar a uniformidade no depósito dos inseticidas foram coletadas amostras no centro e nos extremos da largura da faixa efetiva de deposição. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em câmara fria ($-20 \pm 5^{\circ}\text{C}$) até a extração e quantificação dos resíduos.

5.2.1.3 Procedimento analítico

5.2.1.3.1 Matrizes agronômicas

O método analítico foi adaptado a partir de Ohlin (1998). Para a extração dos resíduos, 10 g de amostras homogeneizadas foram colocadas em frascos Schott de 100 mL. Adicionaram-se 50 mL de acetato de etila e 10 g de sulfato de sódio, sendo posteriormente, o conjunto agitado em mesa agitadora por 1 hora a $360 \text{ ciclos} \cdot \text{min}^{-1}$. Após esta operação, os extratos foram centrifugados por 5 min a 2600 rpm para melhor separação da fase líquida dos materiais em suspensão. Foram transferidas alíquotas de 10 mL do sobrenadante, correspondente a 2 g da amostra original para tubos de ensaio de 12 mL, sendo, em seguida adicionados 100 μL do padrão interno (bifentrina $1 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) e 50 μL de dodecano. A adição do padrão interno teve por objetivo quantificar e corrigir as possíveis perdas dos inseticidas estudados. Os extratos foram evaporados em Turbo-Vap LV, em banho-maria a 30°C , com auxílio de ar movente, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

A limpeza dos extratos foi feita através de coluna cromatográfica, montada em seringa hipodérmica de 10 mL contendo 1 g de sílica gel e 0,5 g de sulfato de sódio anidro. Foram adicionados 5 mL de hexano para os tubos de ensaio que continham os resíduos dos inseticidas, sendo, os extratos homogeneizados em Vortex e Ultra-som e passados pela na coluna

cromatográfica, onde os eluatos foram descartados. Essa operação foi repetida seis vezes, após a qual 5 mL da mistura hexano / éter (9:1, v/v) foram adicionados para os tubos de ensaio, procedendo-se da forma antes descrita, sendo, desta vez, os eluatos coletados. A operação foi repetida três vezes, após a qual os extratos limpos foram novamente evaporados em Turbo-Vap LV com previa adição de 50 µL de dodecano e posteriormente ressuspensos em 10 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v). Os extratos foram homogeneizados em Vortex e Ultra-som e colocados em vials para injeção no sistema cromatográfico.

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, usando-se cromatógrafo a gás, Thermo Quest, modelo Trace GC, equipado com detector de captura de elétrons (ECD, Ni⁶³) e coluna cromatográfica capilar Ohio Valley OV-17 de 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura do filme com injeções feitas em modo “splitless with surge”. As condições de operação do cromatógrafo foram: temperatura da coluna = 100°C (partida); depois a 210°C (rampa de 20 °C.min⁻¹), onde permaneceu por período de quatro minutos; depois a 240°C (rampa de 25°C.min⁻¹), onde permaneceu por período de cinco minutos, e finalmente a 300°C (rampa de 30°C.min⁻¹), onde permaneceu por período de quatro minutos; temperatura do injetor = 230°C; temperatura do detector = 320°C; tempo de purga = 1 minuto; fluxo de gases (mL.min⁻¹): H₂ (arraste) = 1,2; N₂ (make up) = 45 e fluxo de purga = 65. Nestas condições, o tempo de retenção foi de 11 min e 55 s para fenitroton, 17 min e 20 s para bifentrina e 22 min e 20 s para esfenvalerato, aproximadamente. Os resíduos foram calculados usando o software marca ChromQuest versão 4,1, a partir da comparação das áreas dos picos cromatográficos das amostras com as áreas dos picos cromatográficos dos padrões analíticos correspondentes.

5.2.1.3.2 Lâmina de vidro

Uma lâmina de vidro foi colocada em frasco de 600 mL. Adicionaram-se 500 mL de acetato de etila, sendo posteriormente extraídos os inseticidas em Ultrasom por 15 min. Após esta operação, os extratos foram avolumados com acetato de etila até atingir 500 mL para repor o solvente evaporado durante a extração dos analitos. Foram transferidas alíquotas de 2 mL para tubos de ensaio de 12 mL, sendo, em seguida, adicionados 50 µL de dodecano. Os extratos foram evaporados em Turbo-Vap LV, em banho-maria a 30°C, com auxílio de ar movente, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul. Posteriormente, os resíduos dos inseticidas foram

ressuspendidos com 2 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v) e homogeneizados em Vortex e Ultra-som, sendo, em seguida, diluídos na proporção de 1 mL do extrato + 9 mL da mistura ciclohexano / acetato de etila (1:1, v/v), seguido de injeção no sistema cromatográfico.

5.2.1.3.3 Lona plástica

Seis amostras com áreas de 100 cm² foram cortadas em pequenas porções e colocadas em frascos Schott de 100 mL. Adicionaram-se 50 mL de acetato de etila, sendo posteriormente extraídos os inseticidas em Ultrasom por 15 min. Após esta operação, alíquotas de 5 mL da solução foram filtradas através de filtro de membrana, Millipore, FG, poro 0,2 µm montado em seringa hipodérmica de plástico (5 mL), sendo, em seguida, diluídas nas proporções de 0,1 mL do extrato + 19,9 mL de acetato de etila para analisar o fenitroton e 0,1 mL do extrato + 0,9 mL de acetato de etila para esfenvalerato, seguido da análise cromatográfica.

5.2.1.4 Validação do método analítico

O método analítico utilizado para os grãos de milho, trigo e seus produtos processados foram validados mediante fortificação das matrizes com os níveis de: 0,05 e 0,5 mg.kg⁻¹ tanto para fenitroton como para esfenvalerato, com exceção do farelo de milho e farinha de trigo, os quais foram fortificados com outros níveis (Tabelas 5.1 e 5.2). Foram realizadas três repetições para cada nível (seis amostras fortificadas para cada matriz) e as recuperações entre 70-120%, foram consideradas aceitáveis.

5.2.1.5 Análise estatística

Para análise dos dados foi realizada análise de regressão linear, seguindo o modelo:

$$y = \alpha + \beta x + e,$$

para cada inseticida e substrato. Nesse modelo “y” é o valor observado do resíduo do inseticida transformado em logaritmo natural, “α” é o logaritmo do valor inicial do inseticida, “β” é a constante de degradação, “x” é o tempo após a aplicação do inseticida e “e” é o erro aleatório, suposto independente e identicamente distribuído.

Em consequência desse modelo, a meia vida de cada inseticida em cada substrato foi estimada como:

$$\text{Meia vida} = -\frac{\text{Ln}(2)}{\hat{\beta}} = -\frac{0,693147}{\hat{\beta}}$$

A análise de regressão linear foi realizada através do procedimento GLM do SAS (1999).

5.2.2 Resultados e Discussão

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 estão apresentados os resultados obtidos nos estudos de fortificação de fenitrothion e esfenvalerato em amostras de grãos de milho e trigo, bem assim de seus respectivos produtos processados.

As porcentagens de recuperação dos inseticidas nos diferentes substratos foram aceitáveis (70-120%), validando-se o método analítico. Na testemunha, não foi recuperado qualquer dos dois inseticidas, indicando que os substratos estavam livres de contaminação por estes compostos.

Tabela 5.1 - Porcentagens (%) de recuperação de fenitroton e esfenvalerato em grãos de milho e seus produtos processados (validação do método analítico)

Substrato	Nível de fortificação mg.kg ⁻¹	Porcentagem de recuperação			
		Repetições			Média m ± dp
		I	II	III	
Fenitroton					
Grão	0,05	109	114	117	113,3 ± 4,0
	0,5	123	118	118	119,7 ± 2,9
Canjica	0,05	103	102	103	102,7 ± 0,6
	0,5	94	99	101	98,0 ± 3,6
Farelo	0,1	84	92	72	82,7 ± 10,1
	1,0	81	87	87	85,0 ± 3,5
Esfenvalerato					
Grão	0,05	91	88	94	91,0 ± 3,0
	0,5	81	85	79	81,7 ± 3,1
Canjica	0,05	86	82	72	80,0 ± 7,2
	0,5	81	85	88	84,7 ± 3,5
Farelo	0,1	80	79	80	79,7 ± 0,6
	1,0	92	95	100	95,7 ± 4,0

Tabela 5.2 - Porcentagens (%) de recuperação de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de trigo e seus produtos processados (validação do método analítico)

Substrato	Nível de fortificação mg.kg ⁻¹	Porcentagem de recuperação			Média m ± dp
		Repetições			
		I	II	III	
Fenitrothion					
Grão	0,05	97	106	101	101,3 ± 4,5
	0,5	72	71	74	72,3 ± 1,5
Farinha	0,05	88	100	117	101,7 ± 14,6
	10,0	94	92	90	92,0 ± 2,0
Farelo	0,05	116	82	103	100,3 ± 17,2
	0,5	100	96	112	102,7 ± 8,3
Esfenvalerato					
Grão	0,05	83	79	72	78,0 ± 5,6
	0,5	77	76	72	75,0 ± 2,6
Farinha	0,05	75	75	92	80,7 ± 9,8
	1,0	70	88	82	80,0 ± 9,2
Farelo	0,05	107	104	116	109,0 ± 6,2
	0,5	108	107	112	109,0 ± 2,6

Nas Tabelas 5.3 e 5.4 são apresentados os depósitos (% da dosagem teórica) de fenitrothion e esfenvalerato nas lâminas de vidro e nos grãos, posicionados nos extremos e no centro da largura da faixa útil de deposição. Pode-se notar que houve variação no depósito dos inseticidas ao longo da faixa útil, sendo que, essa variação foi superior ao limite de 5%, estabelecido nos testes de tecnologia de aplicação (Capítulo 4). Uma explicação para esses resultados é que a largura da faixa útil de deposição do bico foi determinada em mesa de ensaio sob condição estática; já no tratamento dos grãos o bico trabalhou em condição dinâmica. Provavelmente, o efeito de vórtice causado pelo deslocamento do sistema de pulverização, foi o responsável da variação no depósito dos inseticidas. Mesmo assim, os resultados foram

satisfatórios, garantindo uma adequada distribuição dos inseticidas na massa de grãos. Os depósitos dos inseticidas sempre foram superiores nas lâminas de vidro quando comparados com os depósitos nos grãos. Os depósitos nas lonas plásticas variaram entre 6,6 e 16,3% da dosagem teórica dos inseticidas (Tabela 5.5). Esses resultados demonstram que algumas gotas atingiram a lona plástica através dos espaços vazios entre os grãos, provocando assim, depósitos nos grãos inferiores aos pretendidos. A soma dos depósitos no grão e na lona plástica deveria ser próxima aos depósitos na lâmina de vidro, mas foi consideravelmente inferior. Uma explicação para esses resultados é que o procedimento analítico nos grãos é bem mais complexo do que nas lâminas de vidro, ocorrendo algum grau de perda dos inseticidas na matriz agronômica. Por outro lado, tanto as lâminas de vidro quando as lonas plásticas foram analisadas logo após o tratamento; já os grãos foram analisados aproximadamente um ano depois, devido a problemas apresentados na validação do método analítico. Durante esse tempo os grãos foram armazenados em câmara fria ($-20 \pm 5^{\circ}\text{C}$) até a extração e quantificação dos resíduos. Possivelmente algum grau de perda dos inseticidas tenha acontecido nesse período, mesmo quando armazenados em temperaturas baixas. Kavar; Batista; Gunther (1973) levantaram a problemática sobre o desconhecimento da estabilidade de pesticidas químicos e seus metabólitos em substratos armazenados em temperaturas baixas. Ainda hoje, pouca atenção tem se dado para o estudo do efeito das atividades prévias à fase analítica (amostragem, processamento de amostras e estabilidade de analitos durante o armazenamento de amostras) na incerteza dos resultados obtidos (AMBRUS, 2004; AMBRUS, 2006).

Perda de inseticidas durante o tratamento dos grãos e grande variação no depósito, tanto em condições de laboratório quanto em armazém tem sido reportada em varias pesquisas (DESMARCHELIER et al., 1987; REDLINGER et al., 1988; WHITE; SINHA, 1990; ARTHUR; THRONE; SIMONAITIS, 1991; FRANKLIN et al., 1993; ACDA et al., 1994; JERMANNAUD; POCHON, 1994; COLLINS; COOK, 1998; AFRIDI; PARVEEN; MASUD, 2001; SGARBIERO; TREVIZAN; BAPTISTA, 2003).

Para a aplicação de inseticidas residuais tem sido recomendada a utilização de bicos de jato cônico, devido a sua maior facilidade de operação quando comparado aos bicos de jato leque (MIIKE; FUSTAINO; PAULO, 2002). Porém, os bicos de jato cônico requerem alta energia hidráulica para gerar gotas; em fase disso, esses modelos de bico operam em pressões elevadas, gerando assim, gotas finas (KOO, 1990; RAMOS; PIO, 2003; BATEMAN, 2004; DUKES et al.,

2004; SUMNER, 2006; DAUM; REED, 2006). Nas condições do Brasil, a temperatura elevada no interior dos armazéns favorece a evaporação das gotas finas e conseqüentemente a perda de inseticidas durante a pulverização. Por outro lado, os bicos de jato leque de deposição contínua, operam em pressões relativamente baixas, geram gotas de maior tamanho e apresentam distribuição volumétrica transversal mais uniforme do que os bicos de jato cônico. Portanto, os bicos de jato leque de deposição contínua apresentam vantagens para o tratamento dos grãos armazenados, porém, maiores cuidados na sua calibração devem ser considerados.

Em oposição à proposta de uniformidade no tratamento dos grãos, alguns trabalhos têm mostrado a eficiência de inseticidas no controle de pragas, quando aplicados desuniformemente (MINETT; WILLIAMS, 1976; ARTHUR, 1992). Ainda Minett; Williams (1976) propõem a mistura de grãos não tratados com grãos tratados em sobre-dose como método de tratamento. Além das implicações legais que proibiriam o uso dessa tecnologia, a elevada desuniformidade de resíduos de inseticidas na massa de grãos poderá favorecer a ocorrência de amostras com resíduos bem acima dos LMRs permitidos por lei, tornando os grãos não recomendáveis para a comercialização com subsequente prejuízo econômico do produtor.

Tabela 5.3 - Depósitos (% da dosagem teórica) de fenitrothion e esfenvalerato nas lâminas de vidro e nos grãos decorrente do tratamento com a formulação Sumigranplus®

Inseticida	Posição	Substrato			
		Milho		Trigo	
		Lâmina de vidro	Grão	Lâmina de vidro	Grão
Fenitrothion	Esquerda	83,3 ± 10,6 ¹	50,6 ± 4,9	79,7 ± 11,7	51,1 ± 4,3
	Centro	94,0 ± 3,0	64,2 ± 7,5	78,5 ± 6,5	51,5 ± 11,5
	Direita	106,9 ± 2,8	55,7 ± 6,4	94,2 ± 4,0	56,9 ± 11,6
	Média	94,7 ± 11,8	56,8 ± 6,9	84,1 ± 8,8	53,2 ± 3,2
	C.V.	12,5	12,1	10,4	6,0
Esfenvalerato	Esquerda	80,0 ± 9,2	45,3 ± 2,3	85,3 ± 4,2	57,3 ± 7,6
	Centro	96,7 ± 6,4	61,3 ± 15,3	94,3 ± 8,2	72,0 ± 22,7
	Direita	97,3 ± 9,0	50,7 ± 3,1	98,0 ± 4,0	63,0 ± 14,7
	Média	91,3 ± 9,8	52,4 ± 8,1	92,5 ± 6,5	64,2 ± 7,4
	C.V.	10,8	15,5	7,0	11,5

¹Média de três repetições ± desvio padrão.

Tabela 5.4 - Depósitos (% da dosagem teórica) de fenitrothion e esfenvalerato nas lâminas de vidro, decorrente do tratamento com as formulações Sumigran® e Sumidan®

Inseticida	Posição	Substrato	
		Milho	Trigo
Fenitrothion (Sumigran®)	Esquerda	107,7 ± 5,4 ¹	100,9 ± 16,2
	Centro	94,8 ± 6,7	88,6 ± 16,4
	Direita	94,5 ± 1,3	98,6 ± 11,5
	Média	99,0 ± 7,5	96,0 ± 6,5
	C.V.	7,6	6,8
Esfenvalerato (Sumidan®)	Esquerda	94,0 ± 12,0	87,3 ± 26,1
	Centro	90,0 ± 23,6	84,7 ± 19,7
	Direita	100,0 ± 21,6	88,7 ± 14,5
	Média	94,7 ± 5,0	86,9 ± 2,0
	C.V.	5,3	2,3

¹Média de três repetições ± desvio padrão.

Tabela 5.5 – Depósitos (% da dosagem teórica) de fenitrothion e esfenvalerato nas lonas plásticas.

Substrato	Formulação			
	Sumigranplus®		Sumigran®	Sumidan®
	Fenitrothion	Esfenvalerato	Fenitrothion	Esfenvalerato
Milho	8,8 ± 0,8 ¹	8,8 ± 0,4	12,6 ± 0,9	11,4 ± 2,9
Trigo	12,2 ± 2,4	12,0 ± 2,2	16,3 ± 1,9	6,6 ± 1,0

¹Média de três repetições ± desvio padrão

Os resultados obtidos das análises de grãos de milho e trigo tratados com os inseticidas fenitrothion, esfenvalerato e a mistura de ambos são apresentados nas Tabelas 5.6 a 5.9.

De acordo com os dados obtidos, observa-se que o depósito dos inseticidas foi inferior à dosagem pretendida na aplicação devido aos fatores acima discutidos.

O índice de degradação apresentado nessas tabelas representa os valores de redução dos resíduos dos inseticidas de um período ao período subsequente; com isso pode-se observar a degradação do produto nos diferentes intervalos de tempo. Também se pode observar o índice de degradação acumulado, que representa a degradação dos inseticidas em todo o período de avaliação. Em todos os casos, as avaliações chegaram até os 12 meses após o tratamento dos grãos com excesso do esfenvalerato quando aplicado isoladamente, em que as avaliações chegaram apenas até o sexto mês (Tabela 5.7), devido à ineficiência desse inseticida no controle das pragas estudadas.

Quando os grãos de milho foram tratados com fenitrothion ou com a mistura fenitrothion + esfenvalerato, o índice de degradação acumulado do organofosforado foi similar em ambos os casos, já nos grãos de trigo, a mistura inseticida afetou o comportamento dos resíduos de fenitrothion, sendo o índice de degradação acumulado superior ao da aplicação isolada desse inseticida (Tabelas 5.6 e 5.8). Por outro lado, quando o esfenvalerato foi aplicado isoladamente ou em mistura com fenitrothion, o índice de degradação acumulado do piretróide foi similar em ambos os casos e em ambos os tipos de grão (Tabelas 5.7 e 5.9). Os teores de umidade dos grãos de milho e trigo ficaram em volta de 10% durante a maior parte dos experimentos (Tabelas 5.10 a 5.12), portanto, esse fator não influenciou a maior degradação do fenitrothion nos grãos de trigo tratados com a mistura inseticida. Os resultados obtidos concordam parcialmente com aqueles apresentados por Desmarchelier (1978) e Singh; Chawla (1980) os quais observaram que a taxa de degradação do fenitrothion e do pirimifós-metil foi independente do tipo de grão. Os resultados também concordam parcialmente com aqueles apresentados por Morton et al. (2001) os quais sugerem que a aplicação isolada de um inseticida organofosforado ou piretróide, ou a mistura de ambos não afeta significativamente o comportamento do resíduo nos grãos armazenados.

Tabela 5.6 - Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrothion em grãos de milho e trigo tratados com o inseticida isoladamente

Substrato	DAT	Repetições			Média $m \pm dp$	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Milho	0	4,50	3,50	4,47	$4,16 \pm 0,57$		
	30	3,07	2,79	2,55	$2,80 \pm 0,26$	1,48	1,48
	60	1,80	2,22	2,88	$2,30 \pm 0,54$	1,22	1,81
	90	1,99	2,64	2,65	$2,43 \pm 0,38$	0,95	1,71
	120	1,70	1,97	1,82	$1,83 \pm 0,14$	1,33	2,27
	180	1,09	1,19	1,39	$1,22 \pm 0,15$	1,50	3,40
	240	1,19	1,17	1,13	$1,16 \pm 0,03$	1,05	3,57
	360	0,78	0,76	0,95	$0,83 \pm 0,10$	1,40	5,01
Trigo	0	3,83	4,01	4,10	$3,98 \pm 0,14$		
	30	2,95	4,91	5,06	$4,31 \pm 1,18$	0,92	0,92
	60	2,90	2,81	2,83	$2,85 \pm 0,05$	1,51	1,40
	90	2,66	2,65	2,48	$2,60 \pm 0,10$	1,10	1,53
	120	2,39	2,52	2,54	$2,48 \pm 0,08$	1,05	1,60
	180	2,56	2,66	2,58	$2,60 \pm 0,05$	0,96	1,53
	240	2,32	2,37	2,23	$2,31 \pm 0,07$	1,13	1,73
	360	1,50	1,43	1,22	$1,38 \pm 0,15$	1,67	2,88

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.7 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de esfenvalerato em grãos de milho e trigo tratados com o inseticida isoladamente

Substrato	DAT	Repetições			Média $m \pm dp$	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Milho	0	0,24	0,21	0,31	$0,25 \pm 0,05$		
	30	0,21	0,17	0,28	$0,22 \pm 0,06$	1,15	1,15
	60	0,19	0,21	0,24	$0,21 \pm 0,03$	1,03	1,19
	90	0,24	0,19	0,26	$0,23 \pm 0,04$	0,93	1,10
	120	0,19	0,18	0,28	$0,22 \pm 0,06$	1,06	1,17
	180	0,15	0,12	0,23	$0,17 \pm 0,06$	1,30	1,52
Trigo	0	0,28	0,24	0,16	$0,23 \pm 0,06$		
	30	0,22	0,22	0,14	$0,19 \pm 0,05$	1,17	1,17
	60	0,19	0,19	0,12	$0,17 \pm 0,04$	1,16	1,36
	90	0,18	0,17	0,11	$0,15 \pm 0,04$	1,09	1,48
	120	0,16	0,13	0,09	$0,13 \pm 0,04$	1,21	1,79
	180	0,21	0,18	0,12	$0,17 \pm 0,05$	0,75	1,33

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.8 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrothion em grãos de milho e trigo tratados com a mistura inseticida fenitrothion + esfenvalerato

Substrato	DAT	Repetições			Média $m \pm dp$	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Milho	0	6,15	4,76	5,58	$5,50 \pm 0,70$		
	15	3,88	3,55	3,57	$3,67 \pm 0,19$	1,50	1,50
	30	3,65	3,66	3,36	$3,56 \pm 0,17$	1,03	1,55
	60	3,04	2,74	2,58	$2,79 \pm 0,23$	1,28	1,97
	90	2,96	2,40	2,99	$2,78 \pm 0,33$	1,00	1,97
	120	2,65	2,50	2,00	$2,38 \pm 0,34$	1,17	2,31
	180	1,86	1,73	1,86	$1,82 \pm 0,08$	1,31	3,03
	240	1,54	1,48	1,73	$1,58 \pm 0,13$	1,15	3,47
	360	1,25	1,20	1,17	$1,21 \pm 0,04$	1,31	4,56
Trigo	0	6,32	6,27	6,12	$6,24 \pm 0,10$		
	15	4,04	3,59	4,03	$3,89 \pm 0,26$	1,60	1,60
	30	3,98	4,38	3,88	$4,08 \pm 0,26$	0,95	1,53
	60	3,61	3,64	3,70	$3,65 \pm 0,05$	1,12	1,71
	90	3,30	3,46	3,27	$3,34 \pm 0,10$	1,09	1,87
	120	3,02	3,34	3,21	$3,19 \pm 0,16$	1,05	1,96
	180	0,86	0,90	0,87	$0,88 \pm 0,02$	3,64	7,11
	240	0,77	0,78	0,73	$0,76 \pm 0,03$	1,15	8,21
	360	0,53	0,56	0,54	$0,54 \pm 0,02$	1,40	11,48

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.9 – Resíduos (mg.kg⁻¹) de esfenvalerato em grãos de milho e trigo tratados com a mistura inseticida fenitroton + esfenvalerato

Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Milho	0	0,31	0,21	0,27	0,26 ± 0,05		
	15	0,27	0,23	0,24	0,25 ± 0,02	1,07	1,07
	30	0,22	0,24	0,23	0,23 ± 0,01	1,07	1,14
	60	0,29	0,27	0,23	0,26 ± 0,03	0,87	1,00
	90	0,23	0,26	0,34	0,28 ± 0,06	0,95	0,95
	120	0,26	0,22	0,23	0,24 ± 0,02	1,17	1,11
	180	0,24	0,22	0,23	0,23 ± 0,01	1,03	1,14
	240	0,24	0,21	0,20	0,22 ± 0,02	1,06	1,22
	360	0,24	0,21	0,17	0,21 ± 0,04	1,05	1,27
Trigo	0	0,32	0,40	0,33	0,35 ± 0,04		
	15	0,33	0,32	0,29	0,31 ± 0,02	1,12	1,12
	30	0,38	0,36	0,37	0,37 ± 0,01	0,85	0,95
	60	0,24	0,28	0,27	0,26 ± 0,02	1,41	1,33
	90	0,23	0,25	0,31	0,26 ± 0,04	1,00	1,33
	120	0,25	0,32	0,28	0,28 ± 0,04	0,93	1,24
	180	0,22	0,23	0,24	0,23 ± 0,01	1,23	1,52
	240	0,25	0,27	0,24	0,25 ± 0,02	0,91	1,38
	360	0,24	0,27	0,25	0,25 ± 0,02	1,00	1,38

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.10 – Teor de umidade dos grãos de milho e trigo (%) tratados com o inseticida fenitrothion

Coleta	Tipo de grão							
	Milho				Trigo			
	Repetições				Repetições			
	Test.	I	II	III	Test.	I	II	III
1 dap	12,02	11,89	11,80	11,49	11,16	11,37	11,18	11,39
1 ddp	11,91	11,88	11,57	11,45	10,75	10,90	11,10	11,12
1 mês	11,16	10,89	11,07	10,93	10,70	10,86	10,84	10,83
2 meses	10,96	10,62	10,58	10,45	10,84	10,86	10,73	10,88
3 meses	9,82	9,65	9,34	9,46	9,80	9,71	9,82	9,57
4 meses	9,95	9,73	9,59	9,34	10,15	10,12	10,14	10,17
5 meses	10,63	10,77	10,68	10,43	11,04	11,01	10,82	11,19
6 meses	10,38	10,07	10,32	10,29	10,50	10,43	10,35	10,33
7 meses	10,00	9,70	9,90	9,70	10,20	10,20	10,20	10,20
8 meses	10,00	9,83	9,87	9,84	10,18	10,05	10,00	9,96
9 meses	10,35	9,87	9,95	9,88	10,25	10,44	10,33	10,26
10 meses	10,45	9,96	9,85	9,85	10,18	10,25	10,20	10,04
11 meses	10,09	9,60	9,72	9,76	10,12	10,01	10,33	10,36
12 meses	9,57	9,08	9,26	9,28	9,71	9,51	9,62	9,65

dap: dia antes da pulverização.

ddp: dia depois da pulverização.

Tabela 5.11 – Teor de umidade dos grãos de milho e trigo (%) tratados com o inseticida esfenvalerato

Coleta	Tipo de grão							
	Milho				Trigo			
	Repetições				Repetições			
	Test.	I	II	III	Test.	I	II	III
1 dap	11,64	11,63	11,47	11,29	11,07	11,44	11,06	11,41
1 ddp	11,53	11,62	11,24	11,25	10,66	10,97	10,98	11,14
1 mês	10,78	10,63	10,74	10,73	10,64	10,93	10,72	10,85
2 meses	10,81	10,51	10,47	10,56	10,77	10,60	10,57	10,73
3 meses	9,77	9,72	9,81	9,80	9,72	10,14	10,14	9,89
4 meses	9,64	9,53	9,59	9,60	9,99	10,07	10,23	10,24
5 meses	10,17	10,42	10,43	10,27	10,70	10,67	10,66	10,63
6 meses	10,30	10,32	10,40	10,32	10,68	10,59	10,76	10,72
7 meses	9,70	9,50	9,70	9,50	9,80	9,70	9,70	9,80

dap: dia antes da pulverização.

ddp: dia depois da pulverização.

Tabela 5.12 – Teor de umidade dos grãos de milho e trigo (%) tratados com a mistura inseticida fenitrothion + esfenvalerato

Coleta	Tipo de grão							
	Milho				Trigo			
	Repetições				Repetições			
	Test.	I	II	III	Test.	I	II	III
1 dap	12,73	12,39	12,13	12,08	11,86	11,82	11,59	11,78
1 ddp	12,62	12,38	11,90	12,04	11,45	11,35	11,51	11,51
1 mês	11,87	11,39	11,40	11,52	11,43	11,31	11,25	11,22
2 meses	11,12	11,06	11,00	11,00	11,02	11,11	11,11	11,15
3 meses	10,17	9,99	10,31	10,35	10,23	10,22	10,62	10,47
4 meses	10,08	10,26	10,51	10,40	10,48	10,29	10,48	10,58
5 meses	10,18	10,63	10,51	10,72	10,78	10,86	10,83	10,93
6 meses	10,26	10,34	10,58	10,43	10,67	10,63	10,69	10,76
7 meses	9,80	9,80	10,00	9,80	10,20	10,10	10,00	10,10
8 meses	10,25	10,26	10,48	10,43	10,74	10,75	10,69	10,75
9 meses	10,58	10,57	10,55	10,61	10,87	10,82	10,84	10,75
10 meses	10,53	10,68	10,43	10,34	10,98	10,90	10,77	10,83
11 meses	10,50	10,64	10,40	10,34	10,87	10,54	10,76	10,75
12 meses	10,20	10,35	10,24	10,07	10,54	10,30	10,47	10,58

dap: dia antes da pulverização.

ddp: dia depois da pulverização.

Nas figuras 5.2 a 5.9 são apresentados os valores observados e as retas ajustadas do fenitrothion e do esfenvalerato nos grãos de milho e trigo, referentes aos tratamentos com as formulações Sumigranplus®, Sumigran® e Sumidan®. Observa-se, de modo geral, com base no valor do coeficiente de determinação (R^2), que as retas de degradação apresentaram melhor ajuste para o inseticida fenitrothion do que para o esfenvalerato.

Na tabela 5.13 são apresentados o valor residual inicial, a estimativa do parâmetro β , o nível descritivo de probabilidade do teste F da análise de regressão e o tempo estimado da meia vida do inseticida. O valor do resíduo inicial foi calculado como sendo o exponencial de $\hat{\alpha}$. No

caso dos grãos tratados com as formulações Sumigranplus® e Sumigran®, houve efeito significativo ($P < 0,05$) de regressão linear, apesar da existência de alguns coeficientes de determinação muito baixos, principalmente com relação ao inseticida esfenvalerato; já no caso dos grãos tratados com a formulação Sumidan®, não houve efeito significativo ($P > 0,05$) de regressão linear. Vale salientar que foi realizado teste para detecção de desvio de regressão e não houve efeito significativo ($P > 0,05$) em todas as situações. A degradação do esfenvalerato foi mínima com o passar do tempo, o que levou a tempos de meia vida entre 345 e 1110 dias, e amplos intervalos de confiança. Sendo assim, outros experimentos contemplando a avaliação desse inseticida por tempo superior a 360 dias devem ser realizados, no intuito de confirmar os presentes resultados.

Figura 5.2 – Valores médios dos resíduos de fenitrotion após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho com a formulação Sumigranplus®

Figura 5.3 – Valores médios dos resíduos de fenitrothion após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo com a formulação Sumigranplus®

Figura 5.4 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho com a formulação Sumigranplus®

Figura 5.5 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo com a formulação Sumigranplus®

Figura 5.6 – Valores médios dos resíduos de fenitrotion após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho com a formulação Sumigran®

Figura 5.7 – Valores médios dos resíduos de fenitrothion após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo com a formulação Sumigran®

Figura 5.8 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho com a formulação Sumidan®

Figura 5.9 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo com a formulação Sumidan®

Tabela 5.13 - Resíduo inicial de fenitrothion e esfenvalerato para cada tipo de grão, estimativas do parâmetro β da reta de degradação e da meia vida do princípio ativo com base nesse parâmetro

Tipo de grão	Resíduo inicial (mg.kg ⁻¹)	$-\hat{\beta} \times 10^3$	Regressão linear (Pr>F)	Meia vida (dias)	Intervalo de confiança (95%) da meia vida
Fenitrothion (Sumigranplus®)					
Milho	4,010	3,00	<0,0001	185	162 - 216
Trigo	5,272	7,05	<0,0001	98	87 - 113
Esfenvalerato (Sumigranplus®)					
Milho	0,257	0,62	0,0113	1110	667 - 3319
Trigo	0,316	0,92	<0,0001	747	499 - 1482
Fenitrothion (Sumigran®)					
Milho	3,268	4,23	<0,0001	163	141 – 194
Trigo	3,815	2,66	<0,0001	260	214 - 330
Esfenvalerato (Sumidan®)					
Milho	0,246	1,95	0,0519	355	193 - 2239
Trigo	0,194	2,00	0,0945	345	165 - ∞

Os resultados obtidos das análises de grãos de milho bem como de seus produtos processados, estão apresentados nas Tabelas 5.14 e 5.16. Nas amostras testemunha, não foi recuperado qualquer dos dois inseticidas, indicando que as matrizes estavam livres de contaminação por estes compostos.

De acordo com os dados obtidos, observa-se que a recuperação dos inseticidas aos zero dia foi de 5,5 e 0,26 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente, o que representa pouco mais de 50% da dosagem teórica.

O índice de degradação acumulado foi próximo entre os substratos estudados, isso indicando, que a degradação dos inseticidas ocorre quase na mesma intensidade no grão, na canjica e no farelo. Por outro lado, ao final do experimento (360 dias após o tratamento dos grãos) os resíduos de fenitrothion representaram 22, 32 e 25% do resíduo inicial no grão, canjica e farelo, respectivamente; já os resíduos de esfenvalerato representaram 81, 100 e 73% do resíduo inicial nas mesmas matrizes. Esses resultados demonstram a maior estabilidade do esfenvalerato em relação ao fenitrothion.

Entre as características físico-químicas mais importantes na estabilidade destes inseticidas, pode-se mencionar: a pressão de vapor, com valores de $2,0 \cdot 10^{-7}$ e $1,8 \cdot 10^{-2}$ Pa; o coeficiente de partição n-octanol água (K_{ow}), com valores logarítmicos de 6,22 e 3,43; a solubilidade em água, com valores de 0,002 e 21 mg.L⁻¹ e o peso molecular, com valores de 419,9 e 277,2 para esfenvalerato e fenitrothion, respectivamente (TOMLIN, 1995).

Maior pressão de vapor significa que a substância será mais volátil; isso explica as maiores perdas de fenitrothion durante o armazenamento dos grãos. A menores valores de log K_{ow} a substância será mais hidrofílica, e quanto mais solúvel em água o inseticida penetrará mais facilmente no grão, aumentando-se, assim, a sua taxa de degradação. O tamanho molecular também pode ser considerado quando se estima a solubilidade de inseticidas em água; a regra é que moléculas grandes são menos solúveis do que moléculas pequenas (SEIBER, 1999); desse modo, o fenitrothion resulta ser mais solúvel do que o esfenvalerato.

Diversos trabalhos têm mostrado a maior estabilidade dos piretróides quando comparado aos organofosforados (SAMSON; PARKER; JONES, 1988; GRAGASIN et al., 1994; AFRIDI; PARVEEN; MASUD, 2001). Por outro lado, o fenitrothion é considerado o inseticida mais instável entre os organofosforados utilizados na proteção de grãos armazenados (GRAGASIN et

al, 1994), já o fenvalerato é considerado o mais persistente dos piretróides (BENGSTON et al., 1983; JOIA; WEBSTER; LOSCHIAVO, 1985).

Entre os mecanismos que atuam na degradação de pesticidas em pos-colheita, citam-se, a volatilização, a hidrólise e a oxidação (HOLLAND et al., 1994). Com relação aos organofosforados, a volatilização e decomposição fotolítica são os mecanismos mais importantes na degradação desses inseticidas (GRAGASIN et al., 1994).

Analisando as quantidades dos inseticidas nos produtos derivados do milho, pode-se observar que o farelo apresentou resíduos de fenitrothion similares aos do grão; já os resíduos de esfenvalerato foram superiores neste último substrato (Tabelas 5.15 e 5.17). Por outro lado, o menor índice de concentração de ambos os inseticidas foi encontrado na canjica. Esses resultados são parcialmente discordantes com aqueles da literatura internacional, em que maior resíduo dos inseticidas é encontrado no farelo. Durante o processamento dos grãos para obtenção da canjica e farelo foi observado que, o sistema de processamento (canjiqueira) misturou a fração de farelo com canjica moída, isso explicando os resultados obtidos na análise de resíduos. Situação similar foi reportada por Visweswaraiah et al. (1983), os quais encontraram maior resíduo de fenitrothion no grão em relação ao farelo de trigo.

Os resíduos de esfenvalerato encontrados nos grãos de milho, bem como nos de trigo, tratados com a dosagem intencional de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, mostraram-se, obviamente, bem menores do que o LMR estabelecido pela legislação brasileira, de 1 mg.kg^{-1} , para grãos armazenados. A indicação agrônômica ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) comparada ao LMR (1 mg.kg^{-1}), a princípio, permite o consumo dos grãos logo após o tratamento; isto indica que a legislação pertinente necessita ser coerentemente adequada ao uso do inseticida em grãos armazenados. A mesma problemática foi aventada por Trevizan; Baptista (2000) em relação à deltametrina e Sgarbiero (2002) em relação ao pirimifós-metil.

Tabela 5.14 - Resíduos (mg.kg⁻¹) de fenitrothion em grãos de milho e em seus produtos processados

(continua)

Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Grão	0	6,15	4,76	5,58	5,50 ± 0,70		
	15	3,88	3,55	3,57	3,67 ± 0,19	1,50	1,50
	30	3,65	3,66	3,36	3,56 ± 0,17	1,03	1,55
	60	3,04	2,74	2,58	2,79 ± 0,23	1,28	1,97
	90	2,96	2,40	2,99	2,78 ± 0,33	1,00	1,97
	120	2,65	2,50	2,00	2,38 ± 0,34	1,17	2,31
	180	1,86	1,73	1,86	1,82 ± 0,08	1,31	3,03
	240	1,54	1,48	1,73	1,58 ± 0,13	1,15	3,47
	360	1,25	1,20	1,17	1,21 ± 0,04	1,31	4,56
Canjica	0	0,22	0,23	0,20	0,22 ± 0,02		
	15	0,17	0,19	0,20	0,19 ± 0,02	1,16	1,16
	30	0,22	0,22	0,20	0,21 ± 0,01	0,88	1,02
	60	0,20	0,23	0,21	0,21 ± 0,02	1,00	1,02
	90	0,18	0,18	0,14	0,17 ± 0,02	1,28	1,30
	120	0,11	0,12	0,15	0,13 ± 0,02	1,32	1,71
	180	0,12	0,10	0,11	0,11 ± 0,01	1,15	1,97
	240	0,11	0,12	0,09	0,11 ± 0,02	1,03	2,03
	360	0,07	0,09	0,06	0,07 ± 0,02	1,45	2,95

Tabela 5.14 - Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrothion em grãos de milho e em seus produtos processados

							(conclusão)
Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Farelo	0	3,54	5,01	4,79	4,45 ± 0,79		
	15	2,75	2,92	2,87	2,85 ± 0,09	1,56	1,56
	30	2,93	2,95	2,92	2,93 ± 0,02	0,97	1,52
	60	3,12	3,01	2,99	3,04 ± 0,07	0,96	1,46
	90	2,69	3,09	3,02	2,93 ± 0,21	1,04	1,52
	120	2,32	2,42	2,75	2,50 ± 0,23	1,17	1,78
	180	1,77	1,82	2,01	1,87 ± 0,13	1,34	2,38
	240	1,68	1,93	1,82	1,81 ± 0,13	1,03	2,46
	360	1,01	1,13	1,19	1,11 ± 0,09	1,63	4,01

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.15 - Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrothion em grãos de milho e em seus produtos processados agrupados por períodos

Dias após tratamento	Substrato	Média mg.kg^{-1}	Índice de concentração
0	grão	5,50	
	canjica	0,22	0,04
	farelo	4,45	0,81
15	grão	3,67	
	canjica	0,19	0,05
	farelo	2,85	0,78
30	grão	3,56	
	canjica	0,21	0,06
	farelo	2,93	0,82
60	grão	2,79	
	canjica	0,21	0,08
	farelo	3,04	1,09
90	grão	2,78	
	canjica	0,17	0,06
	farelo	2,93	1,05
120	grão	2,38	
	canjica	0,13	0,05
	farelo	2,50	1,05
180	grão	1,82	
	canjica	0,11	0,06
	farelo	1,87	1,03
240	grão	1,58	
	canjica	0,11	0,07
	farelo	1,81	1,15
360	grão	1,21	
	canjica	0,07	0,06
	farelo	1,11	0,92

Tabela 5.16 - Resíduos (mg.kg⁻¹) de esfenvalerato em grãos de milho e em seus produtos processados

(continua)

Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Grão	0	0,31	0,21	0,27	0,26 ± 0,05		
	15	0,27	0,23	0,24	0,25 ± 0,02	1,07	1,07
	30	0,22	0,24	0,23	0,23 ± 0,01	1,07	1,14
	60	0,29	0,27	0,23	0,26 ± 0,03	0,87	1,00
	90	0,23	0,26	0,34	0,28 ± 0,06	0,95	0,95
	120	0,26	0,22	0,23	0,24 ± 0,02	1,17	1,11
	180	0,24	0,22	0,23	0,23 ± 0,01	1,03	1,14
	240	0,24	0,21	0,20	0,22 ± 0,02	1,06	1,22
	360	0,24	0,21	0,17	0,21 ± 0,04	1,05	1,27
Canjica	0	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00		
	15	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	30	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	60	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	90	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	120	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	180	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	240	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00
	360	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	1,00	1,00

Tabela 5.16 - Resíduos (mg.kg^{-1}) de esfenvalerato em grãos de milho e em seus produtos processados

							(conclusão)
Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Farelo	0	0,11	0,18	0,17	0,15 ± 0,04		
	15	0,16	0,16	0,18	0,17 ± 0,01	0,92	0,92
	30	0,21	0,20	0,22	0,21 ± 0,01	0,79	0,73
	60	0,17	0,21	0,22	0,20 ± 0,03	1,05	0,77
	90	0,25	0,19	0,21	0,22 ± 0,03	0,92	0,71
	120	0,19	0,22	0,17	0,19 ± 0,03	1,12	0,79
	180	0,19	0,24	0,16	0,20 ± 0,04	0,98	0,78
	240	0,15	0,20	0,20	0,18 ± 0,03	1,07	0,84
	360	0,08	0,13	0,13	0,11 ± 0,03	1,62	1,35

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.17 - Resíduos (mg.kg⁻¹) de esfenvalerato em grãos de milho e em seus produtos processados agrupados por períodos

Dias após tratamento	Substrato	Média mg.kg ⁻¹	Índice de concentração
0	grão	0,26	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,15	0,58
15	grão	0,25	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,17	0,68
30	grão	0,23	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,21	0,91
60	grão	0,26	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,20	0,77
90	grão	0,28	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,22	0,79
120	grão	0,24	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,19	0,79
180	grão	0,23	
	canjica	0,01	0,04
	farelo	0,20	0,87
240	grão	0,22	
	canjica	0,01	0,05
	farelo	0,18	0,90
360	grão	0,21	
	canjica	0,01	0,05
	farelo	0,11	0,52

Nas figuras 5.10 a 5.15 são apresentados os valores observados e as retas ajustadas de cada inseticida nos grãos de milho e nos produtos processados. Note-se que os resíduos de esfenvalerato no milho canjicado foram baixos, sendo que todos os valores foram iguais a $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$, implicando que não existiu degradação do inseticida com o passar do tempo e assim, impossibilitando o cálculo da meia vida desse inseticida para aquele substrato.

Observa-se, de modo geral, com base no valor do coeficiente de determinação (R^2), que as retas de degradação apresentaram melhor ajuste para o inseticida fenitrothion do que para o esfenvalerato.

Na tabela 5.18 são apresentados o valor residual inicial, a estimativa do parâmetro β , o nível descritivo de probabilidade do teste F da análise de regressão e o tempo estimado da meia vida do inseticida. O valor do resíduo inicial foi calculado como sendo o exponencial de $\hat{\alpha}$.

Exceto para o inseticida esfenvalerato, no milho canjicado, houve efeito significativo ($P < 0,05$) de regressão linear em todos os casos, apesar da existência de alguns coeficientes de determinação muito baixos, principalmente com relação ao inseticida esfenvalerato. Vale salientar que foi realizado teste para detecção de desvio de regressão e não houve efeito significativo ($P > 0,05$) em todas as situações.

Verifica-se que o tempo de meia vida do inseticida esfenvalerato ultrapassou os 360 dias em todos os casos. Sendo assim, outros experimentos contemplando a avaliação do inseticida por tempo superior a 360 dias devem ser realizados, no intuito de confirmar os presentes resultados.

No caso do fenitrothion os tempos de meia vida variaram de 185 dias, para o grão, até 220 dias, para o milho canjicado.

Figura 5.10 – Valores médios dos resíduos de fenitrotion em grãos de milho após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.11 – Valores médios dos resíduos de fenitrotion em farelo de milho após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.12 – Valores médios dos resíduos de fenitrothion em milho canjicado após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.13 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato em grãos de milho após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.14 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato em farelo de milho após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.15 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato em milho canjicado após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Tabela 5.18 – Resíduo inicial de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de milho e em alguns de seus produtos processados, estimativas do parâmetro β da reta de degradação e da meia vida do princípio ativo com base nesse parâmetro

Substrato	Resíduo inicial (ppm)	$-\hat{\beta} \times 10^3$	Regressão linear (Pr>F)	Meia vida (dias)	Intervalo de confiança (95%) da meia vida
Fenitrothion					
Grão	4,010	3,00	<0,0001	185	162 - 216
Farelo	3,590	3,20	<0,0001	216	190 – 252
Canjica	0,215	3,14	<0,0001	220	190 - 261
Esfenvalerato					
Grão	0,257	0,62	0,0113	1110	667 – 3319
Farelo	0,197	0,93	0,0065	743	407 – 4269
Canjica	0,010	0,00	-	-	-

Os resultados obtidos das análises de grãos de trigo bem como de seus produtos processados, estão apresentados nas Tabelas 5.19 e 5.21. Nas amostras testemunha, não foi recuperado qualquer dos dois inseticidas, indicando que as matrizes estavam livres de contaminação por estes compostos.

De acordo com os dados obtidos, observa-se que a recuperação dos inseticidas aos zero dia foi de 6,24 e 0,35 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente, o que representa 62 e 70% da dosagem teórica do organofosforado e piretróide, respectivamente.

A degradação dos inseticidas foi dependente do substrato. Para o fenitrothion, o índice de degradação acumulado foi de 11,48, 9,59 e 4,10 para grão, farinha e farelo, respectivamente, isso indicando, que o fenitrothion é mais persistente no farelo do que no grão. Já para o esfenvalerato, o índice de degradação acumulado foi de 1,38, 1,60 e 3,51 para grão, farinha e farelo, respectivamente, isso indicando, que o esfenvalerato é mais persistente no grão do que no farelo. De forma inversa, Papadopoulou-Mourkidou; Tomazou (1991) encontraram maior persistência

do piretróide permetrina no farelo em relação ao grão. Por outro lado, ao final do experimento (360 dias após o tratamento dos grãos) os resíduos de fenitrothion representaram 9, 11 e 24% do resíduo inicial no grão, farinha e farelo, respectivamente; já os resíduos de esfenvalerato representaram 71, 61 e 28% do resíduo inicial nas mesmas matrizes. Esses resultados demonstram a maior estabilidade do esfenvalerato em relação ao fenitrothion.

Ambos inseticidas mostraram tendência de se concentrar nas partes mais externas e oleosas do grão, pericarpo e gérmen, e em menor escala no endosperma amiláceo. Para o fenitrothion, o índice de concentração no farelo variou entre 1,42 e 6,08 no período de avaliação, já a farinha teve redução do inseticida entre 28 e 58% nesse mesmo período (Tabela 5.20). Para o esfenvalerato, o índice de concentração no farelo variou entre 1,22 e 3,14; já na farinha houve redução entre 8 e 44%, com excesso da avaliação aos 60 dias após o tratamento, em que esse substrato apresentou resíduo do piretróide, 27% superior ao do grão (Tabela 5.22). A quantidade de resíduo variou de acordo com a natureza do substrato, sendo esta a ordem decrescente deles: farelo > grão > farinha. Resultados similares são encontrados na literatura internacional (VARDELL et al., 1973; KADOUM; LAHUE; ALNAJI, 1978; MENSAH; WATTERS; WEBSTER, 1979; BENGSTON et al., 1980; VISWESWARAIAH et al., 1983; JOIA; WEBSTER; LOSCHIAVO, 1985; PAPADOPOULOU-MORKIDOU; TOMAZOU, 1991; PUC CETI et al., 1993; WEBLEY, 1994; SKERRIT et al., 1996; TREVIZAN; BAPTISTA, 2000; SGARBIERO; TREVIZAN; BAPTISTA, 2003).

O grão de trigo está composto de endosperma (82%), gérmen (3%) e pericarpo (15%) (ROWLANDS, 1971). Desse modo, o inseticida concentra-se numa pequena porção do grão, isso explicando a presença de resíduos em grandes quantidades no farelo e em pequenas quantidades na farinha.

A taxa de penetração do inseticida afeta o seu destino metabólico e a persistência de seu resíduo, sendo que, os inseticidas que penetram o grão rapidamente, também serão rapidamente degradados. Por outro lado, os compostos hidrofílicos apresentam maior taxa de penetração do que os compostos lipofílicos, sendo que esses últimos penetram com maior facilidade em grãos que apresentam baixo teor de umidade (ROWLANDS, 1967).

Com relação ao esfenvalerato, falta informação sobre resíduos desse inseticida em grãos armazenados, existindo apenas alguns trabalhos com seu predecessor fenvalerato (NOBLE;

HAMILTON; OSBORNE, 1982; BENGSTON et al., 1983; JOIA; WEBSTER; LOSCHIAVO, 1985).

O resíduo de fenitrothion encontrado no grão de trigo, no período de carência de 120 dias, foi 3 vezes superior ao LMR estabelecido pela legislação brasileira (1 mg.kg^{-1}), mesmo tendo obtido tratamento dos grãos, com 62% da dosagem recomendada pelo fabricante (10 mg.kg^{-1}).

A resolução ministerial que regulamentava o uso do fenitrothion foi modificada recentemente (BRASIL, 2004). Sendo alterado o LMR e o intervalo de segurança na cultura do trigo armazenado, os quais passaram de 10 mg.kg^{-1} e 14 dias para 1 mg.kg^{-1} e 120 dias, respectivamente. Mudanças na legislação sobre resíduos de pesticidas têm tornado as leis cada vez mais severas, pois a presença de resíduos nos alimentos aparentemente representam risco para a saúde do consumidor, existindo, entretanto, pouca evidência científica sobre esse aspecto (SOUTH, 1993 apud ARTHUR, 1996). Por outro lado, a legislação sobre resíduos de pesticidas em alimentos as vezes tem-se tornado uma ferramenta para o estabelecimento de barreiras comerciais de tipo não tarifárias (BAPTISTA¹, informação verbal).

¹ BAPTISTA, G.C. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

Tabela 5.19 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrotrion em grãos de trigo e em seus produtos processados

(continua)

Substrato	DAT	Repetições			Média $m \pm dp$	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Grão	0	6,32	6,27	6,12	$6,24 \pm 0,10$		
	15	4,04	3,59	4,03	$3,89 \pm 0,26$	1,60	1,60
	30	3,98	4,38	3,88	$4,08 \pm 0,26$	0,95	1,53
	60	3,61	3,64	3,70	$3,65 \pm 0,05$	1,12	1,71
	90	3,30	3,46	3,27	$3,34 \pm 0,10$	1,09	1,87
	120	3,02	3,34	3,21	$3,19 \pm 0,16$	1,05	1,96
	180	0,86	0,90	0,87	$0,88 \pm 0,02$	3,64	7,11
	240	0,77	0,78	0,73	$0,76 \pm 0,03$	1,15	8,21
	360	0,53	0,56	0,54	$0,54 \pm 0,02$	1,40	11,48
	0	2,29	2,95	2,72	$2,65 \pm 0,34$		
Farinha	15	2,11	2,83	3,01	$2,65 \pm 0,48$	1,00	1,00
	30	1,58	1,94	2,14	$1,89 \pm 0,28$	1,40	1,41
	60	1,74	2,10	2,40	$2,08 \pm 0,33$	0,91	1,28
	90	1,37	1,56	1,48	$1,47 \pm 0,10$	1,41	1,80
	120	1,30	1,40	1,42	$1,37 \pm 0,06$	1,07	1,93
	180	0,58	0,66	0,66	$0,63 \pm 0,05$	2,17	4,19
	240	0,51	0,56	0,56	$0,54 \pm 0,03$	1,17	4,88
	360	0,25	0,29	0,29	$0,28 \pm 0,02$	1,96	9,59

Tabela 5.19 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrothion em grãos de trigo e em seus produtos processados

							(conclusão)
Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Farelo	0	14,57	12,47	9,99	12,34 ± 2,29		
	15	7,16	7,62	9,00	7,93 ± 0,96	1,56	1,56
	30	7,28	6,89	6,60	6,92 ± 0,34	1,14	1,78
	60	7,21	6,19	6,41	6,60 ± 0,54	1,05	1,87
	90	6,35	5,76	6,93	6,35 ± 0,59	1,04	1,94
	120	4,91	4,35	4,29	4,52 ± 0,34	1,41	2,73
	180	3,84	4,73	5,24	4,60 ± 0,71	0,98	2,68
	240	4,37	4,95	4,53	4,62 ± 0,30	1,00	2,67
	360	2,62	3,08	3,33	3,01 ± 0,36	1,53	4,10

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.20 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de fenitrothion em grãos de trigo e em seus produtos processados agrupados por períodos

Dias após tratamento	Substrato	Média mg.kg^{-1}	Índice de concentração
0	grão	6,24	
	farinha	2,65	0,42
	farelo	12,34	1,98
15	grão	3,89	
	farinha	2,65	0,68
	farelo	7,93	2,04
30	grão	4,08	
	farinha	1,89	0,46
	farelo	6,92	1,70
60	grão	3,65	
	farinha	2,08	0,57
	farelo	6,60	1,81
90	grão	3,34	
	farinha	1,47	0,44
	farelo	6,35	1,90
120	grão	3,19	
	farinha	1,37	0,43
	farelo	4,52	1,42
180	grão	0,88	
	farinha	0,63	0,72
	farelo	4,60	5,23
240	grão	0,76	
	farinha	0,54	0,71
	farelo	4,62	6,08
360	grão	0,54	
	farinha	0,28	0,52
	farelo	3,01	5,57

Tabela 5.21 – Resíduos (mg.kg⁻¹) de esfenvalerato em grãos de trigo e em seus produtos processados

(continua)

Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Grão	0	0,32	0,40	0,33	0,35 ± 0,04		
	15	0,33	0,32	0,29	0,31 ± 0,02	1,12	1,12
	30	0,38	0,36	0,37	0,37 ± 0,01	0,85	0,95
	60	0,24	0,28	0,27	0,26 ± 0,02	1,41	1,33
	90	0,23	0,25	0,31	0,26 ± 0,04	1,00	1,33
	120	0,25	0,32	0,28	0,28 ± 0,04	0,93	1,24
	180	0,22	0,23	0,24	0,23 ± 0,01	1,23	1,52
	240	0,25	0,27	0,24	0,25 ± 0,02	0,91	1,38
	360	0,24	0,27	0,25	0,25 ± 0,02	1,00	1,38
Farinha	0	0,21	0,26	0,22	0,23 ± 0,03		
	15	0,18	0,24	0,28	0,23 ± 0,05	0,99	0,99
	30	0,18	0,21	0,24	0,21 ± 0,03	1,11	1,10
	60	0,21	0,44	0,33	0,33 ± 0,12	0,64	0,70
	90	0,24	0,26	0,22	0,24 ± 0,02	1,36	0,96
	120	0,24	0,26	0,24	0,25 ± 0,01	0,97	0,93
	180	0,18	0,20	0,19	0,19 ± 0,01	1,30	1,21
	240	0,17	0,21	0,19	0,19 ± 0,02	1,00	1,21
	360	0,12	0,15	0,16	0,14 ± 0,02	1,33	1,60

Tabela 5.21 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de esfenvalerato em grãos de trigo e em seus produtos processados

							(conclusão)
Substrato	DAT	Repetições			Média m ± dp	Índice de degradação	Ind. de degr. acumulado
		I	II	III			
Farelo	0	1,24	1,09	0,97	1,10 ± 0,14		
	15	0,42	0,47	0,48	0,46 ± 0,03	2,41	2,41
	30	0,45	0,46	0,45	0,45 ± 0,01	1,01	2,43
	60	0,38	0,34	0,36	0,36 ± 0,02	1,26	3,06
	90	0,43	0,38	0,46	0,42 ± 0,04	0,85	2,60
	120	0,39	0,37	0,38	0,38 ± 0,01	1,11	2,89
	180	0,30	0,40	0,40	0,37 ± 0,06	1,04	3,00
	240	0,38	0,38	0,38	0,38 ± 0,00	0,96	2,89
	360	0,33	0,28	0,33	0,31 ± 0,03	1,21	3,51

DAT: Dias após o tratamento.

Tabela 5.22 – Resíduos (mg.kg^{-1}) de esfenvalerato em grãos de trigo e em seus produtos processados agrupados por períodos

Dias após tratamento	Substrato	Média mg.kg^{-1}	Índice de concentração
0	grão	0,35	
	farinha	0,23	0,66
	farelo	1,10	3,14
15	grão	0,31	
	farinha	0,23	0,74
	farelo	0,46	1,48
30	grão	0,37	
	farinha	0,21	0,57
	farelo	0,45	1,22
60	grão	0,26	
	farinha	0,33	1,27
	farelo	0,36	1,38
90	grão	0,26	
	farinha	0,24	0,92
	farelo	0,42	1,62
120	grão	0,28	
	farinha	0,25	0,89
	farelo	0,38	1,36
180	grão	0,23	
	farinha	0,19	0,83
	farelo	0,37	1,61
240	grão	0,25	
	farinha	0,19	0,76
	farelo	0,38	1,52
360	grão	0,25	
	farinha	0,14	0,56
	farelo	0,31	1,24

Nas figuras 5.16 a 5.21 são apresentados os valores observados e as retas ajustadas de cada inseticida nos grãos de trigo e nos produtos processados. Observa-se que novamente o ajuste das retas foi melhor para o fenitrothion do que para o esfenvalerato, considerando o coeficiente de determinação (R^2).

Na tabela 5.23 são apresentados o valor residual inicial, a estimativa do parâmetro β , o nível descritivo de probabilidade do teste F da análise de regressão e o tempo estimado da meia vida do inseticida. O valor do resíduo inicial foi calculado como sendo o exponencial de $\hat{\alpha}$.

Houve efeito significativo ($P < 0,05$) de regressão linear em todos os casos, apesar da existência de alguns coeficientes de determinação muito baixos, principalmente com relação ao inseticida esfenvalerato. Vale salientar que foi realizado teste para detecção de desvio de regressão e não houve efeito significativo ($P > 0,05$) em todas as situações.

Verifica-se que o tempo de meia vida do inseticida esfenvalerato ultrapassou os 360 dias em todos os casos. Sendo assim, outros experimentos contemplando a avaliação do inseticida por tempo superior a 360 dias devem ser realizados, no intuito de confirmar os presentes resultados.

No caso do fenitrothion os tempos de meia vida variaram de 98 dias, para o grão, até 226 dias, para o farelo, confirmando a maior persistência desse inseticida no farelo.

Figura 5.16 – Valores médios dos resíduos de fenitrothion em grãos de trigo após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.17 – Valores médios dos resíduos de fenitrothion em farelo de trigo após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.18 – Valores médios dos resíduos de fenitrothion em farinha de trigo após a transformação logaritmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.19 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato em grãos de trigo após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.20 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato em farelo de trigo após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Figura 5.21 – Valores médios dos resíduos de esfenvalerato em farinha de trigo após a transformação logarítmica e reta ajustada em função do tempo após o tratamento dos grãos

Tabela 5.23 – Resíduo inicial de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de trigo e em alguns de seus produtos processados, estimativas do parâmetro β da reta de degradação e da meia vida do princípio ativo com base nesse parâmetro

Substrato	Resíduo inicial (ppm)	$-\hat{\beta} \times 10^3$	Regressão linear (Pr>F)	Meia vida (dias)	Intervalo de confiança (95%) da meia vida
Fenitrothion					
Grão	5,272	7,05	<0,0001	98	87 – 113
Farelo	8,478	3,06	<0,0001	226	186 – 288
Farinha	2,650	6,52	<0,0001	106	98 – 116
Esfenvalerato					
Grão	0,316	0,92	<0,0001	747	499 – 1482
Farelo	0,547	1,87	<0,0001	369	242 – 774
Farinha	0,256	1,40	0,0002	494	334 - 953

5.3 Conclusões

- Os resíduos de esfenvalerato são mais persistentes do que os resíduos de fenitrothion em grãos de milho e trigo sob condições de armazenamento.
- Os resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em grãos de trigo concentram-se preferencialmente no farelo e em menores quantidades na farinha.
- Os resíduos de fenitrothion e esfenvalerato em milho canjicado apresentam grande redução em relação aos de seus grãos.
- A taxa de degradação do esfenvalerato é independente do tipo de grão.
- A aplicação isolada ou em mistura do esfenvalerato não afeta o comportamento dos resíduos nos grãos.
- O resíduo de fenitrothion no período de carência de 120 dias é superior ao Limite Máximo de Resíduo (LMR), permitido pela legislação brasileira.

- Os LMRs e períodos de carência de fenitrothion e esfenvalerato em grãos armazenados são inadequados.

Referências

ACDA, M.A.; SAYABOC, B.C.; GIBE, A.G.; GRAGASIN, C.B. Trials of grain protectants on stored maize under Philippine conditions. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 729-733.

AFRIDI, I.A.K.; PARVEEN, Z.; MASUD, S.Z. Stability of organophosphate and pyrethroid pesticide on wheat in storage. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 37, p. 199-204, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>>. Acesso em: 24 ago. 2006.

AMBRUS, A. Reliability of measurements of pesticide residues in food. **Accreditation and Quality Assurance**, New York, v. 9, p. 288-304, 2004.

AMBRUS, A. Variability of pesticide residues in crop units. **Pest Management Science**, London, v. 62, p. 693-714, 2006.

ARTHUR, F.H. Efficacy of chlorpyrifos-methyl for control of maize weevils (Coleoptera: Curculionidae) and red flour beetles (Tenebrionidae) in mixtures of treated and untreated corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 85, p. 554-560, 1992.

ARTHUR, F.H. Grains protectants: Current status and prospects for the future. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 32, p. 293-302, 1996.

ARTHUR, F.H.; THRONE, J.E. Pirimiphos-methyl degradation and insect population growth in aerated and unaerated corn stored in southeast Georgia: Small bin tests. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 87, p. 810-816, 1994.

ARTHUR, F.H.; THRONE, J.E.; SIMONAITIS, R.A. Chlorpyrifos-methyl degradation and biological efficacy toward maize weevils (Coleoptera: Curculionidae) on corn stored at four temperatures and three moisture contents. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 84, p. 1926-1932, 1991.

BARBOSA, L.C.A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2004. 215 p.

BATEMAN, R. The use of narrow-angle cone nozzles to spray cocoa pods and other slender biological targets. **Crop Protection**, Guildford, v. 23, p. 989-999, 2004.

BENGSTON, M.; CONNELL, M.; DAVIES, R.A.H.; DESMARCHELIER, J.M.; PHILLIPS, M.P.; SNELSON, J.T.; STICKA, R. Fenitrothion plus (1R) phenothrin and pirimiphos-methyl plus carbaryl, as grain protectant combinations for wheat. **Pesticide Science**, London, v. 11, p. 471-482, 1980.

BENGSTON, M.; DAVIES, R.A.H.; DESMARCHELIER, J.M.; HENNING, R.; MURRAY, W.; SIMPSON, B.W.; SNELSON, J.T.; STICKA, R.; WALLBANK, B.E. Organophosphorothioates and synergised synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, London, v. 14, p. 373-384, 1983.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Departamento Nacional de Produção Vegetal. Divisão de Sementes e Mudanças. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 363p.

BRASIL. Resolução RE nº 347, de 22 de novembro de 2004. Dispõe sobre as mudanças de emprego, limite máximo de resíduos e período de carência do fenitrothion. **Diário Oficial**, Brasília, 03 nov. 2004. Seção 7, p. 48.

COLLINS, D.A.; COOK, D.A. Periods of protection provided by different formulations of pirimiphos-methyl and etrimfos, when admixed with wheat, against four susceptible storage beetle pests. **Crop Protection**, Guildford, v. 17, p. 521-528, 1998.

DAUM, D.R.; REED, T.F. Sprayer nozzles. Disponível em: <<http://pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/gen-peapp-spray-nozz.html>>. Acesso em: 09 out. 2006.

DESMARCHELIER, J.M. Loss of fenitrothion on grains in storage. **Pesticide Science**, London, v. 9, p. 33-38, 1978.

DESMARCHELIER, J.; BENGSTON, M.; DAVIES, R.; ELDER, B.; HART, R.; HENNING, R.; MURRAY, W.; RIDLEY, E.; RIPP, E.; SIERAKOWSKI, C.; STICKA, R.; SNELSON, J.; WALLBANK, B.; WILSON, A. Assessment of the grain protectants chlorpyrifos-methyl plus carbaryl under practical conditions in Australia. **Pesticide Science**, London, v. 20, p. 271-288, 1987.

DUKES, J.; ZHONG, H.; GREER, M.; HESTER, P.; HOGAN, D.; BARBER, J.A. A comparison of two ultra-low volume spray nozzle systems by using a multiple swath scenario for the aerial application of fenthion against adult mosquitoes. **Journal of the American Mosquito Control Association**, Fresno, v.20, p. 36-44, 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em:
<<http://www.epa.gov/oppsrrd1/op/fenitrothion/fensumm.htm>>. Acesso em: 25 ago. 2006.

FAO. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp>. Acesso em: 25 ago. 2006.

FRANKLIN, H.M.O.H.; PEIXOTO, T.M.A.G.; SANTOS, J.P.; MICHELINI, C.L.G.; NELSON, D.L. Persistência de deltametrina em grãos de milho armazenado, no estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 18, p. 39-42, 1993.

GRAGASIN, Ma.; CRISTINA, B.; ACDA, M.A.; GIBE, A.G.; SAYABOC, P.D. Residues of grain protectants on paddy. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 782-784.

HOLLAND, P.T.; HAMILTON, D.; OHLIN, B.; SKIDMORE, M.W. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 66, p. 335-356, 1994.

JERMANNAUD, A.; POCHON, J.M. The fate of residues of deltamethrin in treated wheat during its transformation into food products. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 798-803.

JOIA, B.S.; WEBSTER, G.R.B.; LOSCHIAVO, S.R. Cypermethrin and fenvalerate residues in stored wheat and milled fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 33, p. 618-622, 1985.

KADOUM, A.M.; LAHUE, D.N.; ALNAJI, L. Efficacy and fate of pirimiphos-methyl residue applied at two dosage rates to wheat for milling. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 71, p. 50-52, 1978.

KAWAR, N.S.; BATISTA, G.C.; GUNTHER, F.A. Pesticide stability in cold-stored plant parts, soils, and dairy products, and in cold-stored extractives solutions. **Residue Reviews**, New York, v. 48, p. 45-77, 1973.

KOO, Y.M. **Development of a wide-flow-range nozzle for agricultural chemical application**. 1990. 173 p. Thesis (PhD.) – Kansas State University, Manhattan, 1990.

MENSAH, G.W.K.; WATTERS, F.L.; WEBSTER, R.B. Insecticide residues in milled fractions of dry or tough wheat treated with malathion, bromophos, iodofenphos, and pirimiphos-methyl. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 72, p. 728-731, 1979.

MIKE, L.H.; FUSTAINO, M.L.S.; PAULO, A.D. Tecnologia de aplicação de inseticidas preventivos nos grãos. In: LORINI, D.; MIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002. cap. 7.6, p. 27-53.

MINETT, W.; WILLIAMS, P. Assesment of non-uniform malathion distribution for insect control in a commercial wheat silo. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 12, p. 27-33, 1976.

MORTON, R.; BRAYAN, J.G.; DESMARCHELIER, J.M.; DILLI, S.; HADDAD, P.R.; SHARP, G.J. Statistical analysis of decay of organophosphorus and pyrethroid insecticides and carbaryl on paddy rice, maize, sunflowers and field peas. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 37, p. 277-285, 2001.

NOBLE, R.M.; HAMILTON, D.J. Stability of cypermethrin and cyfluthrin on wheat in storage. **Pesticide Science**, London, v. 16, p. 179-185, 1985.

NOBLE, R.M.; HAMILTON, D.J.; OSBORNE, W.J. Stability of pyrethroids on wheat in storage. **Pesticide Science**, London, v. 13, p. 246-252, 1982.

OHLIN, B. A capillary gas chromatography multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and cereal products. In: NATIONAL FOOD ADMINISTRATION. **Pesticide analytical methods in Sweden**: rapport 17/98.. Uppsala, 1998. pt. 1, p. 75-86.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; TOMAZOU, T. Persistence and activity of permethrin in stored wheat and its residues in wheat milling fractions. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 27, p. 249-254, 1991.

PUC CETI, G.; LUCA D', A.E.; COMI, R.; FORTINI, P.; MEATTA, M.; LEONI, V. Health aspects of using pirimiphos-methyl as a preservative for stored grain and presence of organophosphorus pesticide residues in cereal products. **Igiene Moderna**, Firenze, v. 99, p. 227-240, 1993.

RAMOS, H.H.; PIO, L.C. Tecnologia de aplicação de produtos fitossanitários. In: ZAMBOLIM, L.; CONCEIÇÃO, M.Z.; SANTIAGO, T. **O que engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos fitossanitários**. Viçosa: ANDEF, 2003. cap. 5, p. 133-201.

REDLINGER, L.M.; ZETTLER, L.; DAVIS, R.; SIMONAITIS, R.A. Evaluation of pirimiphos-methyl as a protectant for export grain. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 81, p. 718-721, 1988.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. **Residue Reviews**, New York, v. 17, p. 105-177, 1967.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. II. 1966-1969. **Residue Reviews**, New York, v. 34, p. 91-161, 1971.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J.; JONES, A.L. Comparative effect of grain moisture on the biological activity of protectants on stored corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 81, p. 949-954, 1988.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT User's guide 8.0**. Cary, 1999. 1 CD - ROM.

SEIBER, J.N. **Extraction, cleanup, and fractionation methods**. In: WINEFORDNER, J.D. (Ed.). **Pesticide residues in foods: methods, techniques, and regulations**. New York: John Wiley, 1999. v. 151, p. 17-61.

SGARBIERO, E. **Resíduos de pirimifós-metil em grãos de trigo, milho e milho pipoca, em alguns de seus produtos processados e ação residual desse inseticida sobre *Sitophilus* spp. (Coleoptera, Curculionidae)**. 2002. 54p. Dissertação (Mestrado em Entomologia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SGARBIERO, E.; TREVIZAN, L.R.P.; BAPTISTA, G.C. Pirimiphos-methyl residues in corn and popcorn grains and some of their processed products and the insecticide action on the control of *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, Londrina, v. 32, p. 707-711, 2003.

SINGH, S.; CHAWLA, R.P. Comparative persistence of residues of pirimiphos-methyl on stored wheat, maize and paddy. **Bulletin of Grain Technology**, New Delhi, v. 18, p. 181-187, 1980.

SKERRITT, J.H.; GRUIHOT, S.L.; HILL, A.S.; DESMARCHELIER, J.; GORE, P.J. Analysis of organophosphate, pyrethroid, and methoprene residues in wheat end products and milling fractions by immunoassay. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 73, p. 605-612, 1996.

SUMNER, P.E. **Sprayer nozzle selection**. Disponível em: <<http://pubs.caes.uga.edu/caespubs/pubs/PDF/b1158.pdf>>. Acesso em: 09 out. 2006.

TOMLIN, C. **The pesticide manual**. 10th ed. Cambridge: The Bath Press, 1995. 1341 p.

TREVIZAN, L.R.P.; BAPTISTA, G.C. Resíduos de deltametrina em grãos de trigo e em seus produtos processados, determinados por cromatografia gasosa. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, p. 199-203, 2000.

VARDELL, H.H.; GILLENWATER, H.B.; WHITTEN, M.E.; CAGLE, A.; EASON, G.; CAIL, R.S. Dichlorvos degradation on stored wheat and resulting milling fractions. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 66, p. 761-763, 1973.

VISWESWARAIAH, K.; ARCNIEGA, C.G.; RAJU, G.S.; MAJUMDER, S.K. Fate of fenitrothion and methyl parathion residues during the process of wheat to various food products. **Bulletin of Grain Technology**, New Delhi, v. 21, p. 134-140, 1983.

WEBLEY, D.J. Grain protectants and pesticide residues. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 6., 1994, Camberra. **Proceedings ...** Wallingford: CAB International, 1994. p. 857-862.

WHITE, N.D.G.; SINHA, R.N. Effect of chlorpyrifos-methyl on oat ecosystems in farm granaries. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 83, p. 1128-1134, 1990.

6 EFEITO INSETICIDA E AÇÃO RESIDUAL DE FENITROTION E ESFENVALERATO EM *Sitophilus oryzae* (L., 1763) E *Sitophilus zeamais* MOTSCH.,1855 (COLEOPTERA: CURCULIONIDAE) EM MILHO E TRIGO ARMAZENADOS

Resumo

Efeito inseticida e ação residual de fenitrothion e esfenvalerato em *Sitophilus oryzae* (L., 1763) e *Sitophilus zeamais* Motsch.,1855 (Coleoptera: Curculionidae) em milho e trigo armazenados

Os objetivos do presente trabalho foram estudar o efeito inseticida e a ação residual do organofosforado fenitrothion, do piretróide esfenvalerato e da mistura de ambos em *Sitophilus oryzae* (L.) e *Sitophilus zeamais* Motsch (Coleoptera: Curculionidae) em milho e trigo armazenado, avaliar o número de progênie (F1) e a atividade de vôo de ambas espécies. Para o tratamento dos grãos foi utilizado o bico hidráulico de jato duplo, modelo, TJ-60 8002EVS. O sistema de aplicação foi calibrado de modo a se obter tratamento dos grãos na concentração teórica de 10 e/ou 0,5 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente. Os experimentos de eficácia foram instalados aos 15 dias, 30 dias e, a partir desta em intervalos mensais até 12 meses após o tratamento dos grãos, ou até que não houvesse mais mortalidade nas parcelas. Após a avaliação da mortalidade foram eliminados todos os indivíduos, tanto os mortos quanto os vivos e os grãos foram mantidos por 60 dias a fim de se avaliar o número de progênie emergida. Para estimar a CL₅₀ os insetos foram expostos a resíduos secos dos inseticidas sobre a superfície interna de tubos de vidro. A atividade de vôo foi avaliada durante 30 minutos, considerado-se como tal o fato do inseto se locomover no ar, sem importar a distância percorrida. A comparação das curvas de mortalidade das espécies de praga dentro de cada combinação de tipo de grão com inseticida mostrou diferenças significativas ($P < 0,0001$). De forma geral, a mortalidade de *S. oryzae* decresceu mais rapidamente do que a mortalidade de *S. zeamais* dentro das combinações de inseticida com tipo de grão. O esfenvalerato foi ineficiente em todas as combinações de inseticida com tipo de grão, sendo que em todos os casos a curva de mortalidade relacionada a esse inseticida foi significativamente ($P < 0,0001$) diferente à dos outros inseticidas. Houve maior mortalidade de ambas espécies sobre grãos de trigo tratados com fenitrothion e a mistura fenitrothion + esfenvalerato. As CL₅₀s estimadas concordaram parcialmente com os resultados obtidos nos testes de eficácia. Os inseticidas fenitrothion e fenitrothion + esfenvalerato apresentaram os melhores resultados no controle da progênie, sendo que as curvas dos dois inseticidas não foram significativamente diferentes no controle da progênie de *S. oryzae* em ambos os tipos de grão. Nos demais casos, sempre houve diferenças significativas ($P < 0,05$) entre as curvas. Na ausência de inseticidas *S. oryzae* apresentou progênie mais numerosa no trigo em relação àquela no milho; já *S. zeamais* apresentou número similar de progênie nos dois tipos de grãos. Na avaliação dos demais inseticidas, as curvas ajustadas foram sempre significativamente diferentes ($P < 0,05$) em relação às pragas e aos tipos de grão. A curva de *S. oryzae*, infestando o trigo, apresentou-se com os valores mais elevados em grande parte das avaliações dos inseticidas. Os insetos criados no milho apresentaram maior atividade de vôo do

que aqueles criados no trigo; outrossim, a espécie *S. zeamais* apresentou maior atividade de vôo quando comparada à espécie *S. oryzae*.

Palavras-chave: Controle químico; Tolerância; Susceptibilidade; CL_{50} ; Progenie; Atividade de vôo

Abstract

Insecticidal effect and residual action of fenitrothion and esfenvalerate on *Sitophilus oryzae* (L., 1763) and *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae) in stored corn and wheat

The objectives of this work were to study the insecticidal effect and residual action of the organophosphorus insecticide fenitrothion, the pyrethroid esfenvalerate, and the mixture of both on *Sitophilus oryzae* (L.) and *Sitophilus zeamais* Motsch (Coleoptera: Curculionidae) in stored corn and wheat, to evaluate the number of offspring (F1) and the flight activity of both species. Grain treatment was accomplished by using a twin jet, model TJ-60 8002EVS hydraulic nozzle. The application system was calibrated to provide grain treatment at theoretical concentrations of 10 and/or 0.5 mg kg⁻¹ fenitrothion and esfenvalerate, respectively. The effectiveness experiments were installed at 15 days, 30 days and at monthly intervals thereafter for 12 months after treating the grains, or until mortality ceased in the plots. After the mortality evaluation, all individuals, either dead or alive, were eliminated and the grains were kept for 60 days in order to evaluate the number of emerged offspring. LC_{50} was estimated by exposing the insects to dry residues of the insecticides on the internal surface of glass tubes. Flight activity was evaluated for 30 min. Flight was defined as insect movement in the air, regardless of distance traveled. A comparison between mortality curves for the pest species within each combination of grain type and insecticide showed significant differences ($P < 0.0001$). In general, *S. oryzae* mortality decreased more rapidly than *S. zeamais* mortality within the insecticide and grain type combinations. Esfenvalerate was ineffective in all insecticide $\times$ grain type combinations. In all cases, the mortality curve generated by this insecticide was significantly ($P < 0.0001$) different from those produced by the other insecticides. There was greater mortality of both species on wheat grain treated with fenitrothion or the fenitrothion + esfenvalerate mixture. The estimated LC_{50} values agreed in part with the results obtained in the effectiveness tests. The insecticides fenitrothion and fenitrothion + esfenvalerate showed the best offspring control results. The curves of both insecticides were not significantly different for *S. oryzae* offspring control in both types of grain. In all other cases there were significant differences ($P < 0.05$) between the curves. In the absence of insecticides, *S. oryzae* showed a higher number of offspring on wheat in relation to corn; *S. zeamais*, however, showed a similar number of offspring in both types of grain. In the evaluation of the other insecticides, the fitted lines were always significantly different ($P < 0.05$) in relation to the pests and grain types. The curve for *S. oryzae* infesting wheat showed higher values for the most part of the insecticidal evaluations. Insects reared on corn showed greater flight activity than those reared on wheat. Likewise, the species *S. zeamais* showed greater flight activity when compared with the species *S. oryzae*.

Keywords: Chemical control; Tolerance; Susceptibility; LC_{50} ; Offspring; Flight activity

6.1 Introdução

Os produtos armazenados são atacados por pragas que causam perdas quantitativas (MATIOLI, 1981; MARTINS et al, 1984; NYAMBO, 1993; ALLEONI; BAPTISTA, 2002; ALMEIDA FILHO; FONTES; ARTHUR, 2002) e qualitativas (MATIOLI; ALMEIDA, 1979a; MATIOLI; ALMEIDA, 1979b; MATIOLI; ALMEIDA, 1979c; FARONI, 1992; HAGSTRUM; REED; KENKEL, 1999) que segundo dados estimados pela FAO e pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento brasileiro chegam ao 10% da produção de grãos no Brasil (BESKOW; DECKERS, 2002).

Devido a seu elevado potencial biótico e infestação cruzada, *Sitophilus oryzae* e *Sitophilus zeamais* são consideradas as pragas mais destrutivas que atacam os grãos de milho e trigo armazenados no Brasil (GALLO et al, 2002). Embora, as duas espécies possam se desenvolver em ambos os tipos de grãos, *S. oryzae* apresenta marcada preferência por trigo e *S. zeamais* por milho (ROSSETTO, 1969; ATHIÉ; PAULA, 2002). Quando ambas espécies infestam a mesma massa de grãos a competição entre elas resulta na eliminação de *S. oryzae* em milho e *S. zeamais* em trigo (BIRCH, 1954 apud COOMBS; PORTER, 1986).

As duas espécies são capazes de voar, particularmente *S. zeamais* cuja infestação em campo, no período de pré-colheita, é evento importante na infestação que ocorre nos armazéns (POWELL; FLOYD, 1960; KIRK, 1965; HODGES et al, 1998; LIKHAYO; HODGES, 2000). Já no caso de *S. oryzae* a infestação de campo tem sido raramente observada (CHAMP; CRIBB, 1965). Nesse aspecto, foi constatado aumento da população de *S. zeamais* três dias depois da abertura da bainha do milho (TAYLOR, 1971). Entre os fatores que afetam a infestação dos campos de milho por *S. zeamais*, a proximidade e intensidade da fonte de infestação (usualmente cereais infestados no armazém) e o grau de cobertura da espiga pela bainha na variedade cultivada parecem ser as mais importantes (EDEN, 1952; FLOYD; OLIVER; POWELL, 1959; GILES; ASHMAN, 1971). A maior atividade de vôo de *S. zeamais* ocorre entre 15 e 17 horas, sendo a mesma, influenciada pelas condições ambientais, principalmente a temperatura (GILES, 1969; WILLIAMS; FLOYD, 1970). Devido a essas características comportamentais, os casos de resistência a inseticidas em populações de *S. oryzae* tem acontecido antes que em *S. zeamais*, pois o grande fluxo gênico desta última espécie estaria favorecendo a diluição da resistência (CHAMP; CRIBB, 1965). Embora, diversos trabalhos tenham demonstrado a elevada eficiência

dos organofosforados no controle de *Sitophilus spp.* (HINDMARSH; MACDONALD, 1980; MARANHÃO; OLIVEIRA, 1987; COLLINS et al., 1993; PEREIRA et al., 1997; PINTO et al., 1997; SMIDERLE; CICERO, 1998; SGARBIERO; TREVIZAN; BAPTISTA, 2003) a resistência de populações brasileiras de *S. oryzae* a essa classe de inseticidas também têm sido demonstrado (PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1993). Situação oposta à observada em *S. zeamais* onde, apenas leve resistência ao clorpirifós metil tem sido reportada recentemente (RIBEIRO et al., 2003; FRAGOSO; GUEDES; REZENDE, 2003). O aumento dos custos de desenvolvimento e registro de inseticidas tem causado diminuição do número dessas substâncias (organofosforados, carbamatos e piretróides) disponíveis para o tratamento de grãos armazenados; conseqüentemente, o problema da resistência tem-se agravado (ARTHUR, 1996). Por outro lado, a influência do tipo de grão na eficiência dos inseticidas também tem sido demonstrada (WEAVING, 1975; THAUNG; COLLINS, 1986; SAMSON; PARKER, 1989a; ATHANASSIOU et al., 2003; ARTHUR; YUE; WILDE, 2004; KAVALLIERATOS et al., 2005).

Nos estudos toxicológicos, a avaliação do crescimento populacional fornece informação mais precisa sobre o impacto de inseticidas em organismos alvo e não alvos do que a simples estimativas da dose/concentração letal cinquenta (DL_{50} , CL_{50}) (STARK; BANKS, 2003). Nesse sentido, vários trabalhos têm mostrado a importância de se avaliar a produção de progênie em experimentos de proteção de grãos com inseticidas residuais (EVANS, 1985; DAGLISH; EELKEMA; HARRISON, 1996; ARTHUR, 1999; DAGLISH; WALLBANK, 2005; ATHANASSIOU, 2006).

No Brasil, os inseticidas preventivos atualmente registrados para o tratamento de grãos de milho e/ou trigo armazenados são os organofosforados fenitrothion, malation e pirimifós-metil, e os piretróides bifentrina, deltametrina, esfenvalerato e permetrina (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006). Esses inseticidas apresentam intervalos de seguranças (IS) entre 15 e 60 dias, com exceção do fenitrothion cujo I.S. é de 120 dias. As características de uso do fenitrothion, como estar restringido apenas para uma espécie de grão (trigo) e seu longo intervalo de segurança, fazem com que seja um inseticida atualmente pouco utilizado nas unidades armazenadoras; nestas condições, a tendência dessa substância é para cair em desuso, perdendo-se assim, mais um inseticida dos poucos registrados para o tratamento de grãos armazenados, dificultando mais ainda o manejo da resistência de pragas a inseticidas. O esfenvalerato é um

inseticida relativamente novo, o qual possui propriedades físico-químicas parecidas ao fenvalerato, mas apresenta elevada eficiência no controle de insetos devido a que possui mais de 80% de isômeros com atividade inseticida em oposição aos 22% do fenvalerato (ADELSBACH; TJEERDEMA, 2003).

Como exposto, são vários os fatores a serem considerados no controle de pragas em produtos armazenados. Assim sendo, os objetivos do presente trabalho foram estudar o efeito inseticida e residual do fenitrothion e do esfenvalerato utilizados isoladamente e em mistura contra *S. oryzae* e *S. zeamais*, avaliar a influência do tipo de grão na eficiência dos inseticidas, o número de progênie (F1) e a atividade de vôo de ambas espécies de praga.

6.2 Desenvolvimento

6.2.1 Material e Métodos

6.2.1.1 Insetos

S. oryzae e *S. zeamais* foram procedentes dos laboratórios de criação de insetos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo – CENA/USP, Piracicaba, SP e do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo – CNPMS/EMBRAPA, Sete Lagoas, MG, respectivamente. Tanto a população de *S. oryzae* como a de *S. zeamais* foram criadas nesses laboratórios por muito tempo na ausência de pressão seletiva por inseticidas; sendo, portanto consideradas linhagens susceptíveis de referência. Ambas espécies foram conduzidas para o setor de Toxicologia de Inseticidas do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Piracicaba, SP e criadas sobre grãos de milho e trigo livres de inseticidas até a instalação dos experimentos.

6.2.1.2 Inseticidas

Para os testes de eficácia foram utilizados os mesmos inseticidas dos testes de resíduo. Para estimativa da CL_{50} foram utilizados os padrões analíticos de fenitrothion (99,1% i.a.) e esfenvalerato (100% i.a.) (Iharabras S.A., Sorocaba, SP, Brasil).

6.2.1.3 Tratamento dos grãos e bioensaios

Os grãos de milho e trigo foram tratados, de modo a se obter concentração teórica de 10 e 0,5 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e/ou esfenvalerato, respectivamente. O método de aplicação foi o mesmo dos testes de resíduo. Foram realizadas três repetições para cada tipo de grão e para cada inseticida. Os valores de temperatura e umidade relativa durante a pulverização flutuaram entre 16-18°C e 72-79%, respectivamente. Após a pulverização, os grãos foram acondicionados em sacos plásticos mantidos abertos e armazenados no laboratório sob condições não controladas.

Para os testes de eficácia, 40 g de grão foram dispostos em potes plásticos e infestados com 40 insetos adultos não sexados, com idades entre 10 e 20 dias. Após esta operação os potes plásticos foram fechados com tecido voal e elástico e mantidos no laboratório sob condições não controladas. A avaliação da mortalidade foi feita 15 dias após a infestação, sendo considerados mortos os indivíduos imóveis, assim julgados incapazes de se locomoverem, mesmo quando instados por luz elétrica incandescente, colocada a poucos cm deles. Após a avaliação foram eliminados todos os insetos, tanto os mortos como os vivos e os grãos foram mantidos por 60 dias a fim de avaliar o número de progênie (F1) emergida nesse período. Os experimentos de eficácia foram instalados aos 15 dias, 30 dias e, a partir desta em intervalos mensais até 12 meses após o tratamento dos grãos, ou até que não houvesse mais mortalidade, totalizando 387 parcelas experimentais.

Os bioensaios para estimar a CL₅₀ foram adaptados a partir dos estudos de resistência a inseticidas de *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) (GUEDES; DOVER; KAMBHAMPATI, 1996; GUEDES et al, 1997; GUEDES; ZHU, 1998; FRAGOSO; GUEDES; REZENDE, 2003). Insetos adultos não sexados, com idades entre 10 e 20 dias foram avaliados por exposição a resíduos secos do inseticida sobre a superfície interna de tubos de vidro (2,3 cm diâmetro x 4 cm altura). Cinco mL das soluções inseticidas foram transferidas para os tubos e em seguida evaporadas, com auxílio de ar movente, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul. Após esta operação, 25 indivíduos foram colocados no interior dos tubos e mantidos sob condições controladas (25 ± 1°C de temperatura e 74% de umidade relativa). A fim de evitar que os insetos saíssem da área tratada, uma fina camada de vaselina líquida foi espalhada no limite entre a área tratada e não tratada do tubo. A avaliação da mortalidade foi feita 24 h após a instalação dos experimentos, utilizando-se o mesmo critério dos testes de eficácia.

Quatro repetições por cada concentração e cinco ou seis concentrações foram utilizadas em cada bioensaio. O tratamento testemunha onde apenas foi aplicado o solvente (acetona) também foi incluído. Os dados de concentração-mortalidade foram submetidos à análise de Probit (LeOra Software, 1987).

6.2.1.4 Atividade de vôo

Insetos adultos não sexados, com idades entre 10 e 20 dias foram colocados sobre bandeja plástica (0,40 m comprimento, 0,25 m largura, 0,07 m altura). Uma lâmpada de luz incandescente de 40 watts foi posicionada a 50 cm de altura com relação à bandeja. A atividade de vôo foi avaliada durante 30 minutos, considerando-se como tal o fato do inseto se locomover no ar, sem importar a distância percorrida. Os indivíduos que apresentaram atividade de vôo foram imediatamente eliminados. Quatro repetições de 25 insetos para cada substrato de criação (milho e trigo) foram realizados. Os experimentos foram conduzidos entre as 15 e 17 horas, período em que as espécies estudadas apresentam maior atividade de vôo (GILES, 1969; TAYLOR, 1971). A temperatura e umidade relativa durante os testes foram de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e 75%, respectivamente.

6.2.1.5 Análise estatística

Nos testes de eficácia, devido a variável resposta do experimento (número de insetos mortos em $m = 40$ insetos) ter distribuição binomial, os dados foram analisados através da regressão logística, usando-se o procedimento logístico do SAS (SAS, 1999). Primeiramente, foram ajustados 72 modelos (Tabela 6.1), contemplando desde o modelo mais simples, cujo preditor linear continha somente o intercepto ($\eta = \alpha$), até o modelo mais complicado cujo preditor linear continha interceptos e coeficientes de inclinação (relacionados ao tempo após a aplicação dos inseticidas) diferentes para as combinações dos níveis de inseticida com espécie de praga e tipo de grão ($\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{ijk}x$). Para verificar o ajuste desses modelos foram utilizadas as estatísticas *deviance* e de Pearson X^2 generalizada, bem como o Critério de Informação de Akaike (AIC) como auxiliar na escolha do modelo mais adequado (DEMETRIO, 2002; SAS, 1999). Com base no modelo escolhido na etapa anterior, foram calculadas as estimativas dos α_s e β_s , e o tempo letal 50, no qual ocorre a mortalidade de 50% dos insetos testados.

Para análise dos dados da progênie (F1), a princípio foi considerado que essa variável tem distribuição de Poisson, por se tratar de uma contagem, contudo devido a superdispersão dos dados, a variável resposta foi avaliada usando a distribuição binomial negativa, através do procedimento GENMOD do SAS (1999). Foram consideradas como variáveis explicativas, a espécie de praga, o inseticida e o tipo de grão (variáveis classificatórias) e o tempo após a aplicação dos inseticidas (variável quantitativa).

Nos testes de atividade de vôo, devido a variável resposta do experimento (número de insetos que voaram em $m = 25$ insetos) ter distribuição binomial, os dados foram analisados através da regressão logística, usando-se o procedimento logistic do SAS (1999).

6.2.2 Resultados e Discussão

6.2.2.1 Experimentos de eficácia

Na Tabela 6.1 são apresentados as *deviances* e os X^2 residuais dos 72 modelos avaliados, bem como o valor do Critério de Informação de Akaike (AIC).

Somente os modelos 48 ($\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ijk} x$), 69 ($\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{ij} x$) e 72 ($\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{ijk} x$) se ajustam bem aos dados ($P > 0,05$), considerando tanto a *deviance*, quanto o X^2 residuais. Os modelos 48 e 69 são modelos reduzidos em relação ao modelo 72. Logo, comparando-se o modelo 48 ao 72 através da diferença de *deviances* ($356,9 - 180,0 = 176,9$), a qual tem seis graus de liberdade, verifica-se que a diferença é significativa ($P < 0,0001$), mostrando que os interceptos de cada tipo de grão são diferentes pelo menos dentro de uma combinação de espécie de praga com inseticida. Entretanto, a diferença de *deviances* entre os modelos 69 ao 72 ($191,6 - 180,0 = 11,6$) não é significativa ($P = 0,0715$), indicando que as retas dos dois tipos de grãos são paralelas dentro das combinações de inseticida com espécie de praga. Considerando esse resultado e que o valor do AIC obtido para esses dois modelos foi igual e o menor de todos, optou-se, por parcimônia, escolher o modelo 69.

O modelo 69 indica que existem diferenças significativas entre os α_s relativos aos inseticidas, as espécies de pragas e ao tipo de grão, ao passo que os β_s variam apenas com os dois primeiros fatores.

Tabela 6.1 – *Deviances* e X^2 residuais e Critério de Informação de Akaike (AIC) para os 72 modelos avaliados (continua)

Modelo*	G.L.	<i>Deviances</i>		X^2		AIC
		Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	
1. $\eta = \alpha$	386	14131,0	<0,0001	11625,5	<0,0001	19368
2. $\eta = \alpha_i$	385	13359,5	<0,0001	11621,7	<0,0001	18599
3. $\eta = \alpha_j$	384	6594,5	<0,0001	7246,2	<0,0001	11835
4. $\eta = \alpha_k$	385	13757,9	<0,0001	11629,5	<0,0001	18997
5. $\eta = \alpha_{ij}$	381	4871,1	<0,0001	6571,0	<0,0001	10118
6. $\eta = \alpha_{ik}$	383	12825,6	<0,0001	11528,5	<0,0001	18069
7. $\eta = \alpha_{jk}$	381	5663,9	<0,0001	6024,2	<0,0001	10911
8. $\eta = \alpha_{ijk}$	375	3731,0	<0,0001	4272,6	<0,0001	8990
9. $\eta = \alpha + \beta x$	385	14131,0	<0,0001	11623,5	<0,0001	19370
10. $\eta = \alpha + \beta_i x$	384	12928,2	<0,0001	11419,9	<0,0001	18169
11. $\eta = \alpha + \beta_j x$	383	6987,3	<0,0001	972697,0	<0,0001	12230
12. $\eta = \alpha + \beta_k x$	384	13461,7	<0,0001	11337,6	<0,0001	18703
13. $\eta = \alpha + \beta_{ij} x$	380	4342,4	<0,0001	108256278	<0,0001	9591
14. $\eta = \alpha + \beta_{ik} x$	382	11880,2	<0,0001	10793,8	<0,0001	17125
15. $\eta = \alpha + \beta_{jk} x$	380	6029,1	<0,0001	1763554	<0,0001	11278
16. $\eta = \alpha + \beta_{ijk} x$	374	2621,4	<0,0001	21647605	<0,0001	7882
17. $\eta = \alpha_i + \beta x$	384	13359,0	<0,0001	11638,5	<0,0001	18600
18. $\eta = \alpha_i + \beta_i x$	383	12923,8	<0,0001	11417,6	<0,0001	18167
19. $\eta = \alpha_i + \beta_j x$	382	5402,2	<0,0001	6230281	<0,0001	10647
20. $\eta = \alpha_i + \beta_k x$	383	18588,8	<0,0001	11494,2	<0,0001	17832
21. $\eta = \alpha_i + \beta_{ij} x$	379	4256,2	<0,0001	621552524	<0,0001	9507
22. $\eta = \alpha_i + \beta_{ik} x$	381	11860,2	<0,0001	10752,8	<0,0001	17107

Tabela 6.1 – *Deviances* e X^2 residuais e Critério de Informação de Akaike (AIC) para os 72 modelos avaliados (continuação)

	Modelo*	G.L.	<i>Deviances</i>		X^2		AIC
			Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	
23.	$\eta = \alpha_i + \beta_{jk}x$	379	4086,8	<0,0001	54619346	<0,0001	9338
24.	$\eta = \alpha_i + \beta_{ijk}x$	373	2304,1	<0,0001	1797616899	<0,0001	7567
25.	$\eta = \alpha_j + \beta x$	383	4763,0	<0,0001	4694,2	<0,0001	10006
26.	$\eta = \alpha_j + \beta_i x$	382	2974,6	<0,0001	3076,4	<0,0001	8220
27.	$\eta = \alpha_j + \beta_j x$	381	4760,4	<0,0001	4686,0	<0,0001	10007
28.	$\eta = \alpha_j + \beta_k x$	382	3742,3	<0,0001	3364,1	<0,0001	8987
29.	$\eta = \alpha_j + \beta_{ij}x$	378	2839,9	<0,0001	3480,8	<0,0001	8093
30.	$\eta = \alpha_j + \beta_{ik}x$	380	971,2	<0,0001	959,4	<0,0001	6220
31.	$\eta = \alpha_j + \beta_{jk}x$	378	3718,7	<0,0001	3317,0	<0,0001	8972
32.	$\eta = \alpha_j + \beta_{ijk}x$	372	811,5	<0,0001	899,4	<0,0001	6077
33.	$\eta = \alpha_k + \beta x$	384	13757,7	<0,0001	11640,0	<0,0001	18999
34.	$\eta = \alpha_k + \beta_i x$	383	12463,4	<0,0001	11512,3	<0,0001	17706
35.	$\eta = \alpha_k + \beta_j x$	382	6209,0	<0,0001	2619613	<0,0001	11454
36.	$\eta = \alpha_k + \beta_k x$	383	13445,4	<0,0001	11285,4	<0,0001	18688
37.	$\eta = \alpha_k + \beta_{ij}x$	379	3092,7	<0,0001	13165900000	<0,0001	8344
38.	$\eta = \alpha_k + \beta_{ik}x$	381	11831,6	<0,0001	10658,8	<0,0001	17079
39.	$\eta = \alpha_k + \beta_{jk}x$	379	6009,4	<0,0001	8139947,8	<0,0001	11260
40.	$\eta = \alpha_k + \beta_{ijk}x$	373	2620,4	<0,0001	25608405,4	<0,0001	7883
41.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta x$	380	2527,3	<0,0001	2435,7	<0,0001	7776
42.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_i x$	379	2409,4	<0,0001	2172,6	<0,0001	7660
43.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_j x$	378	2520,0	<0,0001	2431,8	<0,0001	7773
44.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_k x$	379	609,1	<0,0001	611,7	<0,0001	5860
45.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ij}x$	375	2217,8	<0,0001	1929,9	<0,0001	7477

Tabela 6.1 – *Deviances* e X^2 residuais e Critério de Informação de Akaike (AIC) para os 72 modelos avaliados (continuação)

	Modelo*	G.L.	<i>Deviances</i>		X^2		AIC
			Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	
46.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ik}x$	377	583,5	<0,0001	627,6	<0,0001	5838
47.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_{jk}x$	375	544,1	<0,0001	523,9	<0,0001	5803
48.	$\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ijk}x$	369	356,9	0,6653	322,1	0,9625	5628
49.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta x$	382	12822,2	<0,0001	11589,0	<0,0001	18067
50.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_i x$	381	12324,0	<0,0001	11419,7	<0,0001	17571
51.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_j x$	380	4345,7	<0,0001	51132581	<0,0001	9595
52.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_k x$	381	12433,7	<0,0001	11275,2	<0,0001	17681
53.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_{ij}x$	377	2564,3	<0,0001	9521620000000	<0,0001	7819
54.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_{ik}x$	379	11797,9	<0,0001	10608,4	<0,0001	17049
55.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_{jk}x$	377	4016,8	<0,0001	28895250,4	<0,0001	9272
56.	$\eta = \alpha_{ik} + \beta_{ijk}x$	371	1940,1	<0,0001	3735235350	<0,0001	7207
57.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta x$	380	3506,0	<0,0001	2963,4	<0,0001	8755
58.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_i x$	379	872,3	<0,0001	728,0	<0,0001	6083
59.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_j x$	378	3501,9	<0,0001	2957,1	<0,0001	8755
60.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_k x$	379	3448,7	<0,0001	2859,7	<0,0001	8700
61.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_{ij}x$	375	725,6	<0,0001	1138,1	<0,0001	5985
62.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_{ik}x$	377	824,4	<0,0001	765,2	<0,0001	6079
63.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_{jk}x$	375	3428,6	<0,0001	2817,3	<0,0001	8688
64.	$\eta = \alpha_{jk} + \beta_{ijk}x$	369	716,7	<0,0001	738,8	<0,0001	5988
65.	$\eta = \alpha_{ijk} + \beta x$	374	459,5	0,0016	408,0	0,1089	5721
66.	$\eta = \alpha_{ijk} + \beta_i x$	373	435,3	0,0143	428,0	0,0257	5698
67.	$\eta = \alpha_{ijk} + \beta_j x$	372	418,4	0,0486	365,4	0,5867	5683
68.	$\eta = \alpha_{ijk} + \beta_k x$	373	458,9	0,0016	407,1	0,1084	5722

Tabela 6.1 – *Deviances* e X^2 residuais e Critério de Informação de Akaike (AIC) para os 72 modelos avaliados (conclusão)

Modelo*	G.L.	<i>Deviances</i>		X^2		AIC
		Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	
69. $\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{ij}x$	369	191,6	1,0000	165,6	1,0000	5463
70. $\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{ik}x$	371	365,0	0,5780	417,5	0,0479	5632
71. $\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{jk}x$	369	415,1	0,0491	362,3	0,5883	5686
72. $\eta = \alpha_{ijk} + \beta_{ijk}x$	363	180,0	1,0000	153,3	1,0000	5463

*O índice i refere-se à espécie de praga, o j ao inseticida, o k ao tipo de grão e a variável x ao número de meses após a aplicação dos inseticidas.

A Tabela 6.2 mostra os valores estimados desses dois parâmetros para cada combinação de inseticida com espécie de praga e tipo de grão, bem como os tempos em que ocorre 50% de mortalidade, baseados nas estimativas desses dois parâmetros. Considerando-se as *deviances* residuais e as estatísticas X^2 residuais para cada combinação de inseticida com espécie de praga, e o modelo logístico de retas paralelas entre os dois tipos de grão, observa-se que todos os modelos ajustaram-se bem aos dados, sendo que o menor nível de significância foi de 0,6651, para o caso do inseticida esfenvalerato utilizado no controle de *S. zeamais*. Ademais, houve efeito significativo ($P > 0,05$) da regressão linear em todos os casos, isto é, houve efeito do tempo após a aplicação do inseticida sobre a mortalidade dos insetos. Em alguns casos não foi possível estimar o tempo letal necessário para 50% de mortalidade (TL_{50}), devido a que valores de mortalidade inferiores a 50% foram obtidos no início dos experimentos, como observado nas duas espécies de *Sitophilus* expostas ao esfenvalerato, tanto no milho quanto no trigo. Por outro lado, a mortalidade de *S. zeamais* sobre grãos de trigo tratados com fenitroton e a mistura fenitroton + esfenvalerato foi de 98% ao final dos experimentos; dessa forma, o valor de TL_{50} estimado (13,77 e 13,57, respectivamente) é apenas referencial, pois ele pode ser qualquer outro valor superior ao estimado.

Em todos os casos, a TL_{50} estimada foi inferior nos grãos de milho quando comparado aos grãos de trigo; isso significa, que o tempo de proteção oferecido pelos inseticidas não só depende da molécula química e da espécie de praga, mas também do tipo de grão.

Tabela 6.2 – Graus de liberdade, *deviances* e X^2 residuais, para o modelo logístico linear, estimativas dos parâmetros α e β , nível descritivo de probabilidade para o efeito de regressão linear e Tempo Letal 50 (TL₅₀)

Tipo de Grão	G.L.	<i>Deviance</i>		X^2		Parâmetros		Regressão	TL ₅₀ (meses)
		Valor	Pr> χ^2	Valor	Pr> χ^2	α	β	linear (Pr> χ^2)	
Esfenvalerato x <i>S. oryzae</i>									
Milho	36	13,37	0,9998	16,37	0,9980	-3,351	-1,216	0,0056	-
Trigo	36	13,37	0,9998	16,37	0,9980	-4,749	-1,216	0,0056	-
Esfenvalerato x <i>S. zeamais</i>									
Milho	39	34,73	0,6651	30,02	0,8486	-1,153	-0,359	<0,0001	-
Trigo	39	34,73	0,6651	30,02	0,8486	-1,313	-0,359	<0,0001	-
Fenitrothion x <i>S. oryzae</i>									
Milho	72	61,20	0,8141	53,19	0,9528	4,101	-0,668	<0,0001	6,14
Trigo	72	61,20	0,8141	53,19	0,9528	7,581	-0,668	<0,0001	11,35
Fenitrothion x <i>S. zeamais</i>									
Milho	75	13,83	1,0000	10,88	1,0000	27,382	-2,361	<0,0001	11,60
Trigo	75	13,83	1,0000	10,88	1,0000	32,511	-2,361	<0,0001	≥13,77
Fenitrothion + Esfenvalerato x <i>S. oryzae</i>									
Milho	72	62,51	0,7802	51,08	0,9707	3,897	-0,632	<0,0001	6,17
Trigo	72	62,51	0,7802	51,08	0,9707	7,665	-0,632	<0,0001	12,14
Fenitrothion + Esfenvalerato x <i>S. zeamais</i>									
Milho	75	5,93	1,0000	4,03	1,0000	31,083	-2,650	<0,0001	11,73
Trigo	75	5,93	1,0000	4,03	1,0000	35,950	-2,650	<0,0001	≥13,57

As Figuras 6.1 a 6.7 mostram as mortalidades observadas e as curvas ajustadas, respectivamente, para cada inseticida e para cada combinação de espécie de praga com tipo de grão. Não houve mortalidade de insetos nas 387 avaliações das observações testemunhas.

De modo geral, observa-se que o inseticida esfenvalerato teve pouca eficácia no controle de *S. oryzae* e *S. zeamais* (Figura 6.1), atingindo mortalidades de no máximo 21% para as duas espécies desde a primeira avaliação aos 15 dias. Esse fato levou a impossibilidade de se estimar o TL_{50} .

As curvas de mortalidades nos dois tipos de grão podem ser consideradas semelhantes para o inseticida esfenvalerato, tanto em *S. oryzae* ($P = 0,1193$) quanto em *S. zeamais* ($P = 0,3365$). Entretanto, nos inseticidas fenitrotion e fenitrotion + esfenvalerato os α_s dos tipos de grão apresentaram diferenças significativas ($P < 0,0001$) para as duas espécies de praga, indicando que as curvas de mortalidade são significativamente diferentes para os dois tipos de grão nas duas espécies de praga e nos dois inseticidas (Figuras 6.2 e 6.3). Os TL_{50} s foram menores no milho do que no trigo para estes dois últimos inseticidas, sendo que para *S. zeamais* as mortalidades nos dois substratos foram semelhantes até o décimo mês de avaliação.

A comparação das curvas de mortalidade das espécies de praga dentro de cada combinação de tipo de grão com inseticida, através da diferença de *deviances*, mostrou diferenças significativas ($P < 0,0001$) entre as curvas. De forma geral, a mortalidade de *S. oryzae* decresceu mais rapidamente do que a mortalidade de *S. zeamais* dentro das combinações de inseticida com tipo de grão, levando a menores TL_{50} para essa espécie de praga.

O inseticida esfenvalerato causou as menores mortalidades em todas as combinações de inseticida com tipo de grão, sendo que em todos os casos a curva de mortalidade desse inseticida foi significativamente ($P < 0,0001$) diferente do que dos outros inseticidas (Figuras 6.4 a 6.7). A observação das curvas de mortalidade dos inseticidas fenitrotion e fenitrotion + esfenvalerato mostra que elas são muito semelhantes para todas as combinações de espécie de praga com tipo de grão (Figuras 6.4 a 6.7), sendo que apenas existiu diferença significativa entre as duas curvas no trigo e para a espécie *S. oryzae* (Figura 6.6), cuja mortalidade, devido ao inseticida fenitrotion, foi um pouco inferior a da mistura fenitrotion + esfenvalerato a partir do sétimo mês de avaliação, isso influenciando no TL_{50} .

Embora o esfenvalerato nunca ter sido utilizado contra as populações estudadas, ele foi ineficiente no controle de ambas espécies. Isso se deveu possivelmente ao fenômeno de

resistência cruzada com o DDT, inseticida antigamente muito utilizado no controle de pragas nos armazéns, pois tanto ele quanto os piretróides apresentam o mesmo mecanismo de ação. Esse fenômeno foi constatado em *Sitophilus granarius* (L.) por Prickett (1980), em *S. oryzae*, por Heather (1986) e, em *S. zeamais*, por Guedes (1993). Por outro lado, o aumento da eficiência dos piretróides mediante adição do sinergista butóxido de piperonila também é conhecida (BITRAN; CAMPOS, 1975; CARTER; CHADWICK; WICKHAM, 1975; SAMSON; PARKER; HALL, 1990; LORINI; GALLEY, 2000; RIBEIRO et al, 2003). Assim, o fenvalerato foi eficiente no controle de *S. zeamais* quando sinergisado com butóxido de piperonila (BITRAN et al, 1983; BITRAN et al, 1984) e a mistura de fenitrothion + fenvalerato + butóxido de piperonila foi eficiente no controle de varias linhagens de *S. oryzae* em trigo armazenado (BENGSTON et al, 1983). Por tanto, considerando que o esfenvalerato tem maior atividade inseticida que seu predecessor fenvalerato (ADELSBACH; TJEERDEMA, 2003), o uso do sinergista butóxido de piperonila poderia melhorar a eficiência desse inseticida na proteção dos grãos armazenados.

Em termos gerais, houve maior tolerância de *S. oryzae* ao fenitrothion e à mistura fenitrothion + esfenvalerato quando comparado a *S. zeamais*. Uma explicação para esses resultados está no fato de *S. zeamais* ter grande capacidade de migração dos armazéns para o campo e vice-versa (GILES; ASHMAN, 1971; CHESNUT, 1972). Esse comportamento causaria grande fluxo gênico entre as populações dessa espécie, favorecendo assim, a diluição da resistência. Por outro lado, *S. oryzae* é uma espécie praticamente restringida ao armazém, onde permanece exposta a constante pressão seletiva por inseticidas (CHAMP; CRIBB, 1965). Resultados similares foram obtidos por Samson; Parker (1989b) os quais registraram melhor controle de *S. zeamais* do que *S. oryzae* quando inseticidas organofosforados foram utilizados, porem a toxicidade do piretróide deltametrina foi similar para ambas espécies. No Brasil, foi detectada resistência aos inseticidas organofosforados em varias populações de *S. oryzae* (PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1993); porém, leve resistência apenas a um inseticida desse grupo (clorpirifós metil) foi detectada recentemente em *S. zeamais* (RIBEIRO et al, 2003; FRAGOSO; GUEDES; REZENDE, 2003).

Não foi observado efeito sinergista na mistura dos inseticidas contra *S. oryzae* e *S. zeamais*, sendo o fenitrothion o responsável exclusivo da mortalidade nas duas espécies, as mesmas que se apresentaram como altamente susceptíveis a esse inseticida com exceção de *S. oryzae* em milho, o qual foi controlado com dificuldades ao longo do tempo (Figura 6.4).

Resultados diferentes foram reportados por Daglish; Eelkema; Harrison (1996) os quais obtiram 0% de mortalidade de *S. oryzae* em grãos de arroz tratados com fenitrothion ou deltametrina, mas a mistura de ambos foi eficiente no controle dessa praga, demonstrando assim, efeito sinergista entre ambos inseticidas. As diferenças se devem a dois fatores: primeiro, os autores utilizaram uma linhagem exposta a constante pressão de seleção por fenitrothion, sendo, portanto resistente a esse inseticida e segundo, o efeito tóxico das misturas, depende entre outros fatores, das moléculas químicas envolvidas. Embora a deltametrina e o esfenvalerato sejam do mesmo grupo químico, a interação delas com o fenitrothion no controle da mesma espécie de praga é diferente.

A maior mortalidade de ambas espécies sobre grãos de trigo tratado com fenitrothion, poderia dever-se ao fato do trigo ter recebido maior quantidade de inseticida em relação ao milho durante o tratamento dos grãos ou devido à degradação desse inseticida ser mais rápida no milho em relação ao trigo. Na análise de resíduos (Capítulo 5) foi constatado depósitos similares de fenitrothion nos dois tipos de grão e o índice de degradação acumulado variou em função da formulação (Sumigran® e Sumigranplus®) utilizada no tratamento dos grãos. Desse modo, as duas hipóteses aventadas acima perdem validade.

A maior susceptibilidade ao fenitrothion quando ambas espécies são criadas sobre grãos de trigo seria uma outra hipótese para explicar esses resultados. Na tabela 6.3, pode-se observar que o teste do filme seco detectou maior susceptibilidade ao fenitrothion em ambas espécies quando criadas sobre grãos de trigo em relação ao milho. Por outro lado, devido às características operacionais do tratamento, em que os grãos foram espalhados uniformemente em fina camada, tratados com o auxílio de um bico hidráulico de jato duplo (ângulo entre os jatos de 60°) e às características morfológicas dos grãos, o trigo ofereceu maior superfície específica de contacto para as gotas, assim sendo, a distribuição do inseticida na superfície do grão foi bem mais uniforme no trigo do que no milho. Por outro lado, ambas espécies de *Sitophilus* se caracterizam por ter grande capacidade de locomoção na massa de grãos, desse modo, o deslocamento das pragas através dos pequenos espaços entre os grãos de trigo favoreceu a exposição ao fenitrothion.

De forma inversa, Thaung; Collins (1986) reportaram maior mortalidade de *S. oryzae* nos grãos de milho em relação ao trigo. O método de aplicação seria o responsável pelos resultados discordantes, pois esses autores trataram uma pequena quantidade de grãos no interior de frascos de vidro, sendo em seguida revolidos para tentar distribuir o inseticida o mais uniformemente possível; já neste experimento, os grãos não foram revolidos após o tratamento, pois dessa

forma perder-se-ia o sentido dos estudos de tecnologia de aplicação, os quais conduziram à distribuição uniforme dos inseticidas, como visto no capítulo 5.

Por outro lado, alguns trabalhos têm demonstrado a elevada eficiência dos inseticidas quando aplicados desuniformemente (MINETT; WILLIAMS, 1976; ARTHUR, 1992). Dois fatores devem considerar-se com relação a esses trabalhos: em primeiro lugar as espécies neles estudadas (*S. zeamais* e *S. oryzae*) se caracterizam por terem grande capacidade de deslocamento na massa de grãos. Desse modo, existem grandes possibilidades daqueles insetos, entrarem em contato com grãos tratados com sobre-doses do inseticida. Em segundo lugar, as colônias utilizadas naqueles estudos foram mantidas em criação na ausência de inseticidas por muito tempo, sendo assim consideradas linhagens susceptíveis. Em condições de armazém, os grãos também são atacados por espécies que apresentem baixa capacidade de locomoção, além da ocorrência de linhagens com diferentes graus de resistência a um determinado inseticida. Assim sendo, a desuniformidade no depósito de inseticidas pode causar ao longo do tempo, perda da eficiência desses produtos na proteção dos grãos armazenados.

Rowlands (1971) ao considerar um grão de trigo como tamanho da amostra a ser analisada encontrou 14 semanas após a aplicação de malation (10 mg.kg^{-1}) níveis de resíduo entre zero e 252 mg.kg^{-1} . Desse modo, a aplicação desuniforme de inseticidas também pode causar problemas de ocorrência de amostras com resíduos acima do limite máximo permitido por lei, colocando em risco a saúde do consumidor e a economia do produtor.

Figura 6.1 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento, comparando as espécies de praga e os tipos de grão, decorrentes da aplicação do esfenvalerato

Figura 6.2 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento, comparando as espécies de praga e os tipos de grão, decorrentes da aplicação do fenitrothion

Figura 6.3 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento, comparando as espécies de praga e os tipos de grão, decorrentes da aplicação da mistura fenitrothion + esfenvalerato

Figura 6.4 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) pelo modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. oryzae*

Figura 6.5 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) pelo modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. zeamais*

Figura 6.6 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) pelo modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. oryzae*

Figura 6.7 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas (est.) pelo modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. zeamais*

Na tabela 6.3 é apresentada a caracterização da susceptibilidade de *S. oryzae* e *S. zeamais* ao fenitrothion e esfenvalerato. Pode-se notar que os resultados obtidos através dos bioensaios de filme seco concordam parcialmente com os resultados obtidos nos testes de eficácia. Ambas espécies foram bem mais susceptíveis ao fenitrothion do que ao esfenvalerato. Para o fenitrothion, *S. oryzae* foi ligeiramente mais tolerante do que *S. zeamais*; já para o esfenvalerato, a diferença na tolerância dessas espécies foi bem maior. Esses resultados são diferentes aos obtidos nos testes de eficácia, onde houve grande diferença na tolerância de ambas espécies ao fenitrothion e similaridade na tolerância ao esfenvalerato. Considerando apenas os resultados do bioensaio de filme seco, pode-se afirmar que o esfenvalerato é eficiente no controle de *S. zeamais*, mas os experimentos de proteção de grãos demonstraram o contrário.

Os insetos procedentes da criação em trigo foram mais susceptíveis aos inseticidas do que aqueles, procedentes da criação em milho, com exceção de *S. zeamais* exposto ao esfenvalerato, em que ambas populações apresentaram o mesmo grau de susceptibilidade. Desse modo, a população de *S. oryzae* procedente da criação em milho foi 2,0 vezes mais resistente ao fenitrothion e esfenvalerato do que àquela procedente da criação em trigo, enquanto, a população de *S. zeamais* criada em milho foi 1,3 vezes mais resistente ao fenitrothion do que aquela criada em trigo. Nos experimentos de eficácia, o fenitrothion controlou melhor ambas espécies nos grãos de trigo em relação aos grãos de milho; já com relação ao esfenvalerato, não foi observada diferença nas mortalidades das espécies em milho e trigo.

Devido às concordâncias e discordâncias entre os testes de eficácia e do filme seco, recomenda-se utilizar os dois tipos de bioensaio para caracterizar a susceptibilidade das pragas aos inseticidas utilizados na proteção dos grãos armazenados.

Tabela 6.3 – Caracterização da susceptibilidade de *S. oryzae* e *S. zeamais* criados sobre grãos de milho e trigo, aos inseticidas fenitrothion e esfenvalerato mediante bioensaio do filme seco

Espécie / Tipo de grão	CL ₅₀ µg de I.A./mL	Intervalo de confiança (95%)	Coefficiente angular ± erro padrão	X ²	G.L. P>0,05	Hetero- geneidade
Fenitrothion						
<i>S. oryzae</i> / milho	0,17	0,15 – 0,19	5,77 ± 0,43	5,93	3	1,98
<i>S. oryzae</i> / trigo	0,09	0,06 – 0,10	3,74 ± 0,39	5,70	3	1,90
<i>S. zeamais</i> / milho	0,08	0,07 – 0,10	4,69 ± 0,59	10,17	3	3,39
<i>S. zeamais</i> / trigo	0,06	0,05 – 0,07	10,07 ± 0,98	10,88	3	3,63
Esfenvalerato						
<i>S. oryzae</i> / milho	3,54	2,84 – 4,94	2,39 ± 0,24	3,43	3	1,14
<i>S. oryzae</i> / trigo	1,80	1,57 – 2,08	1,86 ± 0,17	0,88	4	0,22
<i>S. zeamais</i> / milho	0,26	0,20 – 0,34	2,17 ± 0,16	8,99	4	2,25
<i>S. zeamais</i> / trigo	0,30	0,27 – 0,34	2,18 ± 0,16	3,95	4	0,99

6.2.2.2 Progênie F1 de *S. oryzae* e *S. zeamais*

A análise inicial considerando como componente aleatório a distribuição de Poisson, e todas as variáveis explicativas e interações destas, apresentou *deviance* (14125) e X^2 (13501) residuais muito elevados quando comparados aos 742 graus de liberdade residuais, indicando que existe superdispersão nos dados. Dessa maneira, optou-se por considerar como componente aleatório do modelo a distribuição binomial negativa, que é uma das formas de analisar dados de contagens com superdispersão. O ajuste do modelo binomial negativo apresentou *deviance* (739,5) e X^2 (663,4) residuais com valores mais próximos aos 742 graus de liberdade residuais.

Observa-se, pela Tabela 6.4, que existe efeito significativo ($P < 0,05$) de todas as causas de variação avaliadas, exceto para o efeito principal de espécie de praga e para as interações Mês $\times$ Tipo de grão e Mês $\times$ Espécie $\times$ Inseticida $\times$ Tipo de grão. Esse resultado mostra que o número de indivíduos da progênie F1 depende das quatro variáveis explicativas, já que todas as quatro interações triplas foram significativas. Dessa maneira, optou-se por se fazer o desdobramento da análise avaliando-se as curvas da resposta em função do tempo após o tratamento e dos outros três fatores.

Na Tabela 6.5 são apresentadas as estimativas dos parâmetros α e β do modelo binomial negativo linear para a combinação de inseticida, com espécie de praga e com tipo de grão. O valor estimado do número de insetos da progênie F1 é dado por $e^{\alpha+\beta x}$, para cada combinação de inseticida com espécie de praga. O tempo após o tratamento é indicado por x na expressão apresentada, e e ($=2,7183$) é o número natural.

Nota-se que apenas não houve efeito significativo ($P > 0,05$) da regressão linear para o caso do inseticida esfenvalerato aplicado em grãos de trigo para o controle de *S. oryzae* e aplicado em grãos de milho para o controle de *S. zeamais*, bem como para o tratamento testemunha em relação à espécie *S. zeamais* e em ambos os tipos de grão. Esse resultado indica que houve efeito do tempo após a aplicação do inseticida sobre o número de insetos da progênie F1 em 12 das 16 combinações de inseticida com espécie de praga e tipo de grão.

Tabela 6.4 - Análise da *deviance* para o modelo binomial negativo com função de ligação logarítmica

Causa de Variação	Graus de Liberdade	<i>Deviance</i>	$\text{Pr}>\chi^2$
Espécie	1	3,79	0,0517
Inseticida	3	284,19	<0,0001
Tipo de grão	1	18,97	<0,0001
Mês após o tratamento	1	109,77	<0,0001
Espécie × Inseticida	3	406,93	<0,0001
Espécie × Tipo de grão	1	77,40	<0,0001
Inseticida × Tipo de grão	3	38,26	<0,0001
Mês × Espécie	1	6,54	0,0105
Mês × Inseticida	3	634,31	<0,0001
Mês × Tipo de grão	1	1,13	0,2868
Espécie × Inseticida × Tipo de grão	3	20,70	0,0001
Mês × Espécie × Inseticida	3	93,72	<0,0001
Mês × Espécie × Tipo de grão	1	7,12	0,0076
Mês × Inseticida × Tipo de grão	3	102,81	<0,0001
Mês × Espécie × Inseticida × Tipo de grão	3	4,98	0,1731

Tabela 6.5 - Estimativas dos parâmetros α e β do modelo binomial negativo linear e nível descritivo de probabilidade para o efeito de regressão linear do tempo após o tratamento, em função da espécie, do inseticida e do tipo de grão

Inseticida	<i>S. oryzae</i>			<i>S. zeamais</i>		
	α	β	Regressão linear ($\text{Pr} > \chi^2$)	α	β	Regressão linear ($\text{Pr} > \chi^2$)
	Milho			Milho		
Testemunha	4,1928	0,0406	0,0072	4,9472	0,0075	0,5805
Esfenvalerato	3,4543	0,2609	<0,0001	4,7926	-0,0402	0,4677
Fenitrotion	1,2569	0,3107	<0,0001	-6,8929	0,9024	<0,0001
Fenit. + Esfen.	1,8438	0,2516	<0,0001	-9,0775	1,0361	<0,0001
	Trigo			Trigo		
Testemunha	5,1084	0,0418	0,0012	4,9719	0,0165	0,1787
Esfenvalerato	5,2773	-0,0920	0,0534	5,2261	-0,2507	<0,0001
Fenitrotion	-0,4039	0,6145	<0,0001	-21,0609	1,9574	<0,0001
Fenit. + Esfen.	-0,4534	0,5886	<0,0001	-14,2542	1,2609	0,0051

As Figuras 6.8 a 6.15 mostram as contagens observadas e as curvas ajustadas dos insetos da progênie F1, respectivamente, para cada espécie de praga e tipo de grão e para cada inseticida.

A comparação das quatro curvas (três inseticidas e uma testemunha) para cada combinação de espécie de praga com inseticida mostrou diferenças significativas ($P < 0,0001$) em todos os casos, indicando que existem diferenças significativas entre pelo menos duas curvas de dois inseticidas dentro da combinação das espécies de praga com tipo de grão (Figuras 6.8 a 6.11). Com exceção de alguns tempos após a aplicação do inseticida, o tratamento testemunha apresentou valores estimados do número de insetos da progênie F1 sempre superiores aos dos outros tratamentos em ambas as pragas e tipos de grão. O inseticida esfenvalerato apresentou valores intermediários no controle da progênie das pragas e os inseticidas fenitrotion e fenitrotion + esfenvalerato apresentaram os melhores resultados no controle da progênie, sendo que as curvas dos dois inseticidas não foram significativamente diferentes no controle da progênie de

S. oryzae em ambos os tipos de grão (Figuras 6.8 e 6.10). Nos demais casos sempre houve diferenças significativas ($P < 0,05$) entre as curvas.

Como era de se esperar, os tratamentos testemunha das duas espécies apresentaram número de progênie superior aos tratamentos inseticidas durante todo o experimento; porém, em algumas datas aconteceu o contrario, como observado em *S. oryzae* sobre grãos de milho tratados com esfenvalerato no quinto mês após o tratamento (Figura 6.8), *S. oryzae* sobre grãos de trigo tratados com esfenvalerato aos 15 dias após o tratamento e aos 12 meses quando os grãos foram tratados com fenitrothion (Figura 6.10). Nos experimentos de eficácia 40 insetos não sexados foram colocados em cada parcela, portanto, desconhecendo-se o número de fêmeas e machos utilizados nos testes. É possível que o número de fêmeas tenha sido superior nos tratamentos e nas datas acima mencionadas em relação à testemunha, influenciando os resultados de progênie, mas considerando que a proporção sexual de ambas espécies é 1:1 (ROSSETTO, 1972; AVILÉS; AUCHET; ACEVEDO, 1980) e a captura de insetos foi ao acaso, as probabilidades de machos e fêmeas serem utilizados nos testes de eficácia são as mesmas. Nesse sentido, na literatura internacional são encontrados trabalhos que desconsideram esse fator na avaliação da progênie, padronizando unicamente a idade dos parentais (EVANS, 1985; ARTHUR, 1999; DAGLISH; WALLBANK, 2005; ATHANASSIOU, 2006), tal como aventado neste trabalho.

Por outro lado, existe um fenômeno biológico conhecido como “hormoligosis” em que quantidades sub-letais do inseticida podem estimular o crescimento populacional da praga (LUCKEY, 1968; MORSE, 1998). Esse fenômeno tem sido reportado por numerosos pesquisadores em varios campos da biologia e a hipótese da sua ocorrência tem sido fortalecida nos últimos 50 anos (CALABRESE; BALDWIN, 2000). Os resultados mostram que a progênie de *S. oryzae* exposta a um determinado inseticida e tipo de grão foi superior à testemunha em apenas uma data de avaliação, isso sugere, que só uma concentração de inseticida tem efeito estimulante sobre a reprodução da espécie. Morse; Zareh (1991), observaram que o acaricida dicofol e os inseticidas esfenvalerato, formetanato e malation quando aplicados em doses que mataram entre 0,01 e 1% da população de *Scirtothrips citri* (Moulton) aumentaram significativamente a fecundidade das fêmeas. Dessa forma, o aumento da progênie parece ser dependente da concentração do inseticida. Além dessa espécie, a hormoligosis também tem sido reportada em *Sitophilus granarius* (L.) (KUENEN, 1958), *Musca domestica* L. (WALKER, 1970), *Dysdercus fasciatus* Sign. (HODJAT, 1971), *Spodoptera littoralis* (Boisd.) (EL-

LAKWAH; ABDEL-SALAM, 1974), *Diabrotica virgifera* LeConte (BALL; SU, 1979), *Nilaparvata lugens* Stal (CHELLIAH; FABELLAR; HEINRICHS, 1980), *Manduca sexta* (Cr.) (STEWART; PHILOGENE, 1983), *Choristoneura fumiferana* Clemens (SMIRNOFF, 1983), *Myzus persicae* (Sulzer) (JACKSON; WILKINS, 1985), *Bemisia tabaci* (Genn.) (DITTRICH et al, 1990), *Callosobruchus maculatus* (Fabr.) (LALE, 1991 apud LALE; MUSTAPHA, 2000) e *Tetranychus urticae* (Koch) (MARCIC, 2003). Porém, a hormoligosis é um fenômeno complexo que envolve muitas variáveis, entre elas: diferentes inseticidas para a mesma espécie, diferentes espécies para o mesmo inseticida e diferentes condições dos testes para a mesma combinação espécie-inseticida. Assim sendo, a simples demonstração desse fenômeno no crescimento individual, sobrevivência ou capacidade reprodutiva, resulta insuficiente para determinar o risco ecológico (FORBES, 2000).

Avaliando-se o tratamento testemunha, nota-se que *S. oryzae* apresentou progênie mais numerosa no trigo em relação àquela do milho (Figura 6.12). Resultados similares foram obtidos por Kiritani (1965), Coombs; Porter (1986), Thaung; Collins (1986) e Baker (1988). Aparentemente, o milho é um alimento de baixa qualidade para *S. oryzae*, refletindo-se em menor número de progênie em relação àquela do trigo. Por outro lado, a espécie *S. zeamais* apresentou curvas ajustadas semelhantes ($P = 0,4759$) nos dois tipos de grãos. Em termos gerais, o maior número de progênie foi observado em *S. oryzae* quando criado sobre grãos de trigo, isso indicando, a grande importancia daquela praga nesse tipo de grão.

Na avaliação dos demais inseticidas, as curvas ajustadas foram sempre significativamente diferentes ($P < 0,05$) em relação às pragas e aos tipos de grão. A curva de *S. oryzae* infestando o trigo apresentou-se com os valores mais elevados em grande parte das avaliações dos inseticidas (Figuras 6.13 a 6.15). Embora o fenitrotion e a mistura fenitrotion + esfenvalerato tenham causado maior mortalidade de *S. oryzae* em trigo do que em milho, maior número de progênie foi observado nos grãos de trigo. Uma explicação para esses resultados é que os parentais conseguiram ovipositar antes de serem mortos pelos inseticidas. Ambas espécies de *Sitophilus* se caracterizam por ovipositar no interior dos grãos (ATHIÉ; PAULA, 2002), onde após a eclosão das larvas, passam a alimentarem-se do endosperma amiláceo, região do grão rica em carboidratos necessários para o crescimento larval, porém, se o grão não apresentar suporte alimentar adequado, as larvas tenderão a se alimentar do gérmen, a fim de completar o seu ciclo (MATIOLI; MATIOLI; ALMEIDA, 1988). Por outro lado, os inseticidas químicos se

caracterizam por deslocar-se principalmente para o tecido do gérmen, região do grão rica em óleo e em menor quantidade para o tecido amiláceo do endosperma (ROWLANDS; BRAMHALL, 1977). Assim sendo, os estados imaturos dessas espécies estarão expostos a baixas quantidades de inseticidas, permitindo desse modo, a sobrevivência da espécie mais tolerante, como observado em *S. oryzae*. Por outro lado, se a larva necessita se alimentar do gérmen com o objetivo de completar o seu ciclo, ela será morta, mas o dano terá acontecido.

Figura 6.8 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. oryzae*

Figura 6.9 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de milho, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. zeamais*

Figura 6.10 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. oryzae*

Figura 6.11 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento dos grãos de trigo, comparando os inseticidas usados para o controle de *S. zeamais*

Figura 6.12 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento testemunha, comparando as espécies de praga e os tipos de grão

Figura 6.13 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento com esfenvalerato, comparando as espécies de praga e os tipos de grão

Figura 6.14 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento com fenitrotion, comparando as espécies de praga e os tipos de grão

Figura 6.15 – Número médio de insetos (F1) observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo linear em função do tempo após o tratamento com a mistura fenitrothion + esfenvalerato, comparando as espécies de praga e os tipos de grão

6.2.2.3 Atividade de vôo de *S. oryzae* e *S. zeamais*

O modelo completo, em que constaram os efeitos principais de espécie de praga e tipo de grão, bem como a interação entre eles se ajustou bem aos dados, sendo que a *deviance* residual foi igual a 3,80 e a estatística X^2 residual foi igual a 4,02, ambas não significativas ($P > 0,98$) quando comparadas aos 12 graus de liberdade residuais.

Nota-se, pela Tabela 6.6, que existe efeito significativo ($P < 0,01$) para os efeitos principais de espécie de praga e de tipo de grão, e não para a interação entre esses dois fatores ($P = 0,0731$), indicando que o efeito da espécie de praga independe do tipo de grão e vice-versa.

Os resultados apresentados na Figura 6.15 mostram que os insetos criados no milho apresentaram maior atividade de vôo do que aqueles criados no trigo, outrossim, a espécie *S. zeamais* apresentou maior atividade de vôo quando comparada à espécie *S. oryzae*.

As diferenças comportamentais observadas entre as duas espécies, sugerem a maior capacidade de dispersão natural de *S. zeamais*, a qual teria grande potencial para migrar dos armazéns para o campo e vice-versa. Essa migração favorece a infestação dos grãos, mesmo antes de serem colhidos, podendo assim, causar grandes perdas durante o período de armazenagem. Por outro lado, a migração também favorece o cruzamento de populações vindas de armazéns (familiares e comerciais), onde são expostas a diferentes níveis de pressão de seleção por inseticidas com populações que habitam no campo, as quais não têm contato com esses produtos químicos. Assim sendo, o grande fluxo gênico ocasiona a diluição da resistência, facilitando o controle químico dessa espécie praga. Caso contrário ocorre com *S. oryzae*, que devido a sua baixa atividade de vôo, permanece restrita ao ambiente do armazém onde a constante pressão de seleção por inseticidas facilita a evolução da resistência. Ao longo do tempo, essa característica parece ter favorecido a maior tolerância a inseticidas de *S. oryzae* em relação a *S. zeamais*. Nesse sentido, a maior tolerância de *S. oryzae* aos organofosforados (CHAMP; CRIBB, 1965; SAMSON; PARKER, 1989b) e a maior variabilidade genética de *S. zeamais* (GRENIER; PINTUREAU; NARDON, 1994) têm sido reportada.

Embora, diversos trabalhos tenham demonstrado a elevada eficiência dos organofosforados no controle de *Sitophilus spp.* (HINDMARSH; MACDONALD, 1980; MARANHÃO; OLIVEIRA, 1987; COLLINS et al, 1993; PEREIRA et al, 1997; PINTO et al, 1997; SMIDERLE; CICERO, 1998; SGARBIERO; TREVIZAN; BAPTISTA, 2003) a resistência de populações brasileiras de *S. oryzae* a essa classe de inseticidas também têm sido demonstrada (PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1993). Situação oposta à observada em *S. zeamais* onde, apenas leve resistência ao clorpirifós metil tem sido reportada recentemente (RIBEIRO et al, 2003; FRAGOSO; GUEDES; REZENDE, 2003).

Foi observado um efeito estimulante aparente do grão de milho sobre a atividade de vôo das duas espécies. Isso significa, que as infestações no campo ocorrem principalmente por migração de populações procedentes de armazéns contendo milho. *S. oryzae* quando criado sobre grãos de milho apresentou atividade de vôo parecida a *S. zeamais* quando criado sobre grãos de trigo. Sob condições de laboratório as duas espécies podem ser criadas em ambos os tipos de

grão, mas sob condições de armazém existe uma marcada preferência de *S. oryzae* por trigo e *S. zeamais* por milho (ATHIÉ; PAULA, 2002). Nesse aspecto, Rossetto (1969), avaliando amostras de milho coletadas no Estado de São Paulo, encontrou 169 amostras infestadas com *S. zeamais*, 11 amostras infestadas com *S. oryzae* e *S. zeamais*, e apenas uma amostra infestada com *S. oryzae*. Quando ambas espécies infestam a mesma massa de grãos a competição entre elas resulta na eliminação de *S. oryzae* em milho e *S. zeamais* em trigo (BIRCH, 1954 apud COOMBS; PORTER, 1986). Dessa forma, pode-se afirmar que a infestação no campo será quase que exclusivamente devido a *S. zeamais*. Diversos trabalhos têm mostrado que *S. zeamais* é a única espécie desse gênero que infesta milho ao nível de campo (WILLIAMS; FLOYD, 1970; TAYLOR, 1971; GILES; ASHMAN, 1971; CHESNUT, 1972; HODGES et al, 1998). De forma similar, também tem sido reportada a maior atividade de vôo dessa espécie dentro dos armazéns (LIKHAYO; HODGES, 2000) e sob condições de laboratório (COOMBS; PORTER, 1986).

Tabela 6.6 - Análise da *deviance* para o modelo binomial com função de ligação logística

Causa de Variação	Graus de Liberdade	<i>Deviance</i>	$\text{Pr}>\chi^2$
Espécie de praga	1	14,66	0,0001
Tipo de grão	1	11,77	0,0006
Espécie × Tipo de grão	1	3,21	0,0731
Resíduo	12	3,80	0,9868

Figura 6.16 – Porcentagem média de insetos que voaram em função do tipo de grão e da espécie de inseto

6.3 Conclusões

- O fenitrothion é eficiente no controle de *S. oryzae* e *S. zeamais*.
- *S. zeamais* é mais susceptível ao fenitrothion do que *S. oryzae*.
- As duas espécies são altamente tolerantes ao esfenvalerato.
- Não existe efeito tóxico na mistura de fenitrothion e esfenvalerato no controle de ambas espécies.
- Há influência do tipo de grão na eficiência de controle do fenitrothion.
- O fenitrothion é eficiente na supressão da progênie (F1) de *S. oryzae* e *S. zeamais*.
- *S. oryzae* apresenta maior número de progênie (F1) em trigo do que em milho.
- *S. zeamais* apresenta igual número de progênie em ambos os tipos de grão.
- *S. zeamais* apresenta maior atividade de vôo do que *S. oryzae*.
- Há influencia do tipo de grão na atividade de vôo de ambas espécies.

Referências

ADELSBACH, T.L.; TJEERDEMA, R.S. Chemistry and fate of fenvalerate and esfenvalerate. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v. 176, p. 137-154, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>>. Acesso em: 24 ago. 2006.

ALLEONI, B.; BAPTISTA, G.C. Controle e danos de *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) em grãos de milho armazenados (*Zea mays* L.). **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 77, p. 79-88, 2002.

ALMEIDA FILHO, A.J.; FONTES, L.S.; ARTHUR, V. Determinação da perda de peso do milho (*Zea mays*) provocada por *Sitophilus oryzae* e *Sitophilus zeamais*. **Ecossistema**, Espírito Santo do Pinhal, v. 27, p. 41-44, 2002.

ARTHUR, F.H. Efficacy of chlorpyrifos-methyl for control of maize weevils (Coleoptera: Curculionidae) and red flour beetles (Tenebrionidae) in mixtures of treated and untreated corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 85, p. 554-560, 1992.

ARTHUR, F.H. Grain protectants: Current status and prospects for the future. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v.32, p. 293-302, 1996.

ARTHUR, F.H. Knockdown, mortality, and progeny production of lesser grain borers (Coleoptera: Bostrichidae) and rice weevils (Coleoptera: Curculionidae) exposed for short intervals on wheat treated with cyfluthrin. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 92, p. 1198-1205, 1999.

ARTHUR, F.H.; YUE, B.; WILDE, G.E. Susceptibility of stored-product beetles on wheat and maize treated with thiamethoxam: effects of concentration, exposure interval, and temperature. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 40, p. 527-546, 2004.

ATHANASSIOU, C.G. Toxicity of beta cyfluthrin applied alone or in combination with diatomaceous earth against adults of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium confusum* Du Val (Coleoptera: Tenebrionidae) on stored wheat. **Crop Protection**, Guildford, v. 25, p. 788-794, 2006.

ATHANASSIOU, C.G.; KAVALLIERATOS, N.G.; TSAGANOU, F.C.; VAYIAS, B.J.; DIMIZAS, C.B.; BUCHELOS, C. Th. Effect of grain type on the insecticidal efficacy of SilicoSec against *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae). **Crop Protection**, Guildford, v. 22, p. 1141-1147, 2003.

ATHIÉ, I.; PAULA, D.C. **Insetos de grãos armazenados: aspectos biológicos e identificação**. 2. ed. São Paulo: Varela, 2002. 244 p.

AVILÉS P., R.; AUCHET, F.; ACEVEDO, R. Dimorfismo sexual y determinación de la proporción de hembras y machos de *Sitophilus oryzae* Linné (Coleoptera: Curculionidae) en arroz almacenado. **Ciencias de la Agricultura**, La Habana, v. 6, p. 25-28, 1980.

BAKER, J.E. Development of four strains of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) on barley, corn (maize), rice, and wheat. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 24, p. 193-198, 1988.

BALL, H.J.; SU, P.P. Effect of sublethal doses of carbofuran and carbaryl on fecundity and longevity of the female western corn root worm. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 72, p. 873-876, 1979.

BESKOW, P.; DECKERS, D. Legislação brasileira de armazenamento de grãos. In: LORINI, I.; MIIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002. cap. 1, p. 27-53.

BENGSTON, M.; DAVIES, R.A.H.; DESMARCHELIER, J.M.; HENNING, R.; MURRAY, W.; SIMPSON, B.W.; SNELSON, J.T.; STICKA, R.; WALLBANK, B.E. Organophosphorothioates and synergised synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, London, v. 14, p. 373-384, 1983.

BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B. Ação específica de piretróides sinergizados no controle de *Sitophilus zeamais* Motschulsky e possibilidades de seu emprego na proteção de grãos armazenados. **Biológico**, São Paulo, v. 41, p. 287-293, 1975.

BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B.; HOJO, H.; CHIBA, S. Observações sobre a eficiência do cyfluthrin e do fenitrothion em ensaio de preservação de milho armazenado. **Biológico**, São Paulo, v. 50, p. 263-269, 1984.

BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B.; OLIVEIRA, D.A.; CHIBA, S. Avaliação da ação residual de alguns inseticidas organofosforados e piretróides no controle de infestações de *Sitophilus zeamais* Motschulsky, 1855, em milho armazenado. **Biológico**, São Paulo, v. 49, p. 265-273, 1983.

CALABRESE, E.J.; BALDWIN, L.A. The marginalization of hormesis. **Human & Experimental toxicology**, Hampshire, v. 19, p. 32-40, 2000.

CARTER, S.W.; CHADWICK, P.R.; WICKHAM, J.C. Comparative observations on the activity of pyrethroids against some susceptible and resistant stored products beetles. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 11, p. 135-142, 1975.

CHAMP, B.R.; CRIBB, J.N. Lindane resistance in *Sitophilus oryzae* (L.) and *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera, Curculionidae) in Queensland. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 1, p. 9-24, 1965.

CHELLIAH, S.; FABELLAR, L.T.; HEINRICHS, E.A. Effect of sub-lethal doses of three insecticides on the reproductive rate of brown planthopper, *Nilaparvata lugens*, on rice. **Environmental Entomology**, College Park, v. 9, p. 778-780, 1980.

CHESNUT, T.L. Flight habits of the maize weevil as related to field infestation of corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 65, p. 434-435, 1972.

COLLINS, P.J.; LAMBKIN, T.M.; BRIDGEMAN, B.W.; PULVIRENTI, C. Resistance to grain-protectant insecticides in coleopterus pests of stored cereals in Queensland, Australia. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 86, p. 239-245, 1993.

COOMBS, C.W.; PORTER, J.E. Some factors affecting the infestation of wheat and maize by *Sitophilus oryzae* (L.) and *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 22, p. 33-41, 1986.

DAGLISH, G.J.; WALLBANK, B.E. Efficacy of diflubenzuron plus methoprene against *Sitophilus oryzae* and *Rhyzopertha dominica* in stored sorghum. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 41, p. 353-360, 2005.

DAGLISH, G.J.; EELKEMA, M.; HARRISON, L.M. Control of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) in paddy rice using chlorpyrifos-methyl or fenitrothion in combinations with several other protectants. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 32, p. 247-253, 1996.

DEMÉTRIO, C.G.B. **Modelos lineares generalizados em experimentação agrônômica**. 3.ed. Piracicaba: ESALQ, 2002. 117 p.

DITTRICH, V.; ERNST, G.H.; RUESH, O.; UK, S. Resistance mechanisms in sweetpotato whitefly (Homóptera: Aleyrodidae) populations from Sudan, Turkey, Guatemala, and Nicaragua. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 83, p. 1665-1670, 1990.

EDEN, W.G. Effect of husk cover of corn on rice weevil damage in Alabama. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 45, p. 543-544, 1952.

EL-LAKWAH, F.; ABDEL-SALAM. The action of some organophosphates in sublethal doses of *Spodoptera littoralis* (Boisd.). **Anzeiger Fur Schaedlingskunde Pflanzenschutz Umweltschutz**, Berlin, v. 47, p. 28-30, 1974.

EVANS, N.J. The effectiveness of various insecticides on some resistant beetle pests of stored products from Uganda. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 21, p. 105-109, 1985.

FARONI, L.R.D. Manejo das pragas dos grãos armazenados e sua influência na qualidade do produto final. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 17, p. 36-43, 1992.

FLOYD, E.H.; OLIVER, A.D.; POWELL, J.D. Damage to corn in Louisiana caused by stored grain insects. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 52, p. 612-615, 1959.

FORBES, V.E. Is hormosis an evolutionary expectation? **Functional Ecology**, Oxford, v. 14, p. 12-24, 2000.

FRAGOSO, D.B.; GUEDES, R.N.C.; REZENDE, S.T. Glutathione S-transferase detoxification as a potential pyrethroid resistance mechanism in the maize weevil, *Sitophilus zeamais*. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 109, p. 21-29, 2003.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R.P.L.; BAPTISTA, G.C.; BERTI FILHO, E.; PARRA, J.R.P.; ZUCCHI, R.A.; ALVES, S.B.; VENDRAMIM, J.D.; MARCHINI, L.C.; LOPES, J.R.S.; OMOTO, C. **Entomologia agrícola**. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.

GILES, P.H. Observations in Kenya on the flight activity of stored products insects, particularly *Sitophilus zeamais* Motsch. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 4, p. 317-329, 1969.

GILES, P.H.; ASHMAN, F. A study of pre-harvest infestation of maize by *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera, Curculionidae) in the Kenya highlands. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 7, p. 69-83, 1971.

GRENIER, A.M.; PINTUREAU, B.; NARDON, P. Enzymatic variability in three species of *Sitophilus* (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 30, p. 201-213, 1994.

GUEDES, R.N.C. **Detecção e herança da resistência ao DDT e a piretróides em *Sitophilus zeamais* Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae)**. 1993. 67 p. Dissertação (Mestrado em Entomologia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

GUEDES, R.N.C.; ZHU, K.Y. Characterization of malathion resistance in a Mexican population of *Rhyzopertha dominica*. **Pesticide Science**, London, v. 53, p. 15-20, 1998.

GUEDES, R.N.C.; DOVER, B.A.; KAMBHAMPATI, S. Resistance to chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, and malathion in Brazilian and U.S. populations of *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 89, p. 27-32, 1996.

GUEDES, R.N.C.; KAMBHAMPATI, S.; DOVER, B.A.; ZHU, K.Y. Biochemical mechanisms of organophosphate resistance in *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) populations from the United States and Brazil. **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 87, p. 581-586, 1997.

HAGSTRUM, D.W.; REED, C.; KENKEL, P. Management of stored wheat insect pests in the USA. **Integrated Pest Management Reviews**, London, v.4, p. 127-142, 1999.

HEATHER, N.W. Sex-linked resistance to pyrethroids in *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 22, p. 15-20, 1986.

HINDMARSH, P.S.; MACDONALD, I.A. Field trials to control insect pests of farm-stored maize in Zambia. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 16, p. 9-18, 1980.

HODGES, R.J.; HALL, D.R.; MBUGUA, J.N.; LIKHAYO, P.W. The responses of *Prostephanus truncatus* (Coleoptera: Bostrichidae) and *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) to pheromone and synthetic maize volatiles as lures in crevice or flight traps. **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 88, p. 131-139, 1998.

HODJAT, S.H. Effect of sublethal doses of insecticides and of diet and crowding on *Dysdercus fasciatus* Sign. (Hem., Pyrrhocoridae). **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 60, p. 367-378, 1971.

JACKSON, A.E.M.; WILKINS, R.M. The effect of sub-lethal dosages of the synthetic pyrethroid fenvalerate on the reproductive rate of the aphid *Myzus persicae*. **Pesticide Science**, London, v. 16, p. 364-368, 1985.

KAVALLIERATOS, N.G.; ATHANASSIOU, C.G.; PASHALIDOU, F.G.; ANDRIS, N.S.; TOMANOVIC, Z. Influence of grain type on the insecticidal efficacy of two diatomaceous earth formulations against *Rhyzopertha dominica* (F) (Coleoptera: Bostrichidae). **Pest Management Science**, London, v. 61, p. 660-666, 2005.

KIRITANI, K. Biological studies on the *Sitophilus* complex (Coleoptera: Curculionidae) in Japão. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 1, p. 169-176, 1965.

KIRK, V.M. Some flight habits of the rice weevil. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 58, p. 155-156, 1965.

KUENEN, D.J. Influence of sublethal doses of DDT upon the multiplication rate of *Sitophilus granarius* (Coleoptera: Curculionidae). **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 1, p. 147-152, 1958.

LALE, N.E.S.; MUSTAPHA, A. Potential of combining neem (*Azadirachta indica* A. Juss) seed oil with varietal resistance for the management of the cowpea bruchid, *Callosobruchus maculatus* (F.). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 36, p. 215-222, 2000.

LEORA SOFTWARE. **POLO-PC**: a user's guide to Probit Or Logit analysis. LeOra Software, Berkeley, CA. 1987.

LIKHAYO, P.W.; HODGES, R.J. Field monitoring *Sitophilus zeamais* and *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) using refuge and flight traps baited with synthetic pheromone and cracked wheat. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 36, p. 341-353, 2000.

- LORINI, I.; GALLEY, D.J. Effect of the synergists piperonyl butoxide and DEF in deltamethrin resistance on strains of *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrychidae). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 29, p. 749-755, 2000.
- LUCKEY, T.D. Insecticide hormoligosis. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 61, p. 7-12, 1968.
- MARANHÃO, E.A.A.; OLIVEIRA, J.V. Efeito residual de inseticidas sobre *Sitophilus zeamais* Mots., 1855, em grãos de milho (*Zea mays* L.) e sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 16, p. 61-71, 1987.
- MARCIC, D. The effects of clofentezine on life-table parameters in two-spotted spider mite *Tetranychus urticae*. **Experimental and Applied Acarology**, Amsterdam, v. 30, p. 249-263, 2003.
- MARTINS, D.S.; FARONI, L.R.D.; SILVA, F.A.P.; SOUZA, O.F.F. Avaliação das perdas do milho, antes da colheita e no armazenamento, pelo gorgulho (*Sitophilus spp.*) e pela traça (*Sitotroga cerealella*) na microrregião de Viçosa, MG. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 9, p. 6-8, 1984.
- MATIOLI, C.H.; MATIOLI, J.C.; ALMEIDA, A.A. Localização dos orifícios de emergência dos adultos de *Sitophilus oryzae* (L., 1763) nos grãos de milho. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 13, p. 22-24, 1988.
- MATIOLI, J.C. Estimativas dos danos provocados em grãos de milho pelo ataque de *Sitophilus oryzae* (L., 1763) (Coleoptera, Curculionidae). **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 6, p. 43-53, 1981.
- MATIOLI, J.C.; ALMEIDA, A.A. Alterações nas características químicas dos grãos de milho causadas pela infestação de *Sitophilus oryzae* (L., 1763). I – Umidade e composição mineral. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 4, p. 36-46, 1979a.
- MATIOLI, J.C.; ALMEIDA, A.A. Alterações nas características químicas dos grãos de milho causadas pela infestação de *Sitophilus oryzae* (L., 1763). II – Teor e índice de acidez do óleo. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 4, p. 47-56, 1979b.

MATIOLI, J.C.; ALMEIDA, A.A. Alterações nas características químicas dos grãos de milho causadas pela infestação de *Sitophilus oryzae* (L., 1763). III – Nitrogênio total e carboidratos. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 4, p. 57-68, 1979c.

MINETT, W.; WILLIAMS, P. Assesment of non-uniform malathion distribution for insect control in a commercial wheat silo. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 12, p. 27-33, 1976.

MORSE, J.G. Agricultural implications of pesticide-induced hormesis of insects and mites. **Human & Experimental Toxicology**, Hampshire, v. 17, p. 266-269, 1998.

MORSE, J.G.; ZAREH, N. Pesticide-induced hormoligosis of citrus thrips (Thysanoptera: Thripidae) fecundity. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 84, p. 1169-1174, 1991.

NYAMBO, B.T. Post-harvest maize and sorghum grain losses in traditional and improved stores in south Nyanza district, Kenya. **International Journal of Pest Management**, London, v. 39, p. 181-187, 1993.

PACHECO, I.A.; SARTORI, M.R.; BOLONHEZI, S. Resistência ao malation, pirimifós-metílico e ao fenitrothion em coleópteros-praga de grãos armazenados – fase II. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 18, p. 32-39, 1993.

PEREIRA, R.V.S.; FURIATTI, R.S.; LAZZARI, F.A.; PINTO A.R. Jr. Avaliação de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), e *Rhyzopertha dominica* (Fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em milho armazenado. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 26, p. 411-416, 1997.

PINTO Jr., A.R.P.; FURIATTI, R.S.; PEREIRA, P.R.V.S.; LAZZARI, F.A. Avaliação de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), e *Rhyzopertha dominica* (Fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em arroz armazenado. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 26, p. 285-290, 1997.

POWELL, J.D.; FLOYD, E.H. The effect of grain moisture upon development of the rice weevil in green corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 53, p. 456-458, 1960.

PRICKETT, A.J. The cross-resistance spectrum of *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) heterozygous for pyrethrin resistance. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 16, p. 1925, 1980.

RIBEIRO, B.M.; GUEDES, R.N.C.; OLIVEIRA, E.E.; SANTOS, J.P. Insecticide resistance and synergism in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 39, p. 21-31, 2003.

ROSSETTO, C.J. O complexo de *Sitophilus spp.* (Coleoptera: Curculionidae) no estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 28, p. 127-148, 1969.

ROSSETTO, C.J. **Resistência de milho a pragas da espiga, *Helicoverpa zea* (Boddie), *Sitophilus zeamais* Motschulsky e *Sitotroga cerealella* (Olivier)**. 1972. 144 p. Tese (Doutorado em Entomologia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1972.

ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. II. 1966-1969. **Residue Reviews**, New York, v. 34, p. 91-161, 1971.

ROWLANDS, D.G.; BRAMHALL, J.S. The uptake and translocation of malathion by the stored wheat grain. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 13, p. 13-22, 1977.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J. Relative potency of grain protectants on maize, paddy rice, and wheat. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 25, p. 31-38, 1989a.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J. Laboratory studies on protectants for control of coleoptera in maize. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 25, p. 49-55, 1989b.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J.; HALL, E.A. Synergized deltamethrin as a protectant against *Sitophilus zeamais* Motsch. and *S. oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) on stored maize. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 26, p. 155-161, 1990.

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT User's guide 8.0**. Cary, 1999. 1 CD - ROM.

SGARBIERO, E.; TREVIZAN, L.R.P.; BAPTISTA, G.C. Pirimiphos-methyl residues in corn and popcorn grains and some of their processed products and the insecticide action on the control of *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, Londrina, v. 32, p. 707-711, 2003.

SMIDERLE, O.J.; CICERO, S.M. Tratamento inseticida e qualidade de sementes de milho. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 20, p. 462-469, 1998.

SMIRNOFF, W.A. Residual effects of *Bacillus thuringiensis* and chemical insecticide treatments on spruce budworm (*Choristoneura fumiferana* Clemens). **Crop Protection**, Guildford, v. 2, p. 225-230, 1983.

STARK, J.D.; BANKS, J.E. Population-level effects of pesticides and other toxicants on arthropods. **Annual Review of Entomology**, Stanford, v. 48, p. 505-519, 2003.

STEWART, J.G.; PHILOGENE, B.J.R. Sub-lethal effects of fenitrothion on the development of a parental generation of *Manduca sexta*. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 33, p. 315-319, 1983.

TAYLOR, T.A. On the flight activity of *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera, Curculionidae) and some other grain-infesting beetles in the field and a store. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 6, p. 295-306, 1971.

THAUNG, M.; COLLINS, P.J. Joint effects of temperature and insecticides on mortality and fecundity of *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) in wheat and maize. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 79, p. 909-914, 1986.

WALKER, T.F. Studies on effects of sublethal doses of p,p'DDT on oogenesis in the house-fly (*Musca domestica* L.) and on possible causes of abnormal oogenesis. **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 60, p. 291-301, 1970.

WEAVING, A.J.S. Grain protectants for use under tribal storage conditions in Rhodesia – 1. Comparative toxicities of some insecticides on maize and sorghum. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 11, p. 65-70, 1975.

WILLIAMS, R.N.; FLOYD, E.H. Flight habits of the maize weevil, *Sitophilus zeamais*. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 63, p. 1585-1588, 1970.

7 EFEITO INSETICIDA E AÇÃO RESIDUAL DE FENITROTION E ESFENVALERATO EM *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* MOTSCH.,1855 (COLEOPTERA: CURCULIONIDAE) E *Rhyzopertha dominica* (FABR.,1792) (COLEOPTERA: BOSTRICHIDAE) EM TRIGO ARMAZENADO

Resumo

Efeito inseticida e ação residual de fenitrothion e esfenvalerato em *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch.,1855 (Coleoptera: Curculionidae) e *Rhyzopertha dominica* (Fabr.,1792) (Coleoptera: Bostrichidae) em trigo armazenado

Os objetivos do presente trabalho foram estudar o efeito inseticida e a ação residual do organofosforado fenitrothion, do piretróide esfenvalerato e da mistura de ambos em *Sitophilus oryzae* (L.), *Sitophilus zeamais* Motsch (Coleoptera: Curculionidae) e em duas linhagens de *Rhyzopertha dominica* (Fabr.) (Coleoptera: Bostrichidae) em trigo armazenado e avaliar o número de progênie (F1) nas linhagens de *R. dominica* submetidas aos tratamentos químicos. *S. oryzae* e *S. zeamais* foram procedentes de laboratórios de criação; portanto, consideradas linhagens susceptíveis de referência. As populações de *R. dominica* foram coletadas em unidades armazenadoras de Campo Grande - MS e Santa Rosa - RS, denominadas linhagens CG e SR, respectivamente. Para o tratamento dos grãos foi utilizado o bico hidráulico de jato duplo, modelo, TJ-60 8002EVS. O sistema de aplicação foi calibrado de modo a se obter tratamento dos grãos na concentração teórica de 10 e/ou 0,5 mg.kg⁻¹ de fenitrothion e esfenvalerato, respectivamente. Os experimentos de eficácia foram instalados aos 15 dias, 30 dias e, a partir desta em intervalos mensais até 12 meses após o tratamento dos grãos, ou até que não houvesse mais mortalidade nas parcelas. Após a avaliação da mortalidade foram eliminados todos os indivíduos das linhagens de *R. dominica*, tanto os mortos quanto os vivos e os grãos foram mantidos por 90 dias a fim de se avaliar o número de progênie emergida. Para estimar a CL₅₀ os insetos foram expostos a resíduos secos dos inseticidas sobre a superfície interna de tubos de vidro. Comparando-se as curvas ajustadas de mortalidade das espécies e linhagens dentro dos inseticidas, bem como dos inseticidas dentro das espécies e linhagens, observou-se diferença significativa ($P < 0,0001$) em todos os casos. O esfenvalerato foi ineficiente no controle das espécies e linhagens estudadas; enquanto que o fenitrothion e a mistura de fenitrothion + esfenvalerato foram eficientes no controle de *S. zeamais* durante os 12 meses de avaliação; já *S. oryzae* foi mais tolerante aos inseticidas do que *S. zeamais*. A linhagem SR de *R. dominica* foi mais resistente do que a linhagem CG aos inseticidas testados. Foi constatado efeito sinérgico da mistura fenitrothion + esfenvalerato no controle das duas linhagens de *R. dominica*. As CL₅₀s estimadas concordaram parcialmente com os resultados obtidos nos testes de eficácia. O número de indivíduos da progênie F1 de *R. dominica* dependeu da linhagem, do inseticida e do tempo após a aplicação do inseticida. Na testemunha, a linhagem CG apresentou progênies mais elevadas do que a linhagem SR ($P = 0,0001$), sendo que ocorreu o inverso quando da aplicação dos inseticidas. Os fatores que influenciaram o controle das espécies e linhagens estudadas são discutidos no presente trabalho.

Palavras-chave: Controle químico; Tolerância; Resistência; Progenie; CL_{50} ; Sinergismo

Abstract

Insecticidal effect and residual action of fenitrothion and esfenvalerate on *Sitophilus oryzae* (L., 1763), *Sitophilus zeamais* Motsch., 1855 (Coleoptera: Curculionidae), and *Rhyzopertha dominica* (Fabr., 1792) (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat

The objectives of this work were to study the insecticidal effect and residual action of the organophosphorus insecticide fenitrothion, the pyrethroid esfenvalerate, and the mixture of both on *Sitophilus oryzae* (L.), *Sitophilus zeamais* Motsch (Coleoptera: Curculionidae), and on two lines of *Rhyzopertha dominica* (Fabr.) (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat, and to evaluate the number of offspring (F1) in *R. dominica* lines submitted to these chemical treatments. *S. oryzae* and *S. zeamais* came from rearing laboratories; therefore, these lines are considered references for susceptibility. The *R. dominica* populations were collected at storage units in Campo Grande - MS and Santa Rosa - RS, referred to as line CG and line SR, respectively. Grain treatment was accomplished by using a twin jet, model TJ-60 8002EVS hydraulic nozzle. The application system was calibrated to provide grain treatment at theoretical concentrations of 10 and/or 0.5 mg kg⁻¹ fenitrothion and esfenvalerate, respectively. The effectiveness experiments were installed at 15 days, 30 days, and at monthly intervals thereafter for 12 months after treating the grains, or until mortality ceased in the plots. After the mortality evaluation, all *R. dominica* individuals of both lines, either dead or alive, were eliminated and the grains were kept for 90 days in order to evaluate the number of emerged offspring. LC_{50} was estimated by exposing the insects to dry residues of the insecticides on the internal surface of glass tubes. By comparing the fitted mortality curves for insect species and lines within insecticides, as well as insecticides within species and lines, significant differences were observed ($P < 0.0001$) in all cases. Esfenvalerate was ineffective in controlling the species and lines studied, while fenitrothion and the fenitrothion + esfenvalerate mixture were effective to control *S. zeamais* during the 12 months of evaluation, since *S. oryzae* was more tolerant to the insecticides than *S. zeamais*. The SR line of *R. dominica* was more resistant to the insecticides tested than the CG line. A synergistic effect was verified for the fenitrothion + esfenvalerate mixture in controlling both *R. dominica* lines. The estimated LC_{50} values agreed in part with the results obtained in the effectiveness tests. The number of individuals in the F1 offspring of *R. dominica* was dependent on line, insecticide, and time after application of the insecticide. In the control, the CG line showed a higher number of offspring than the SR line ($P = 0.0001$), and the contrary was verified when insecticides were applied. The factors that influenced control of the species and lines studied are discussed in the present work.

Keywords: Chemical control; Tolerance; Resistance; Offspring; LC_{50} ; Synergism

7.1 Introdução

Segundo dados estimados pela FAO e pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento brasileiro, 10% da produção de grãos no Brasil é perdido pelo ataque de insetos durante o armazenamento (BESKOW; DECKERS, 2002a). Dentre as pragas que atacam os grãos de trigo, destacam-se *Sitophilus oryzae* (L.), *Sitophilus zeamais* (Motsch.) e *Rhyzopertha dominica* (Fabr.), sendo consideradas pragas primárias por terem a capacidade de perfurar o tegumento de grãos inteiros (GALLO et al., 2002).

Em razão dos problemas causados pelos insetos nos armazéns, no Brasil tem-se usado principalmente substâncias químicas para controlar essas pragas. Porém, a aplicação inadequada dessas substâncias tem favorecido a evolução da resistência a inseticidas (PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1993; LORINI; GALLEY, 1999; RIBEIRO et al, 2003). Por outro lado, quantidades sub-letais do inseticida podem estimular o crescimento populacional da praga (hormoligosis) (KUENEN, 1958; LUCKEY, 1968; MORSE, 1998). Diversos trabalhos têm mostrado a maior susceptibilidade de *R. dominica* aos piretróides (BENGSTON et al, 1987; ARTHUR, 1992; ARTHUR, 1994; ARTHUR, 1999) e *Sitophilus spp.* aos organofosforados (PEREIRA et al., 1997; PINTO et al., 1997). Nesse sentido, a mistura de um inseticida organofosforado e outro piretróide parece ser mais apropriado para o controle de coleopteros-praga do que a aplicação deles isoladamente (DESMARCHELIER, 1977; SAMSON; PARKER; JONES, 1989). Por outro lado, no Brasil, têm-se reportado resistência de *R. dominica* aos piretróides (LORINI; GALLEY, 1999) e organofosforados (GUEDES; DOVER; KAMBHAMPATI, 1996; PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1991), de *S. oryzae* ao DDT, lindane (MELLO, 1970) e organofosforados (PACHECO; SARTORI; BOLONHEZI, 1993) e de *S. zeamais* ao DDT, piretróides (GUEDES; LIMA; CRUZ, 1994; GUEDES et al, 1995) e mais recentemente leve resistência ao organofosforado clorpirifos metil (RIBEIRO et al, 2003; FRAGOSO; GUEDES; REZENDE, 2003).

Entre os inseticidas registrados no Brasil para o tratamento de trigo armazenado, citam-se o organofosforado fenitrothion e o piretróide esfenvalerato (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006). Diversos trabalhos têm demonstrado a elevada eficiência do fenitrothion no controle de pragas dos produtos armazenados (CHAMP et al, 1969; HYARI; KADOUM; LAHUE, 1977; THAUNG; COLLINS, 1986; COLLINS et al, 1993; PEREIRA et al,

1997). Contrariamente, existem poucos estudos sobre a eficiência do esfenvalerato no controle de pragas nos armazéns (PINTO et al, 1997; PEREIRA et al, 1997). O esfenvalerato é um inseticida relativamente novo, o qual possui propriedades físico-químicas parecidas ao fenvalerato, mas apresenta elevada eficiência no controle de insetos devido ao fato de que possui mais de 80% de isômeros com atividade inseticida em oposição aos 22% do fenvalerato (ADELSBACH; TJEERDEMA, 2003).

Nos estudos toxicológicos, a avaliação do crescimento populacional fornece informação mais precisa sobre o impacto de inseticidas em organismos alvo e não alvos do que a simples estimativas da dose/concentração letal cinquenta (DL_{50} , CL_{50}) (STARK; BANKS, 2003). Nesse sentido, vários trabalhos têm mostrado a importância de se avaliar a produção de progênie em experimentos de proteção de grãos com inseticidas residuais (EVANS, 1985; DAGLISH; EELKEMA; HARRISON, 1996; ARTHUR, 1999; DAGLISH; WALLBANK, 2005; ATHANASSIOU, 2006). Além dessas avaliações, Collins et al (1993) sugerem que os estudos de resistência deveriam incluir testes sobre superfície inerte e sobre grãos tratados a fim de obter melhor compreensão da importância da resistência. Os objetivos do presente trabalho foram estudar o efeito inseticida e residual do organofosforado fenitrotrion, do piretróide esfenvalerato quando utilizados isoladamente e em mistura contra *S. oryzae*, *S. zeamais* e duas linhagens de *R. dominica* em trigo armazenado e avaliar o número de progênie (F1) nas linhagens de *R. dominica* submetidas aos tratamentos químicos.

7.2 Desenvolvimento

7.2.1 Material e Métodos

7.2.1.1 Insetos

S. oryzae e *S. zeamais* foram procedentes dos laboratórios de criação de insetos do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo – CENA/USP, Piracicaba, SP e do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo – CNPMS/EMBRAPA, Sete Lagoas, MG, respectivamente. Tanto a população de *S. oryzae* como a de *S. zeamais* foram criadas nesses laboratórios por muito tempo na ausência de pressão seletiva por inseticidas,

sendo, portanto consideradas linhagens susceptíveis de referência. Duas populações de *R. dominica* foram coletadas em unidades armazenadoras de Campo Grande, MS (linhagem CG) e Santa Rosa, RS (linhagem SR) no ano de 1999. Na época da coleta, a população de Campo Grande era eficientemente controlada pelos inseticidas protetores de grãos armazenados; já em Santa Rosa apresentavam-se falhas no controle dessa praga. As espécies estudadas foram mantidas em criação sobre grãos de trigo livres de inseticidas até a instalação dos experimentos.

7.2.1.2 Tratamento dos grãos e bioensaios

O tratamento dos grãos, os testes de eficácia e os bioensaios para estimar a CL_{50} foram realizados conforme metodologia descrita nos capítulos 5 e 6. A temperatura e umidade relativa durante a pulverização foram 18°C e 72%, respectivamente. Os experimentos de eficácia foram instalados aos 15 dias, 30 dias e, a partir desta em intervalos mensais até 12 meses após o tratamento dos grãos, ou até que não houvesse mais mortalidade, totalizando 336 parcelas experimentais. Após a avaliação da mortalidade foram eliminados todos os indivíduos de *R. dominica*, tanto os mortos quanto os vivos e os grãos foram mantidos por 90 dias a fim de avaliar o número de progênie (F1) emergida nesse período. Além disso, nove amostras de grãos não tratados (testemunha) para cada linhagem também foram avaliadas.

7.2.1.3 Análise estatística

Para o teste de eficácia, devido a variável resposta do experimento (número de insetos mortos em $m = 40$ insetos) ter distribuição binomial, os dados foram analisados através da regressão logística, usando-se o procedimento logistic do SAS (SAS,1999). Primeiramente, foram ajustados 20 modelos (Tabela 7.1), contemplando desde o modelo mais simples, cujo preditor linear continha somente o intercepto ($\eta = \alpha$), até o modelo mais complicado cujo preditor linear continha interceptos e coeficientes de inclinação (relacionados ao tempo após a aplicação dos inseticidas) diferentes para as combinações dos níveis de inseticida com espécie de praga ($\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ij}x$). Para verificar o ajuste desses modelos foram utilizadas as estatísticas *deviance* e de Pearson X^2 generalizada, bem como o Critério de Informação de Akaike (AIC) como auxiliar na escolha do modelo mais adequado (DEMETRIO, 2001; SAS, 1999). Com base

no modelo escolhido na etapa anterior, foram calculadas as estimativas dos α_s e β_s , e o tempo letal 50, no qual ocorre a mortalidade de 50% dos insetos testados.

Para análise dos dados da progênie F1, a princípio foi considerado que essa variável tem distribuição de Poisson, por se tratar de uma contagem, contudo devido a superdispersão dos dados, a variável resposta foi avaliada usando a distribuição binomial negativa através do procedimento GENMOD do SAS (1999). Foram consideradas como variáveis explicativas, a linhagem de *R. dominica* e o inseticida (variáveis classificatórias) e o tempo após a aplicação dos inseticidas (variável quantitativa).

7.2.2 Resultados e Discussão

7.2.2.1 Experimentos de eficácia

Na Tabela 7.1 são apresentados as *deviances* e os X^2 residuais dos 20 modelos avaliados, bem como o valor do Critério de Informação de Akaike (AIC).

Observa-se, pela Tabela 7.1, que apenas os modelos 14 ($\eta = \alpha_{ij} + \beta_i x$), 17 ($\eta = \alpha_{ij} + \beta_j x$) e 20 ($\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ij} x$) se ajustam bem aos dados ($P > 0,05$), considerando a *deviance* e o X^2 residuais. Ademais, tem-se que a diferença de *deviances* entre os modelos 14 e 20 ($309,4 - 137,1 = 172,3$) e entre os modelos 17 e 20 ($277,2 - 137,1 = 140,1$), com 8 e 9 graus de liberdade, respectivamente, são ambas significativas ($P < 0,0001$), indicando que o modelo 20 deve ser o escolhido, o que já seria justificado pelo menor valor de AIC obtido por esse modelo.

O modelo 20 indica que existem diferenças significativas entre os α e β relativos aos inseticidas e as espécies e linhagens das pragas. A Tabela 7.2 mostra os valores estimados desses dois parâmetros para cada combinação de inseticida com espécie e linhagem da praga, bem como os tempos letais que matam 50% dos insetos, baseados nas estimativas desses dois parâmetros. As *deviances* e as estatísticas X^2 indicam que o modelo logístico linear ajustou-se bem nos 12 modelos advindos da combinação de inseticida com espécie e linhagem da praga, sendo que o menor nível de significância foi de 0,3171, para o caso da mistura dos inseticida fenitrothion + esfenvalerato usado na linhagem CG de *R. dominica*. Ademais, houve efeito significativo

($P > 0,05$) da regressão linear em todos os casos, isto é, houve efeito do tempo após a aplicação do inseticida sobre a mortalidade dos insetos.

Em alguns casos não foi possível estimar o tempo letal necessário para 50% de mortalidade (TL_{50}), devido a que valores de mortalidade inferiores a 50% foram obtidos no início dos experimentos como observado na linhagem SR de *R. dominica* exposta aos inseticidas fenitrothion, esfénvalerato e a mistura fenitrothion + esfénvalerato e as duas espécies de *Sitophilus* expostas ao esfénvalerato. Por outro lado, a mortalidade de *S. zeamais* exposto ao fenitrothion e à mistura fenitrothion + esfénvalerato foi de 98% ao final dos experimentos; dessa forma, o valor de TL_{50} estimado (12,54 meses) é apenas referencial, pois ele pode ser qualquer outro valor superior ao estimado.

Tabela 7.1 - *Deviances* e X^2 residuais e Critério de Informação de Akaike (AIC) para os 20 modelos avaliados

Modelo ¹	G.L.	<i>Deviances</i>		X^2		AIC
		Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	Valor	$\text{Pr}>\chi^2$	
1. $\eta = \alpha$	335	12381,9	<0,0001	9499,9	<0,0001	18447
2. $\eta = \alpha_i$	332	8364,4	<0,0001	7696,9	<0,0001	14435
3. $\eta = \alpha_j$	333	8503,2	<0,0001	7459,8	<0,0001	14572
4. $\eta = \alpha_{ij}$	324	1934,4	<0,0001	2039,0	<0,0001	8021
5. $\eta = \alpha + \beta x$	334	12061,1	<0,0001	9325,1	<0,0001	18128
6. $\eta = \alpha + \beta_i x$	331	8034,9	<0,0001	7403,0	<0,0001	14108
7. $\eta = \alpha + \beta_j x$	332	8851,0	<0,0001	7627,2	<0,0001	14922
8. $\eta = \alpha + \beta_{ij} x$	323	2203,6	<0,0001	337106,7	<0,0001	8292
9. $\eta = \alpha_i + \beta x$	331	8357,4	<0,0001	7613,2	<0,0001	14430
10. $\eta = \alpha_j + \beta x$	332	8489,7	<0,0001	7448,7	<0,0001	14561
11. $\eta = \alpha_{ij} + \beta x$	323	390,3	0,0061	373,3	0,0281	6479
12. $\eta = \alpha_i + \beta_i x$	328	7588,2	<0,0001	6872,1	<0,0001	13667
13. $\eta = \alpha_j + \beta_i x$	329	4105,7	<0,0001	4758,1	<0,0001	10183
14. $\eta = \alpha_{ij} + \beta_i x$	320	309,4	0,6543	286,5	0,9108	6404
15. $\eta = \alpha_i + \beta_j x$	329	5084,2	<0,0001	7327,8	<0,0001	11161
16. $\eta = \alpha_j + \beta_j x$	330	8235,5	<0,0001	7157,2	<0,0001	14310
17. $\eta = \alpha_{ij} + \beta_j x$	321	277,2	0,9632	280,3	0,9509	6370
18. $\eta = \alpha_i + \beta_{ij} x$	320	763,4	<0,0001	3661602541	<0,0001	6858
19. $\eta = \alpha_j + \beta_{ij} x$	321	1539,7	<0,0001	9992,0	<0,0001	7633
20. $\eta = \alpha_{ij} + \beta_{ij} x$	312	137,1	1,0000	125,6	1,0000	6248

¹O índice i refere-se às espécies de praga, o índice j aos tipos de inseticidas e a variável x ao número de meses após a aplicação dos inseticidas.

Tabela 7.2 – Graus de liberdade, *deviances* e X^2 residuais, para o modelo logístico linear, estimativa dos parâmetros α e β , nível descritivo de probabilidade para o efeito de regressão linear e Tempo Letal 50 (TL₅₀)

Espécie / Linhagem	G.L	Deviance		X ²		Parâmetros		Regressão	TL ₅₀ (meses)
		Valor	Pr>χ ²	Valor	Pr>χ ²	α	β	linear (Pr>χ ²)	
Fenitrotrion									
R. dominica SR	16	5,92	0,9890	5,00	0,9957	-0,713	-1,434	<0,0001	-
R. dominica CG	16	8,16	0,9441	6,66	0,9793	1,244	-1,266	<0,0001	0,98
S. oryzae	37	25,42	0,9249	23,34	0,9609	8,010	-0,711	<0,0001	11,27
S. zeamais	37	4,46	1,0000	4,07	1,0000	95,502	-7,619	0,0013	≥12,54
Esfenvalerato									
R. dominica SR	22	13,29	0,9247	11,21	0,9716	-1,666	-0,587	<0,0001	-
R. dominica CG	22	6,45	0,9995	6,47	0,9995	0,508	-0,305	<0,0001	1,67
S. oryzae	19	2,22	1,0000	2,02	1,0000	1,231	-12,020	0,0483	0,10
S. zeamais	19	16,25	0,6403	14,68	0,7426	-1,396	-0,321	<0,0001	-
Fenitrotrion + Esfenvalerato									
R. dominica SR	25	14,12	0,9596	13,43	0,9708	-0,553	-0,229	<0,0001	-
R. dominica CG	25	27,25	0,3436	27,80	0,3171	3,674	-0,638	<0,0001	5,76
S. oryzae	37	11,94	1,0000	9,88	1,0000	9,209	-0,781	<0,0001	11,79
S. zeamais	37	1,64	1,0000	1,02	1,0000	95,502	-7,619	0,0013	≥12,54

Comparando-se as curvas ajustadas das espécies e linhagens dentro dos inseticidas, bem como dos inseticidas dentro das espécies e linhagens, observou-se diferenças significativas ($P < 0,0001$) em todos os casos, isto é, no mínimo duas curvas ajustadas para espécies e linhagens são significativamente diferentes dentro de cada inseticida, o mesmo valendo para o caso da comparação das curvas dos inseticidas dentro das espécies e linhagens. Nas Figuras 7.1 a 7.7 apresentam-se as mortalidades observadas e as curvas ajustadas, respectivamente, para cada inseticida e para cada espécie e linhagem. A comparação das curvas de mortalidade mais semelhantes dentro de cada inseticida, através da diferença de *deviances*, mostrou diferenças significativas ($P < 0,05$) entre as curvas. A avaliação nas 336 observações testemunhas mostrou média de mortalidade de 0,13%, sendo 3 observações com 5% e 12 com 2,5%.

Quando o inseticida esfenvalerato foi utilizado isoladamente, a linhagem CG de *R. dominica* apresentou a maior % de mortalidade (Figura 7.2), apesar do inseticida ter conseguido matar apenas 60% dos indivíduos testados, aos 15 dias após o tratamento dos grãos. Para a linhagem SR de *R. dominica* e para as duas espécies de *Sitophilus* esse inseticida não conseguiu causar mortalidade de 50% dos insetos em qualquer tempo de avaliação.

O inseticida fenitrothion e a mistura fenitrothion + esfenvalerato mataram 100% dos indivíduos da espécie *S. zeamais* praticamente durante todos os 12 meses de avaliação, enquanto para espécie *S. oryzae* o fenitrothion e a mistura fenitrothion + esfenvalerato causaram mortalidade em 100% dos insetos até o quinto mês de avaliações, após o qual, a mortalidade foi diminuindo até chegar a pouco menos de 50% no décimo segundo mês (Figura 7.1 e 7.3).

Em termos gerais, houve maior tolerância de *S. oryzae* ao fenitrothion e à mistura fenitrothion + esfenvalerato quando comparado a *S. zeamais*. Uma explicação para esses resultados está no fato de *S. zeamais* ter grande capacidade de migração dos armazéns para o campo e vice-versa (GILES; ASHMAN, 1971; CHESNUT, 1972). Esse comportamento causaria grande fluxo gênico entre as populações dessa espécie, favorecendo assim, a diluição da resistência. Por outro lado, *S. oryzae* é uma espécie praticamente restringida ao armazém, onde fica exposta a constante pressão seletiva por inseticidas (CHAMP; CRIBB, 1965). Similares resultados foram obtidos por Samson; Parker (1989), os quais registraram melhor controle de *S. zeamais* do que *S. oryzae* quando inseticidas organofosforados foram utilizados, porém a toxicidade do piretróide deltametrina foi similar para ambas espécies.

As duas linhagens de *R. dominica* se mostraram mais tolerantes aos inseticidas do que ambas espécies de *Sitophilus*, com exceção da linhagem CG, a qual apresentou maior susceptibilidade ao piretróide. A menor capacidade de locomoção de *R. dominica* na massa de grãos é uma característica comportamental que favorece a tolerância dessa espécie, pois o inseto permanece exposto à menor quantidade de inseticida quando comparado a *Sitophilus spp* (SURTEES, 1963a; SURTEES, 1963b). Embora *R. dominica* apresente grande capacidade de vôo, raramente infesta os grãos no campo. A migração dessa espécie ocorre principalmente de um silo para outro (ATHIÉ; PAULA, 2002), conseqüentemente, a evolução da resistência também estaria sendo favorecida por essa característica.

Foi observado maior grau de resistência da linhagem SR de *R. dominica* aos inseticidas testados quando comparada à linhagem CG. Na época da coleta, a linhagem SR de *R. dominica* era mais difícil de controlar do que a linhagem CG, sendo que, após a criação de ambas linhagens durante seis anos na ausência de pressão seletiva por inseticidas, teoricamente era de se esperar a regressão da resistência na linhagem SR, mas ela sempre foi mais resistente do que a linhagem CG aos inseticidas testados. Dessa forma, os resultados sugerem a estabilidade da resistência na linhagem SR, a mesma que traria complicações práticas para o manejo desse fenômeno biológico, pois o princípio da rotação de inseticidas ou suspensão do tratamento químico, como tática de manejo, baseia-se na reversão da resistência na ausência de pressão seletiva. Mason (1998), estudando a evolução da resistência de *Oryzaephilus surinamensis* (L.) ao malation na ausência do inseticida, observou respostas diferentes nas linhagens avaliadas, existindo seleção para e contra alelos que conferem resistência e possivelmente a favor de alelos modificadores que reduzem o custo adaptativo da resistência em um ambiente livre de inseticida.

As diferenças de susceptibilidade entre as linhagens estudadas concordam com os resultados obtidos por Pacheco; Sartori; Bolonhezi (1993) os quais não detectaram resistência ao malation, pirimifós-metil e fenitrothion em populações de *R. dominica* coletadas no estado de Mato Grosso do Sul e por Lorini; Galley (1999) que registraram razões de resistência a deltametrina entre moderada a elevada nas populações coletadas em Santa Rosa, RS. A região sul do país é pioneira na armazenagem de grãos alimentícios a granel, principalmente trigo (PUZZI, 2000) e o número de unidades armazenadoras no Rio Grande do Sul é bem maior ao do Mato Grosso do Sul (BESKOW; DECKERS, 2002b). Essas características explicariam o porque do maior número de casos de resistência a inseticidas em populações de *R. dominica* procedentes do

estado de Rio Grande do Sul, pois a elevada pressão de seleção durante muito tempo, deve ter favorecido a evolução desse fenômeno.

Houve efeito sinergista da mistura fenitrothion + esfenvalerato no controle das duas linhagens de *R. dominica*. Na linhagem CG foi inicialmente observado efeito tóxico do tipo aditivo entre os inseticidas; já a partir do segundo mês após o tratamento dos grãos o efeito tóxico da mistura foi de tipo sinergista (Figura 7.4). Na linhagem SR os níveis de controle foram muito baixos; mesmo assim, foi constatado efeito sinergista desde o início dos experimentos (Figura 7.5). Por outro lado, não foi observado efeito sinergista da mistura no controle de *S. oryzae* e *S. zeamais*, sendo o fenitrothion o responsável exclusivo da mortalidade nas duas espécies, as mesmas que se apresentaram como altamente susceptíveis a esse inseticida. Por outro lado, ambas espécies apresentaram elevada tolerância ao esfenvalerato (Figuras 7.6 e 7.7).

Alguns trabalhos têm mostrado efeito tóxico do tipo aditivo (DESMARCHELIER, 1977; DAGLISH, 1998) e do tipo sinergista (DAGLISH; EELKEMA; HARRISON, 1996) quando misturado um inseticida organofosforado e outro piretróide, no controle de coleópteros praga dos grãos armazenados. Os resultados obtidos neste experimento indicam que o efeito tóxico da mistura de inseticidas depende das moléculas envolvidas e da espécie a ser controlada. Sendo assim, a mistura desses inseticidas visando o controle simultâneo de *R. dominica* e *Sitophilus spp.* nem sempre é a tática mais apropriada.

O aumento da eficiência dos piretróides mediante adição do sinergista butóxido de piperonila é conhecida (BITRAN; CAMPOS, 1975; CARTER; CHADWICK; WICKHAM, 1975; SAMSON; PARKER; HALL, 1990; LORINI; GALLEY, 2000; RIBEIRO et al, 2003). Assim, o fenvalerato foi eficiente no controle de *S. zeamais* quando sinergisado com butóxido de piperonila (BITRAN et al, 1983; BITRAN et al, 1984) e a mistura de fenitrothion + fenvalerato + butóxido de piperonila foi eficiente no controle de várias linhagens de *S. oryzae* e *R. dominica* em trigo armazenado (BENGSTON et al, 1983). Por tanto, considerando que o esfenvalerato tem maior atividade inseticida que seu predecessor fenvalerato (ADELSBACH; TJEERDEMA, 2003), o uso do sinergista butóxido de piperonila poderia melhorar a eficiência do esfenvalerato na proteção dos grãos armazenados.

Figura 7.1 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com fenitrocion

Figura 7.2 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com esfenvalerato

Figura 7.3 – Porcentagens de mortalidade observadas e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com a mistura fenitrotrion + esfenvalerato

Figura 7.4 – Porcentagens de mortalidade observadas na linhagem CG de *Rhyzopertha dominica* e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com os inseticidas fenitrothion, esfenvalerato e a mistura fenitrothion + esfenvalerato

Figura 7.5 – Porcentagens de mortalidade observadas na linhagem SR de *Rhyzopertha dominica* e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com os inseticidas fenitrothion, esfenvalerato e a mistura fenitrothion + esfenvalerato

Figura 7.6 – Porcentagens de mortalidade observadas em *Sitophilus oryzae* e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com os inseticidas fenitrothion, esfenvalerato e a mistura fenitrothion + esfenvalerato

Figura 7.7 – Porcentagens de mortalidade observadas em *Sitophilus zeamais* e curvas ajustadas, usando o modelo logístico linear em função do tempo após o tratamento dos grãos com os inseticidas fenitroton, esfenvalerato e a mistura de fenitroton + esfenvalerato

Na tabela 7.3 é apresentada a caracterização da susceptibilidade das espécies e linhagens estudadas ao fenitrothion e esfenvalerato. Pode-se notar que os resultados obtidos através dos bioensaios de filme seco concordam parcialmente com os resultados obtidos nos testes de eficácia. Para o fenitrothion, *R. dominica* foi bem mais tolerante do que *S. oryzae* e *S. zeamais*, a linhagem SR de *R. dominica* foi 1,6 vezes mais resistente do que a linhagem CG; *S. oryzae* foi ligeiramente mais tolerante do que *S. zeamais*. Para o esfenvalerato, *S. oryzae* foi bem mais tolerante do que *S. zeamais*; a linhagem SR de *R. dominica* foi 8,9 vezes mais resistente do que a linhagem CG. Esses resultados diferem dos obtidos nos testes de eficácia, onde o fenitrothion foi mais eficiente em controlar *S. zeamais* do que *S. oryzae*; entanto que, o esfenvalerato fracassou no controle de ambas espécies.

Deslocamento reduzido sobre a superfície tratada foi constatada em linhagens brasileiras de *R. dominica* resistentes a deltametrina (LORINI; GALLEY, 1998; BECKEL; LORINI; LÁZZARI, 2004). Essa característica comportamental seria uma das responsáveis pela resistência, pois o inseto permanece exposto a menor quantidade de inseticida.

Em todos os casos, as populações testadas apresentaram CL_{50} com valores de heterogeneidade inferiores a 4, com exceção da linhagem SR de *R. dominica* quando tratada com o inseticida esfenvalerato. Por outro lado, para aquela mesma combinação de linhagem e inseticida foi obtido o menor valor de coeficiente angular e a maior amplitude de intervalo de confiança. A linhagem SR mostrou leve resposta aos incrementos das concentrações de esfenvalerato, chegando a um ponto em que o aumento na concentração do inseticida não aumentava mais a mortalidade daquela linhagem; isso explicaria o resultado obtido.

Em termos gerais, *R. dominica* foi mais susceptível ao esfenvalerato do que ao fenitrothion, contrariamente, as duas espécies de *Sitophilus* foram mais susceptíveis ao fenitrothion do que ao esfenvalerato. Considerando apenas os resultados do teste do filme seco, pode-se afirmar que o esfenvalerato é eficiente no controle de *S. zeamais* e *R. dominica*, mas os experimentos de proteção de grãos demonstraram o contrario. Nesse sentido, recomenda-se realizar ambos tipos de bioensaio (tratamento de grãos e filme seco) para caracterizar a susceptibilidade das pragas aos inseticidas utilizados na proteção dos grãos armazenados.

Tabela 7.3 – Caracterização da susceptibilidade de *R. dominica*, *S. oryzae* e *S. zeamais* aos inseticidas fenitrothion e esfenvalerato mediante bioensaio do filme seco

Espécie / Linhagem	CL ₅₀ µg de I.A./mL	Intervalo de confiança (95%)	Coefficiente angular ± erro padrão	X ²	G.L. P>0,05	Hetero- geneidade
Fenitrothion						
<i>R. dominica</i> SR	2,46	2,20 – 2,74	2,76 ± 0,17	2,17	4	0,54
<i>R. dominica</i> CG	1,55	1,39 – 1,74	2,75 ± 0,20	2,75	3	0,92
<i>S. oryzae</i>	0,09	0,06 – 0,10	3,74 ± 0,39	5,70	3	1,90
<i>S. zeamais</i>	0,06	0,05 – 0,07	10,07 ± 0,98	10,88	3	3,63
Esfenvalerato						
<i>R. dominica</i> SR	1,24	0,25 – 4,46	0,94 ± 0,07	32,42	4	8,10
<i>R. dominica</i> CG	0,14	0,03 – 0,21	1,74 ± 0,24	7,45	3	2,48
<i>S. oryzae</i>	1,80	1,57 – 2,08	1,86 ± 0,17	0,88	4	0,22
<i>S. zeamais</i>	0,30	0,27 – 0,34	2,18 ± 0,16	3,95	4	0,99

7.2.2.2 Progênie F1 de *R. dominica*

A análise inicial, considerando como componente aleatório a distribuição de Poisson e todas as variáveis explicativas e interações destas, apresentou *deviance* (7513) e X² (7243) residuais muito elevados quando comparados aos 260 graus de liberdade residuais, indicando que existe superdispersão nos dados. Dessa maneira, optou-se por considerar como componente aleatório do modelo a distribuição binomial negativa, que é uma das formas de analisar dados de contagens com superdispersão. O ajuste do modelo binomial negativo apresentou *deviance* (317,9) e X² (249,7) residuais com valores mais próximos aos 260 graus de liberdade residuais.

Observa-se, pela Tabela 7.4, que existe efeito significativo ($P < 0,01$) de todas as causas de variação avaliadas, incluindo a interação tripla. Isso indica que o número de indivíduos da progênie F1 depende da linhagem de *R. dominica*, do inseticida e do tempo após a aplicação do inseticida.

Na Tabela 7.5 são apresentadas as estimativas dos parâmetros α e β do modelo binomial negativo linear para a combinação de inseticida com linhagem. O valor estimado do número de insetos da progênie F1 é dado por $e^{\alpha+\beta x}$, para cada combinação de inseticida com linhagem da praga. O tempo após o tratamento é indicado por x na expressão apresentada, e e ($\approx 2,7183$) é o número natural.

Verifica-se que houve efeito significativo ($P > 0,05$) da regressão linear em todos os casos, exceto para o inseticida fenitrothion usado para o controle da linhagem SR de *R. dominica* ($P = 0,1301$). Esse resultado indica que houve efeito do tempo após a aplicação do inseticida sobre o número de insetos da progênie F1 em sete das oito combinações de inseticida com linhagem da praga.

Tabela 7.4 – Análise da *deviance* (tipo 3) para o modelo binomial negativo com função de ligação logarítmica

Causa de Variação	Graus de Liberdade	<i>Deviance</i>	$\text{Pr} > \chi^2$
Linhagem	1	46,28	<0,0001
Inseticida	3	167,83	<0,0001
Linhagem $\times$ Inseticida	3	52,60	<0,0001
Mês após o tratamento	1	108,12	<0,0001
Mês $\times$ Linhagem	1	9,52	0,0020
Mês $\times$ Inseticida	3	41,81	<0,0001
Mês $\times$ Linhagem $\times$ Inseticida	3	17,10	0,0007

Tabela 7.5 – Estimativas dos parâmetros α e β do modelo binomial negativo linear e nível descritivo de probabilidade para o efeito de regressão linear do tempo após o tratamento, em função da linhagem e do inseticida

Inseticida	Linhagem SR			Linhagem CG		
	α	β	Regressão linear ($\text{Pr}>\chi^2$)	α	β	Regressão linear ($\text{Pr}>\chi^2$)
Testemunha	4,1223	0,1041	0,0032	4,6064	0,0727	0,0433
Fenitrothion	3,6544	0,1392	0,1301	1,8662	0,5338	<0,0001
Esfenvalerato	2,5607	0,2434	0,0001	0,1785	0,5737	<0,0001
Fenit. + Esfen.	2,3303	0,3507	<0,0001	0,1907	0,2841	0,0003

As Figuras 7.8 a 7.13 mostram as contagens observadas e as curvas ajustadas dos insetos da progênie F1, respectivamente, para cada linhagem de *R. dominica* e para cada inseticida.

A comparação das quatro curvas dos inseticidas para cada linhagem mostrou diferenças significativas ($P < 0,0001$) entre elas, tanto na linhagem SR quanto na linhagem CG, indicando que existem diferenças significativas entre pelo menos dois inseticidas nessas populações.

Na linhagem SR (Figura 7.8), a testemunha apresentou a curva estimada para o número de insetos da progênie F1 com valores mais elevados do que os tratamentos; contudo essa curva não foi significativamente diferente da do inseticida fenitrothion ($P = 0,1725$). Nessa mesma linhagem, o inseticida esfenvalerato apresentou os menores valores estimados para a resposta ao final do experimento; entretanto a curva estimada não foi significativamente diferente daquela da mistura de fenitrothion + esfenvalerato ($P = 0,3081$). As curvas de ambos os inseticidas foram significativamente diferentes daquela da testemunha ($P < 0,0001$). Como esperado, o fenitrothion não conseguiu reduzir a progênie da linhagem SR, pois previamente tinha fracassado no controle dos parentais. Embora o fenitrothion e o esfenvalerato tenham causado o mesmo nível de controle nos parentais, este último conseguiu reduzir significativamente a progênie, devido possivelmente ao efeito negativo dessa molécula sobre algum aspecto da biologia daquela linhagem. Concentrações sub-letais de inseticidas podem ocasionar efeitos adversos no desenvolvimento da praga (LOSCHIAVO, 1960; FILA; ADAMSKI; ZIEMNICKI, 2002). Por outro lado, não houve efeito sinergista da mistura de fenitrothion + esfenvalerato na redução da progênie como

observado no controle dos parentais. Assim sendo, a redução da progênie dessa linhagem foi devida exclusivamente ao efeito do esfenvalerato.

Com relação à linhagem CG (Figura 7.9), houve diferenças significativas ($P < 0,0001$) entre todas as curvas dos inseticidas, sendo que a mistura de fenitrothion + esfenvalerato foi a mais efetiva na redução da progênie F1. Apesar do fenitrothion ter sido ineficiente no controle dessa linhagem, ele conseguiu reduzir significativamente a progênie. Por outro lado, houve efeito sinergista da mistura fenitrothion + esfenvalerato na redução da progênie, concordando assim, com os resultados obtidos no controle dos parentais.

Dois fatores importantes a serem considerados no controle de *R. dominica* são seus hábitos de oviposição e alimentação. Essa espécie caracteriza-se por ovipositar na parte externa dos grãos, sendo que, após a eclosão, as larvas perfuram os grãos, alimentando-se de todo o seu conteúdo e reduzindo-os a cascas ocas (ATHIÉ; PAULA, 2002). Desse modo, os estados de desenvolvimento mais susceptíveis aos inseticidas, como são o ovo e o primeiro estágio larval estarão expostos a esses produtos químicos, sendo controlados com relativa facilidade. Por outro lado, as larvas que conseguem sobreviver, se alimentam de todo o conteúdo do grão, incluindo o tecido do gérmen onde se concentram os inseticidas, principalmente os mais lipofílicos; sendo assim, as larvas são mortas por exposição a elevadas concentrações desses produtos. Aparentemente, essa seria uma desvantagem da espécie, tal como observado na linhagem CG, mas a forte pressão de seleção favorece a evolução da resistência e conseqüentemente a perda de eficácia dos inseticidas, tal como constatado na linhagem SR.

Avaliando-se o tratamento testemunha, verifica-se que a linhagem CG apresentou progênies F1 mais elevadas do que a linhagem SR ($P = 0,0001$) (Figura 7.10), sendo que ocorreu o inverso quando da aplicação dos inseticidas (Figuras 7.11 a 7.13). Os resultados sugerem que, quando ambas linhagens são criadas na ausência do fenitrothion e esfenvalerato, a linhagem resistente SR apresenta desvantagem adaptativa quando comparada à linhagem susceptível CG. Por outro lado, quando criadas sobre grãos tratados, a linhagem resistente apresenta valor adaptativo superior à linhagem susceptível. A desvantagem adaptativa de populações resistentes a inseticidas na ausência desses produtos químicos tem sido demonstrada em algumas espécies de pragas dos grãos armazenados (MUGGLETON, 1983; FRAGOSO; GUEDES; PETERNELLI, 2005). Dessa forma, o efeito dos inseticidas na taxa de crescimento populacional das pragas depende, entre outros fatores, da molécula química, da espécie e da linhagem da praga.

Figura 7.8 – Número médio de adultos (F1) da linhagem SR de *Rhyzopertha dominica* observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo em função do tempo após o tratamento dos grãos com fenitrothion, esfenvalerato e a mistura fenitrothion + esfenvalerato

Figura 7.9 – Número médio de adultos (F1) da linhagem CG de *Rhyzopertha dominica* observados e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo em função do tempo após o tratamento dos grãos com fenitrothion, esfenvalerato e a mistura fenitrothion + esfenvalerato

Figura 7.10 – Número médio de adultos (F1) das linhagens SR e CG de *Rhyzopertha dominica* observadas e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo em função do tempo após o tratamento dos grãos (testemunha)

Figura 7.11 – Número médio de adultos (F1) das linhagens SR e CG de *Rhyzopertha dominica* observadas e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo em função do tempo após o tratamento dos grãos com fenitrothion

Figura 7.12 – Número médio de adultos (F1) das linhagens SR e CG de *Rhyzopertha dominica* observadas e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo em função do tempo após o tratamento dos grãos com esfenvalerato

Figura 7.13 – Número médio de adultos (F1) das linhagens SR e CG de *Rhyzopertha dominica* observadas e curvas ajustadas pelo modelo binomial negativo em função do tempo após o tratamento dos grãos com a mistura fenitrothion + esfenvalerato

7.3 Conclusões

- *S. oryzae* e *S. zeamais* são altamente tolerantes ao esfenvalerato.
- *S. oryzae* é mais tolerante ao fenitrothion do que *S. zeamais*.
- As duas linhagens de *R. dominica* são tolerantes ao fenitrothion e esfenvalerato.
- A linhagem SR de *R. dominica* é mais resistente ao fenitrothion e esfenvalerato do que a linhagem CG.
- Há efeito tóxico do tipo sinergista entre o fenitrothion e o esfenvalerato no controle das duas linhagens de *R. dominica*.
- Na ausência de inseticidas, a linhagem CG de *R. dominica* apresenta maior número de progênie (F1) do que a linhagem SR.
- Na presença de inseticidas, a linhagem SR de *R. dominica* apresenta maior número de progênie (F1) do que a linhagem CG.

Referências

ADELSBACH, T.L.; TJEERDEMA, R.S. Chemistry and fate of fenvalerate and esfenvalerate. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v. 176, p. 137-154, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>>. Acesso em: 24 ago. 2006.

ARTHUR, F.H. Residual efficacy of chlorpyrifos-methyl + bioresmethrin and chlorpyrifos-methyl + resmethrin for controlling lesser grain borers (Coleoptera: Bostrichidae), rice weevils (Coleoptera: Curculionidae), and red flour beetles (Coleoptera: Tenebrionidae) in stored wheat. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 85, p. 570-575, 1992.

ARTHUR, F.H. Efficacy of unsynergised deltamethrin and deltamethrin + chlorpyrifos-methyl combinations as protectants of stored wheat and stored corn (maize). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 30, p. 87-94, 1994.

ARTHUR, F.H. Knockdown, mortality, and progeny production of lesser grain borers (Coleoptera: Bostrichidae) and rice weevils (Coleoptera: Curculionidae) exposed for short intervals on wheat treated with cyfluthrin. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 92, p. 1198-1205, 1999.

ATHANASSIOU, C.G. Toxicity of beta cyfluthrin applied alone or in combination with diatomaceous earth against adults of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) and *Tribolium confusum* Duval (Coleoptera: Tenebrionidae) on stored wheat. **Crop Protection**, Guildford, v. 25, p. 788-794, 2006.

ATHIÉ, I.; PAULA, D.C. **Insetos de grãos armazenados**: aspectos biológicos e identificação. 2.ed. São Paulo: Varela, 2002. 244 p.

BECKEL, H.; LORINI, I.; LÁZZARI, S.M.N. Comportamento de adultos de diferentes raças de *Rhyzopertha dominica* (Fabricius) (Coleoptera, Bostrichidae) em superfície tratada com deltamethrin. **Revista Brasileira de Entomologia**, Curitiba, v. 48, p. 115-118, 2004.

BENGSTON, M.; DAVIES, R.A.H.; DESMARCHELIER, J.M.; HENNING, R.; MURRAY, W.; SIMPSON, B.W.; SNELSON, J.T.; STICKA, R.; WALLBANK, B.E. Organophosphorothioates and synergised synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, London, v. 14, p. 373-384, 1983.

BENGSTON, M.; DESMARCHELIER, M.M.; HAYWARD, B.; HENNING, R.; MOUDEN, J.H.; NOBLE, R.M.; SMITH, G.; SNELSON, J.T.; STICKA, R.R.; THOMAS, D.; WALLBANK, B.W.; WEBLEY, D.J. Synergised cyfluthrin and cypermethrin as grain protectants on bulk wheat. **Pesticide Science**, London, v. 18, p. 23-37, 1987.

BESKOW, P.; DECKERS, D. Legislação brasileira de armazenamento de grãos. In: LORINI, I.; MIIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002a. cap. 1, p. 27-53.

BESKOW, P.; DECKERS, D. Capacidade brasileira de armazenagem de grãos. In: LORINI, I.; MIIKE, L.H.; SCUSSEL, V.M. **Armazenagem de grãos**. Campinas: Instituto Bio Geneziz, 2002b. cap. 3, p. 99-115.

BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B. Ação específica de piretróides sinergizados no controle de *Sitophilus zeamais* Motschulsky e possibilidades de seu emprego na proteção de grãos armazenados. **Biológico**, São Paulo, v. 41, p. 287-293, 1975.

BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B.; HOJO, H.; CHIBA, S. Observações sobre a eficiência do cyfluthrin e do fenitrothion em ensaio de preservação de milho armazenado. **Biológico**, São Paulo, v. 50, p. 263-269, 1984.

BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B.; OLIVEIRA, D.A.; CHIBA, S. Avaliação da ação residual de alguns inseticidas organofosforados e piretróides no controle de infestações de *Sitophilus zeamais* Motschulsky, 1855, em milho armazenado. **Biológico**, São Paulo, v. 49, p. 265-273, 1983.

CARTER, S.W.; CHADWICK, P.R.; WICKHAM, J.C. Comparative observations on the activity of pyrethroids against some susceptible and resistant stored products beetles. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 11, p. 135-142, 1975.

CHAMP, B.R.; CRIBB, J.N. Lindane resistance in *Sitophilus oryzae* (L.) and *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera, Curculionidae) in Queensland. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 1, p. 9-24, 1965.

CHAMP, B.R.; STEELE, R.W.; GENN, B.G.; ELMS, K.D. A comparison of malathion, diazinon, fenitrothion and dichlorvos for control of *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhyzopertha dominica* (F.) in wheat. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 5, p. 21-48, 1969.

CHESNUT, T.L. Flight habits of the maize weevil as related to field infestation of corn. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 65, p. 434-435, 1972.

COLLINS, P.J.; LAMBKIN, T.M.; BRIDGEMAN, B.W.; PULVIRENTI, C. Resistance to grain-protectant insecticides in coleopterus pests of stored cereals in Queensland, Australia. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 86, p. 239-245, 1993.

DAGLISH, G.J. Efficacy of six grain protectants applied alone or in combination against three species of coleoptera. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 34, p. 263-268, 1998.

DAGLISH, G.J.; WALLBANK, B.E. Efficacy of diflubenzuron plus methoprene against *Sitophilus oryzae* and *Rhyzopertha dominica* in stored sorghum. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 41, p. 353-360, 2005.

DAGLISH, G.J.; EELKEMA, M.; HARRISON, L.M. Control of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) in paddy rice using chlorpyrifos-methyl or fenitrothion in combinations with several other protectants. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 32, p. 247-253, 1996.

DESMARCHELIER, J.M. Selective treatments, including combinations of pyrethroid and organophosphorus insecticides, for control of stored product Coleoptera at two temperatures. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 13, p. 129-137, 1977.

EVANS, N.J. The effectiveness of various insecticides on some resistant beetle pests of stored products from Uganda. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 21, p. 105-109, 1985.

FILA, K.; ADAMSKI, Z.; ZIEMNICKI, K. Exposure to fenitrothion causes malfunctions of *Spodoptera exigua* Hübn. (Lep., Noctuidae) eggs. **Journal of Applied Entomology**, Berlin, v. 126, p. 114-118, 2002.

FRAGOSO, D.B.; GUEDES, R.N.C.; PETERNELLI, L.A. Developmental rates and population growth of insecticide-resistant and susceptible populations of *Sitophilus zeamais*. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 41, p. 271-281, 2005.

FRAGOSO, D.B.; GUEDES, R.N.C.; REZENDE, S.T. Glutathione s-transferase detoxification as a potential pyrethroid resistance mechanism in the maize weevil, *Sitophilus zeamais*. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 109, p. 21-29, 2003.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R.P.L.; BAPTISTA, G.C.; BERTI FILHO, E.; PARRA, J.R.P.; ZUCCHI, R.A.; ALVES, S.B.; VENDRAMIM, J.D.; MARCHINI, L.C.; LOPES, J.R.S.; OMOTO, C. **Entomologia agrícola**. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.

GILES, P.H.; ASHMAN, F. A study of pre-harvest infestation of maize by *Sitophilus zeamais* Motsch. (Coleoptera, Curculionidae) in the Kenya highlands. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 7, p. 69-83, 1971.

GUEDES, R.N.C.; DOVER, B.A.; KAMBHAMPATI, S. Resistance to chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, and malathion in Brazilian and U.S. populations of *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae). **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 89, p. 27-32, 1996.

GUEDES, R.N.C.; LIMA, J.O.G.; CRUZ, C.D. Inheritance of deltamethrin resistance in a Brazilian strain of maize weevil (*Sitophilus zeamais* Mots.). **International Journal of Pest Management**, London, v. 40, p. 103-106, 1994.

GUEDES, R.N.C.; LIMA, J.O.G.; SANTOS, J.P.; CRUZ, C.D. Resistance to DDT and pyrethroids in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* Mostch. (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 31, p. 145-150, 1995.

HYARI, S.; KADOUM, A.M.; LAHUE, D.W. Laboratory evaluation of emulsifiable and encapsulated formulations of malathion and fenitrothion on soft red winter wheat against attack by adults of four species of stored product insects. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 70, p. 480-482, 1977.

KUENEN, D.J. Influence of sublethal doses of DDT upon the multiplication rate of *Sitophilus granarius* (Coleoptera: Curculionidae). **Entomologia Experimentalis et Applicata**, Dordrecht, v. 1, p. 147-152, 1958.

LORINI, I.; GALLEY, D.J. Relative effectiveness of topical, filter paper and grain applications of deltamethrin, and associated behaviour of *Rhyzopertha dominica* (F.) strains. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 34, p. 377-383, 1998.

LORINI, I.; GALLEY, D.J. Deltamethrin resistance in *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae), a pest of stored grain in Brazil. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 35, p. 37-45, 1999.

LORINI, I.; GALLEY, D.J. Effect of the synergists piperonyl butoxide and DEF in deltamethrin resistance on strains of *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae). **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 29, p. 749-755, 2000.

LOSCHIAVO, S.R. Effects of low doses of ethylene dibromide on some stages of the confused flour beetle, *Tribolium confusum*. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 53, p. 762-767, 1960.

LUCKEY, T.D. Insecticide hormoligosis. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 61, p. 7-12, 1968.

MASON, P.L. Selection for and against resistance to insecticides in the absence of insecticide: a case study of malathion resistance in the sawtoothed grain beetle, *Oryzaephilus surinamensis* (Coleoptera: Silvanidae). **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 88, p. 177-188, 1998.

MELLO, E.J.R. Constatação de resistência ao DDT e lindane em *Sitophilus oryzae* (L.) em milho armazenado, na localidade de Capinópolis, Minas Gerais. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MILHO, 1970, Porto Alegre. **Resumos ...** Porto Alegre, 1970. p. 131-134.

MORSE, J.G. Agricultural implications of pesticide-induced hormesis of insects and mites. **Human & Experimental Toxicology**, Hampshire, v. 17, p. 266-269, 1998.

MUGGLETON, J. Relative fitness of malathion resistant phenotypes of *Oryzaephilus surinamensis* L. (Coleoptera: Silvanidae). **Journal of Applied Ecology**, Oxford, v. 20, p. 245-254, 1983.

PACHECO, I.A.; SARTORI, M.R.; BOLONHEZI, S. Resistance to malathion, pirimiphos-methyl and fenitrothion in coleoptera from stored grains. In: INTERNATIONAL WORKING CONFERENCE ON STORED-PRODUCT PROTECTION, 5., 1990, Bordeaux. **Proceedings ...** Bordeaux: CAB International, 1991. p. 1019-1037.

PACHECO, I.A.; SARTORI, M.R.; BOLONHEZI, S. Resistência ao malation, pirimifós-metílico e ao fenitrothion em coleopteros-praga de grãos armazenados – fase II. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 18, p. 32-39, 1993.

PEREIRA, R.V.S.; FURIATTI, R.S.; LAZZARI, F.A.; PINTO A.R. Avaliação de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), e *Rhyzopertha dominica* (Fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em milho armazenado. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 26, p. 411-416, 1997.

PINTO, A.R.P.; FURIATTI, R.S.; PEREIRA, P.R.V.S.; LAZZARI, F.A. Avaliação de inseticidas no controle de *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae), e *Rhyzopertha dominica* (Fab.) (Coleoptera: Bostrichidae) em arroz armazenado. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, Jaboticabal, v. 26, p. 285-290, 1997.

PUZZI, D. **Abastecimento e armazenagem de grãos**. 2.ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2000. 666p.

RIBEIRO, B.M.; GUEDES, R.N.C.; OLIVEIRA, E.E.; SANTOS, J.P. Insecticide resistance and synergism in Brazilian populations of *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 39, p. 21-31, 2003.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J. Laboratory studies on protectants for control of coleoptera in maize. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 25, p. 49-55, 1989.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J.; HALL, E.A. Synergized deltamethrin as a protectant against *Sitophilus zeamais* Motsch. and *S. oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) on stored maize. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 26, p. 155-161, 1990.

SAMSON, P.R.; PARKER, R.J.; JONES, A.L. Laboratory studies on protectants for control of *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) and *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) in paddy rice. **Journal of Stored Products Research**, Elmsford, v. 25, p. 39-48, 1989.

STARK, J.D.; BANKS, J.E. Population-level effects of pesticides and other toxicants on arthropods. **Annual Review of Entomology**, Stanford, v. 48, p. 505-519, 2003.

SURTEES, G. Laboratory studies on dispersion behavior of adult beetles in grain. I.- the grain weevil, *Sitophilus granarius* (L.) (Coleoptera, Curculionidae). **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 54, p. 147-159, 1963a.

SURTEES, G. Laboratory studies on dispersion behavior of adult beetles in grain. IV.- The lesser grain borer, *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera, Bostrichidae). **Bulletin of Entomological Research**, London, v. 54, p. 715-722, 1963b.

THAUNG, M.; COLLINS, P.J. Joint effects of temperature and insecticides on mortality and fecundity of *Sitophilus oryzae* (Coleoptera: Curculionidae) in wheat and maize. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 79, p. 909-914, 1986.

ANEXOS

ANEXO A – Projeto do sistema de pulverização

Vista de frente

Vista de lado

Vista de cima

ANEXO B – Sistema de pulverização (conclusão)

Legenda:

- 1 – Conjunto motoredutor de 0,37 kw (0,50 cv).
- 2 – Reservatório de gás carbônico.
- 3 – Válvula reguladora de pressão.
- 4 – Barra de pulverização.
- 5 – Mangueira de ar comprimido.
- 6 – Mangueira de calda.
- 7 – Reservatório de calda.
- 8 – Cabo de alimentação do conjunto motoredutor.

- 9 – Inversor de frequência para motor de 1,0 cv.
- 10 – Cronodômetro (contador de tempo e pulsos).
- 11 – Cabo de alimentação do cronodômetro.
- 12 – Bateria de alimentação de 12 v do cronodômetro e do sensor fotoelétrico.
- 13 – Cabo de alimentação do sensor fotoelétrico e cabo de sinal para o cronodômetro.
- 14 – Sensor fotoelétrico de feixe duplo (emissor).
- 15 – Dispositivo para o acionamento do sensor fotoelétrico.
- 16 – Sensor fotoelétrico de feixe duplo (receptor).
- 17 – Manômetro.
- 18 – Ponta de pulverização.
- 19 – Conjunto porta bico (capa, ponta, filtro, válvula anti gotejo).
- 20 – Rodízio.
- 21 – Chave fim de curso.
- 22 – Chapa de acionamento da chave fim de curso.
- 23 – Rodado pneumático motriz.
- 24 – Chassi em tubo quadrado.
- 25 – Suporte da barra de pulverização.
- 26 – Cabo de alimentação trifásico (220 v) do inversor de frequência.
- 27 – Trilho.