RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO E CLOROBENZILATO EM CASCAS
E POLPAS DE LARANJAS 'VALÊNCIA' DETERMINADOS POR
CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

MARCOS APARECIDO PIZANO
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz", da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título
de Mestre em Ciências Biológicas,
Área de Concentração: Entomologia.

P I R A C I C A B A

Estado de São Paulo - Brasil

Outubro - 1988

P695r Pizano, Marcos Aparecido
Resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em
cascas e polpas de laranjas "valência" determina-
dos por cromatografia em fase gasosa. Piracica-
ba, 1988.
101p. ilustr.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Cromatografia gasosa 2. Laranja valência -
Praga - Controle 3. Pesticida em laranja valência -
Resíduo - Análise I. Escola Superior de Agricultura
Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 634.31

RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO E CLOROBENZILATO EM CASCAS
E POLPAS DE LARANJAS 'VALÊNCIA' DETERMINADOS POR
CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

MARCOS APARECIDO PIZANO

Aprovada em: 10.04.1989

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista	ESALQ/USP
Prof. Dr. Renê Luis de O. Regitano	ESAL
Dr. Joaquim Teófilo Sobrinho	IAC

Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

Orientador

À minha esposa VERA LÚCIA e
à minha filha JULIANA

DEDICO.

Aos meus pais FRANCISCO e IRENE e
aos meus irmãos DORIVAL e OSVALDO
que me incentivaram a todo momento

OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista, pela segura e valiosa orientação, apoio e revisão dos originais;

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de bolsa de estudo durante a realização do curso;

- Ao Dr. Joaquim Teófilo Sobrinho, chefe da Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo de Campinas, pelas condições proporcionadas no desenvolvimento deste trabalho;

- Ao Programa Nacional de Melhoramento da Cana-de-açúcar (PLANALSUCAR), COSUL, nas pessoas do Dr. Antonio Hermínio Pinazza e Dr. José Carlos Casagrande, pelas condições oferecidas na redação deste trabalho;

- Ao Sr. Luís Roberto Boscariol pela colaboração prestada na execução das análises;

- Aos Professores do Departamento de Entomologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, pelos ensinamentos e consideração;

iv.

- Aos colegas do setor de Entomologia do
PLANALSUCAR, COSUL, pelo incentivo e amizade;

- Ao Dr. Renê Luis de Oliveira Rigitano, professor adjunto do Departamento de Fitossanidade da Escola Superior de Agricultura de Lavras-MG, pelo apoio e estímulo;

- À Srta. Sonia Aparecida Fachini, pelos serviços datilográficos e amizade.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
SUMMARY	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Aspectos básicos no estudo de resíduo de defensivos agrícolas	5
2.2. Determinação dos resíduos de defensivos agrícolas em frutas cítricas	18
2.3. Resíduos de defensivos agrícolas em pro- dutos cítricos	31
2.3.1. Sucos de frutas cítricas	32
2.3.2. Rações para gado	36
2.4. Bromopropilato	38
2.4.1. Resíduos de bromopropilato em citros	41
2.5. Clorobenzilato	45
2.5.1. Resíduos de clorobenzilato em citros	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1. Experimento de campo	52

3.1.1. Experimento 1 - Bromopropilato..	52
3.1.2. Experimento 2 - Clorobenzilato..	54
3.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de aná- lise de resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em casca e polpa de la- ranjas	55
3.2.1. Reagentes	56
3.2.2. Aparelhos, vidraria e outros ma- teriais	56
3.2.3. Descrição do método de análise de resíduos de bromopropilato e de clorobenzilato em casca e polpa de laranjas	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Limites de detecção e porcentagens de recuperação do método	62
4.2. Resíduos de bromopropilato em cascas e polpas de laranjas 'Valência'	70
4.3. Resíduos de clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas 'Valência'	78
5. CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (GUNTHER & BLINN, 1956)	11
2	Curvas de degradação (A e B) e persistência (C) de inseticidas em folhas e frutos de laranjeiras. A, DDT em folhas; B e C, p-clorofenil-p-clorobenzenesulfonato em frutos. (GUNTHER & BLINN, 1955)	13
3	Curvas de degradação (B) e persistência (C) do Malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência' (GUNTHER & WESTLAKE, 1968 citado por GUNTHER, 1969)	14
4	Desenvolvimento esquemático de fruto de citros em três estágios de crescimento (DUPUIS, 1975)	19
5	Esquema simplificado do processamento de frutos de citros (KESTERSON & BRADDOCK, 1975)	33

Figura

Página

6	Curvas de persistência dos resíduos de clorobenzilato, determinados pelos métodos colorimétrico e ultravioleta, em cascas de limões Eureka, após a aplicação de uma formulação pó molhável a 25% na dosagem de 1,8 kg/380 litros (GUNTHER, 1969)	50
7	Descascador de frutos de citros, construído com alumínio. Escala 1:1	53
8	Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,01 ppm de bromopropilato	64
9	Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,01 ppm de bromopropilato	65
10	Cromatogramas de amostras testemunhas de cascas e polpas (215°C - "bromopropilato")	66
11	Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,5 ppm de clorobenzilato	67
12	Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,5 ppm de clorobenzilato	68

Figura		Página
13	Cromatogramas de amostras testemunhas de cascas e polpas (190°C - "clorobenzilato")	69
14	Curvas de degradação e persistência de resíduos de bromopropilato sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência', provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i.a./ha	74
15	Curvas de degradação e persistência de resíduos de bromopropilato sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência', provenientes de plantas pulverizadas com 2000 g i.a./ha	75
16	Curva de persistência de resíduos de clorobenzilato sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência', provenientes de plantas pulverizadas com 500 g i.a./ha ..	81
17	Curva de persistência de resíduos de clorobenzilato sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência', provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i.a./ha .	82

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Valores de meia-vida de persistência (dias) de alguns defensivos agrícolas sobre e no interior de cascas de frutas cítricas tratadas no campo	17
2	Exemplos de tolerâncias nacionais (expressas em ppm na fruta toda) e período de carência (em dias). (DUPUIS, 1975) ..	21
3	Resíduos de defensivos agrícolas em ração para gado proveniente de frutas tratadas no campo	39
4	Dados de resíduos de bromopropilato em diferentes culturas, considerando diversos intervalos entre aplicação e amostragem	44
5	Porcentagens de recuperação de bromopropilato e clorobenzilato, pelo método de RIBAS (1974) em casca e polpa de laranjas fortificadas	63
6	Resíduos de bromopropilato em cascas e polpas de laranjas 'Valência' provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i.a./ha (tratamento A) e 2000 g i.a./ha (tratamento B)	71

Tabela

Página

7	Resíduos de clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas 'Valência' provenientes de plantas pulverizadas com 500 g i.a./ha (tratamento A) e 1000 g i.a./ha (trata- mento B)	79
---	--	----

RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO E CLOROBENZILATO EM CASCAS E POLPAS DE LARANJAS 'VALÊNCIA' DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Autor: MARCOS APARECIDO PIZANO

Orientador: PROF. DR. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

RESUMO

No presente trabalho, procurou-se estudar a degradação e persistência dos resíduos de bromopropilato (Neoron 50 CE) e clorobenzilato (Akar 500 EC) em cascas e polpas de laranjas.

O experimento foi instalado em pomar de laranjeiras da variedade 'Valência', com doze anos de idade, localizado na Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo de Campinas, em Cordeirópolis-SP.

Os produtos foram aplicados no início do período de maturação dos frutos, nas dosagens de 1000 e 2000 g i.a./ha de bromopropilato, correspondendo a 250 e 500 ml de Neoron 50 CE, respectivamente, por 100 litros de água e 500 e 1000 g i.a./ha de clorobenzilato, o que foi representado por 84 e 168 ml de Akar 500 EC, respectivamente, por 100 litros de água. A aplicação realizou-se com o auxílio de um pulverizador costal motorizado. Os frutos foram

amostrados aos 3, 7, 15, 24, 38, 59 e 100 dias após o tratamento para o bromopropilato e aos 3, 7, 15, 25, 42, 60 e 100 dias para o clorobenzilato, sendo as cascas e polpas analisadas separadamente.

O método empregado nas análises foi basicamente aquele de RIBAS (1974) e constou de extração com acetoneitrilo e purificação através de partição em éter de petróleo. Para limpeza do extrato, utilizou-se coluna de florissil, sendo a eluição efetuada com uma mistura de éter de petróleo e éter etílico. Esse extrato purificado foi concentrado e injetado em cromatógrafo de gás, marca CG, modelo 3700, equipado com detector de captura de elétrons (Níquel-Ni⁶³) e coluna cromatográfica de vidro (1,2 m de comprimento e 1/8" de diâmetro) empacotada com 2,5% de SE-30/Chromosorb WHP.

Os limites de detecção obtidos para o método foram de 0,005 ppm para bromopropilato em casca e polpa e 0,1 ppm para clorobenzilato nos dois substratos. As porcentagens de recuperação em amostras fortificadas com diferentes concentrações variaram de 79 a 113% para bromopropilato e de 71 a 98% para clorobenzilato.

Os valores de meia-vida de persistência dos compostos nas cascas foram 83 e 89 dias para bromopropilato e 63 e 59 dias para clorobenzilato, respectivamente para a menor e maior dosagens empregadas, indicando que os resíduos de bromopropilato são mais lentamente degradados que

aqueles de clorobenzilato.

Nas análises de polpas foram detectados resíduos de bromopropilato em todas as coletas, indicando níveis variáveis de 0,027 a 0,120 ppm e de 0,058 a 0,430 ppm nas amostras que receberam 1000 e 2000 g i.a./ha de bromopropilato, respectivamente. No caso do clorobenzilato não foram detectados resíduos acima do limite de detecção, mostrando ocorrer uma insignificante, ou talvez nula, penetração dos resíduos desse produto nas partes comestíveis dos frutos.

Considerando que os limites de tolerância para defensivos agrícolas em frutas cítricas são estabelecidos com base na fruta toda (caso de bromopropilato e clorobenzilato) e que a Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde estabeleceu tolerâncias de 5 e 1 ppm e períodos de carência de 21 e 5 dias, respectivamente para bromopropilato e clorobenzilato, os resíduos dos dois compostos não foram superiores aos limites de tolerâncias desde a primeira amostragem (3 dias após a aplicação).

BROMOPROPYLATE AND CHLOROBENZILATE RESIDUES IN 'VALENCIA' ORANGE PEEL AND PULP DETERMINED BY GAS CHROMATOGRAPHY

Author: MARCOS APARECIDO PIZANO

Adviser: PROF. DR. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

SUMMARY

The objective of this study was to know the degradation and persistence of bromopropylate (Neoron 50 EC) and chlorobenzilate (Akar 500 EC) residues in peel and pulp of citrus fruits. The experiment was carried out in an orchard of orange 'Valência' variety, ten years old, located at Citrus Experimental Station "Instituto Agronômico de Campinas", Cordeirópolis-SP. Dosages of 1000 and 2000 g a.i./ha of bromopropylate, corresponding to 250 and 500 ml of Neoron 50 EC per 100 liter of water respectively, and 500 and 1000 g a.i./ha of chlorobenzilate corresponding to 84 and 168 ml of Akar 500 EC respectively, were applied at the beginning of the ripening period of the fruits. At 3, 7, 15, 24, 38, 59 and 100 days after bromopropylate application and 3, 7, 15, 25, 42, 60 and 100 days after chlorobenzilate application, fruits were sampled for analysis of peel and pulp. The method used was adapted from that des-

cribed by RIBAS (1974). The residues were extracted with acetonitrile and, after partition with petroleum ether, the extracts were cleaned up using a florisil column, being the elution made with a mixture of petroleum ether and diethyl ether. This purified extract was concentrated and injected in a gas chromatograph. The limits of detection obtained were 0.005 ppm of bromopropylate in peel and pulp and 0.1 ppm of chlorobenzilate in both substrates. The percentages of recovery in fortified samples with different concentrations ranged from 79 to 113% for bromopropylate and from 71 to 98% for chlorobenzilate. The half-life values of persistence in peels showed that the bromopropylate residues (83 and 89 days, for 1000 and 2000 g a.i./ha doses respectively) are more persistent than chlorobenzilate residues (63 and 59 days, for 500 and 1000 g a.i./ha doses respectively). In pulp samples, bromopropylate residues throughout the sampling period ranged from 0.027 to 0.120 ppm and from 0.058 to 0.430 ppm, after one single application of 1000 and 2000 g a.i./ha respectively. For chlorobenzilate, residues higher than detection limits were not detected, indicating no significant or no penetration of these residues inside the edible parts of the fruits. The residues of both compounds were not higher than the tolerance limits since the first sampling (3 days after application).

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de aumento na produção de alimentos, torna-se cada vez mais evidente em função do crescimento da população mundial, além de que o contingente rural tem diminuído consideravelmente nos últimos anos. Neste sentido, os insetos que contribuem para diminuir a produtividade das culturas, podem ser combatidos através da utilização isolada ou associada dos diversos métodos de controle. Assim, os defensivos agrícolas têm sido considerados como um dos principais recursos de que os lavradores de todo o mundo dispõem, para manter, ou até aumentar, o rendimento de suas lavouras.

Os defensivos agrícolas são, indubitavelmente, necessários para uma agricultura moderna, e as autoridades mundiais estão convencidas de que o método de controle químico continuará a desempenhar um papel preponderante nos programas de controle de pragas e doenças nas próximas décadas. Ainda que necessários, os defensivos agrícolas são também tóxicos e podem deixar resíduos persistentes nos alimentos e no meio ambiente, que podem causar problemas à saúde pública e/ou aos demais seres vivos do ecos-

sistema, constituindo em um grande e controvertido problema. Este fato trouxe preocupação às entidades governamentais, e ao público em geral, sobre o futuro do controle de pragas e doenças de plantas.

A cultura dos citros apresenta alguns problemas fitossanitários críticos, principalmente, ácaros (falsa ferrugem, leprose), mosca das frutas e cochonilhas, além das doenças, que requerem um programa anual de controle que inclui o uso de inseticidas e acaricidas. Assim, além do problema de saúde pública, um sério inconveniente causado pelos resíduos tóxicos é ao nível de comércio externo, pois a presença destes nos produtos agrícolas, acima de tolerâncias internacionalmente aceitas, representam um risco à balança comercial do País. Segundo este raciocínio, e considerando que as exportações brasileiras no ano de 1987 atingiram um valor aproximado de US\$ 26 bilhões, dos quais, grande parte foi devida a produtos agrícolas, torna-se necessário garantir a credibilidade junto aos importadores, expandindo conseqüentemente o mercado externo. Neste mesmo ano, segundo VIACAVA (1987) a receita cambial, com a exportação de produtos cítricos atingiu US\$ 752.000.

O Brasil assume a posição de primeiro produtor e exportador mundial de citros, sendo que na região sudeste do Brasil as lavouras têm aumentado de importância a cada ano. De acordo com FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS (1988) em 1987 o país possuía uma área de 724.766 ha cultivados com

plantas cítricas, dos quais, 563.487 ha no Estado de São Paulo, onde a maior parte da produção destina-se a fabricação de suco concentrado.

Na obtenção do suco concentrado de frutas cítricas, o processamento industrial tem como principais produtos a casca, bagaço e óleos essenciais, sendo que para cada tonelada de frutas processadas, obtem-se cerca de 500 a 600 kg de material residual. Este tem sido utilizado principalmente para a conversão em farelo de polpa cítrica (pellets), que é usado na fabricação de ração para gado. Por este motivo, torna-se urgente levantar dados sobre o comportamento de resíduos de defensivos agrícolas, que devem ser analisados tanto na polpa como na casca.

Considerando a utilização generalizada de defensivos agrícolas na cultura dos citros, principalmente acaricidas, e a carência de dados referentes ao comportamento dos resíduos desses produtos nas condições brasileiras, estudos dessa natureza são de suma importância.

Assim, a presente pesquisa teve por objetivos:

- a. Estudar a degradação e persistência de resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas;
- b. Determinar os valores de meia-vida de degradação e de persistência desses dois produtos nos referidos substratos;

c. Correlacionar os níveis de resíduos encontrados com os limites de tolerância e os períodos de carência estabelecida pela legislação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. ASPECTOS BÁSICOS NO ESTUDO DE RESÍDUO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

A decisão do emprego de determinado defensivo deve ser acompanhada do prévio conhecimento de seu comportamento no ambiente e no material tratado. Por outro lado, é inevitável a ocorrência de resíduos nas superfícies que receberam aplicação desse produto, mesmo que em quantidades pequenas. Deste modo, ROUCHAUD & MEYER (1982) citam que os pesticidas geralmente penetram nos tecidos da planta, mesmo que fracamente. Também comentam, que os produtos que não penetram nos tecidos, permanecem na superfície da planta, sendo fotodecompostos e perdendo-se por volatilização e lavagem pelas chuvas.

Depósitos e resíduos não são termos sinônimos e sim duas fases complementares por que passam os defensivos ao serem aplicados.

Segundo GUNTHER (1969), "depósito" é a quantidade do produto químico inicialmente colocada na superfície da planta pelo tratamento, enquanto "resíduo" refere-se

ao material sobre ou no interior do substrato após o início da atuação dos processos de penetração e degradação do composto. Assim, GALLO *et alii* (1978), citam que um "depósito" torna-se um "resíduo" tão logo ele seja afetado por lavagem, conversões metabólicas ou outros processos de alteração que causam diminuição na quantidade do composto.

A grandeza dos depósitos iniciais e consequentemente os níveis de resíduos finais são influenciados por muitos fatores. DUPUIS (1975) cita que a presença de resíduos em uma determinada amostra depende do tipo de produto utilizado, da estrutura e propriedades físico-químicas de cada produto, do tipo de aplicação, incluindo época, número de aplicações, tempo entre última aplicação e colheita, formulação usada, condições climáticas, morfologia e fisiologia da planta, sendo o último fator de especial importância para frutos de citros.

De acordo com MULLA *et alii* (1981), as propriedades físico-químicas dos pesticidas, como hidro ou lipossolubilidade, coeficientes de partição, adsorção ou quimiosorção, pressão de vapor e volatilização determinam o destino final dos pesticidas nas porções vivas e não-vivas dos sistemas.

Segundo SPENCER *et alii* (1973), a volatilização e o transporte da fase de vapor são importantes na dissipação e movimento de muitos pesticidas no solo, planta e sistemas de água. A pressão de vapor é o parâmetro chave

que controla o comportamento de volatilização do pesticida, e sua interação com outras propriedades físicas básicas, tais como, solubilidade em água, adsorção e persistência podem ser usadas para estimar a taxa de vaporização relativa de pesticidas em condições ambientais.

SPENCER & CLATH (1983) citam que a propensão de um resíduo de pesticida em volatilizar-se é diretamente dependente de sua solubilidade em água e pressão de vapor. Compostos com alta pressão de vapor são mais difíceis de serem retidos. A pressão de vapor de muitos produtos aumenta 3 a 4 vezes a cada 10°C de acréscimo na temperatura. Já o aumento na solubilidade em água intensifica a sua translocação dentro da planta. Neste sentido, ROUCHAUD & MEYER (1982) citam também as perdas por volatilização em compostos que apresentam baixa ação sistêmica e EBELING (1963) diz que aumentos de umidade causam aumento nas taxas de volatilização dos produtos em seus vários substratos.

A quantidade de pesticida depositada e a uniformidade de sua distribuição depende em grande parte do tipo de equipamento utilizado para a aplicação (EBELING, 1963).

IWATA (1980) verificou a grande influência do método de aplicação nos níveis de resíduos em folhas de laranjeira, quando era utilizada a mesma dosagem por área. Assim, a aplicação de 5,6 kg i.a./ha de dioxation a baixo e alto volumes resultou em quantidade de resíduos 2,5 vezes superior para a aplicação a baixo volume. O autor ci-

ta também que as curvas de degradação tendem a ser paralelas mesmo que diferentes métodos de aplicação ou dosagens forem utilizados.

WESTLAKE *et alii* (1973) trabalhando com dioxation em laranjas 'Valência', aplicado em dosagem de 5,6 kg i.a./ha diluídos em 935, 2.335 e 11.684 litros de água, mostraram que, quanto menor a diluição do produto maior é o depósito deste na planta.

A influência da formulação sobre o depósito inicial dos defensivos é discutida por GUNTHER (1969) que exemplifica a ocorrência de depósitos maiores na formulação concentrado emulsionável para alguns produtos e na formulação pó-molhável para outros.

Segundo DUPUIS (1975), a formulação pode afetar a taxa e o grau de penetração do produto ou a tenacidade do depósito superficial, sendo que a penetração pode aumentar a degradação se o composto atingir o tecido sub-cuticular com alta atividade metabólica. Porém, se o mesmo permanece em cutícula mais ou menos inerte da folha ou fruto, pode persistir por um longo período, protegido de influências externas.

A variação no desaparecimento de pesticidas em função de condições climáticas tem sido observada por vários anos (EBELING, 1963).

NIGG *et alii* (1979) citam que os resultados por eles obtidos suportam a suposição que a diferença dos

níveis de resíduos de paraoxon em citros entre Flórida e Califórnia são devidas às condições úmidas na Flórida e secas na Califórnia, já que as correlações das variáveis ambientais com os resíduos de paraoxon indicaram a influência da precipitação acumulada ($r = -0,71$). Estes pesquisadores também avaliaram o desaparecimento dos resíduos de paration e paraoxon em agroecossistema de pomar de laranjeiras 'Valência', concluindo que a radiação solar foi a variável ambiental mais correlacionada com o paration e a precipitação atmosférica foi a mais correlacionada com o paraoxon.

GUNTHER *et alii* (1977) observaram aumento na dissipação de inseticidas organofosforados em condições quentes e úmidas.

Também IWATA (1980), comparando resíduos de metidation e fentoato em folhas e frutos de citros, cita que a persistência nos frutos em níveis ligeiramente superiores, provavelmente seja devida a proteção destes pelas folhas em relação a radiação solar e ao movimento de ar.

A temperatura aparentemente influencia a taxa de migração de resíduos na casca dos citros, sendo que as temperaturas altas de verão diminuem a persistência dos resíduos de Neotran, bem como de outros acaricidas que migram para os "sacos" de óleo (JEPPSON & GUNTHER, 1970).

A morfologia e fisiologia das plantas variam entre as diversas espécies e também entre os diferentes órgãos de uma mesma planta. EBELING (1963) cita que a depo-

sição de pesticidas é influenciada pela estrutura e fisiologia da planta. Por outro lado, segundo BARTSCH (1974), em frutos de crescimento rápido como cereja e uva, os resíduos diminuem rapidamente, citando que para o diazinon foram observados períodos de meia-vida de 2 e 3 dias, respectivamente.

Assim, JEPPSON & GUNTHER (1970), comparando resíduos de carbofenotion em laranjas e limões concluíram que a diminuição nos níveis de resíduos foi maior nos limões devido ao seu crescimento durante o período de degradação.

GUNTHER (1969) demonstra que o efeito das variedades de citros na degradação de resíduos de inseticidas depende do produto utilizado.

Após a deposição do defensivo agrícola na superfície de uma planta, parte deste material perde-se rapidamente, sendo que a porção remanescente pode apresentar penetração no substrato. A Figura 1 ilustra este comportamento; de acordo com GUNTHER & BLINN (1956), a parte da curva designada como x representa fisicamente o produto deslocado pelo desprendimento das camadas superiores fracamente ligadas do depósito inicial, principalmente pela ação dos ventos; y representa uma curva de degradação típica de ações combinadas de desprendimento, codestillação associada com o processo de respiração da planta, volatilização, fotodecomposição, hidrólise, oxidação e penetração; z repre-

senta uma curva de persistência do produto penetrado, o qual permanece suscetível somente ao ataque metabólico e hidrolítico. Estas curvas representam somas desses e talvez outros processos atuando simultaneamente com transições graduais de um estágio para outro.

Figura 1: Resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (GUNTHER & BLINN, 1956).

Os resíduos representados pelo segmento y da Figura 1 tendem a desaparecer ou degradar em diferentes níveis para cada composto e cada variedade, os quais são, aproximadamente, funções diretas das concentrações aplicadas (GUNTHER & BLINN, 1956). Porém, de acordo com GUNTHER (1969), a porcentagem ou decréscimo fracionais dos resíduos com o tempo são independentes tanto da concentração

inicial como das grandezas do depósito. Semelhantemente, os resíduos persistentes (z na Figura 1), desaparecem ou são degradados a taxas constantes, porém menores, variando entre substâncias e algumas vezes entre variedades.

De acordo com GUNTHER & BLINN (1955) parecem existir dois tipos principais de resíduos em plantas e em solos. Estes são designados de degradantes e persistentes. Os dois tipos de comportamento são ilustrados graficamente na Figura 2. A curva A ilustra a degradação onde a quantidade de inseticida presente numa determinada época depende do depósito sobre a folha, mas a porcentagem remanescente do produto numa determinada época após a aplicação é indiferente à quantidade aplicada, sob condições ambientais constantes e em mesma cultivar de planta. A curva B é também essencialmente uma curva de degradação desde que esta representa o total dos resíduos cuticulares migrantes. Com relação à persistência, como representado pela curva C, uma nova e menor inclinação é estabelecida duas a quatro semanas após a aplicação do inseticida na fruta. Esta nova reta representa o desaparecimento lento do inseticida na planta, contrastando com o comportamento típico de degradação rápida das principais perdas em tecidos cuticulares. Estes autores citam que esses tipos de comportamento são designados de comportamento de desaparecimento, sendo mais pronunciado em partes de plantas cobertas por ceras como frutos de citros ou partes de plantas com óleo como o abacate.

Figura 2: Curvas de degradação (A e B) e persistência (C) de inseticidas em folhas e frutos de laranjeiras. A, DDT em folhas; B e C, p-clorofenil-p-clorobenzenosulfonato em frutos. (GUNTHER & BLINN, 1955).

GUNTHER (1969) cita que os processos de degradação e de persistência geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem, permitindo desta maneira, que suas respectivas curvas sejam plotadas semilogaritmicamente como linhas retas do logaritmo do valor do resíduo (em ppm) contra intervalos de tempo decorridos desde o tratamento, como apresentado nas Figuras 1 e 2. Por outro lado, os resíduos na casca de frutas cítricas, geralmente mostram um comportamento curvilíneo não simétrico em escala aritmética e duas linhas retas que se intersectam em escala semilogarít-

mica (Figura 3). A curva B refere-se a degradação e a C, a persistência. A curva B representa o desaparecimento inicial do produto aplicado, ainda parcialmente na superfície, pelos processos de perda do depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto a curva C representa o produto que penetrou nas camadas cuticulares, tornando-se persistente apesar de ainda vagarosamente degradado através de ataque metabólico por agentes no interior dos tecidos da casca.

Figura 3: Curvas de degradação (B) e persistência (C) do Malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência' (GUNTHER & WESTLAKE, 1968 citado por GUNTHER, 1969).

EBELING (1963) divide os fatores envolvidos no desaparecimento dos resíduos, em dois grupos. No primeiro, encontram-se aqueles comuns a todos os produtos: a planta tratada, a formulação do pesticida e os fatores que causam o desaparecimento rápido dos depósitos superficiais como chuva, umidade, vento, temperatura e luminosidade. No segundo grupo estão os fatores que dependem da natureza do produto, incluindo volatilização e decomposição química, sendo que muitos pesticidas podem penetrar nos tecidos da planta e serem metabolizados ou quimicamente alterados, afetando a quantidade e persistência dos resíduos.

Quanto a penetração dos produtos, GUNTHER & JEPPSON (1954) e GUNTHER & BLINN (1955) distinguem três categorias de resíduos: extra-cuticulares, cuticulares e sub-cuticulares. Os primeiros são os resíduos aderentes à camada de cera (depósito superficial); os segundos são os resíduos incrustados ou dissolvidos nela e os últimos são aqueles presentes abaixo desta camada. Já KHAN (1982) cita que os resíduos de pesticidas absorvidos e translocados nos tecidos de plantas podem estar presentes em três possíveis formas: resíduos facilmente extraíveis, conjugados à componentes naturais das plantas e não extraíveis, ou resíduos incorporados aos constituintes das plantas.

No estudo de resíduos de defensivos agrícolas, uma das determinações importantes é o valor da "meia-vida", definido por GUNTHER & BLINN (1955) como o tempo

requerido para que a metade de uma dada quantidade de material reaja (ou dissipe). Segundo GUNTHER (1969), para um determinado produto e cultura, o valor de meia-vida de persistência é uma característica constante e utilizada em comparações de persistência (longevidade) de vários pesticidas em um substrato como frutos de citros. No entanto, este mesmo autor cita que "meias-vidas" baseadas nas curvas de persistência (C nas Figuras 2 e 3) são satisfatoriamente constantes, enquanto aquelas baseadas nas curvas de degradação (B nas Figuras 2 e 3) são notadamente afetadas pelas variações das condições climáticas; assim, uma chuva no período de degradação irá deslocar para baixo tanto a curva B como a C, podendo alterar a inclinação de B mas não a de C.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de meia-vida de persistência de alguns produtos em cascas de frutas cítricas.

Outros conceitos toxicológicos importantes do ponto de vista de resíduos são: tolerância e intervalo de segurança.

A tolerância ou limite máximo de resíduo é a quantidade máxima de resíduo de um defensivo agrícola tolerada no alimento, como decorrência de sua aplicação adequada, numa fase específica desde a sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do defensivo e/ou seus derivados por um milhão de partes (em peso) do alimento (ppm). Como intervalo de segurança ou período de carên-

Tabela 1: Valores de meia-vida de persistência (dias) de alguns defensivos agrícolas sobre e no interior de cascas de frutas cítricas tratadas no campo.

Defensivo agrícola	Laranja	Limão	Referência
azinfos metil	355	38	GUNTHER <i>et alii</i> (1963)
carbaril	42	28	GUNTHER <i>et alii</i> (1962)
carbifenotion	36	-	CAMARGO (1980)
clorobenzilato	-	60 - 80	GUNTHER <i>et alii</i> (1955)
dialifos	75	-	BERTOLOTI (1985)
dicofol	200	125	GUNTHER <i>et alii</i> (1957)
dimetoato	19	-	BERTOLOTI (1985)
etion	50	-	RIGITANO (1979)
fenitrothion	89	-	RIGITANO (1979)
malation	32	-	BLINN <i>et alii</i> (1959)
fentoato	172	-	CAMARGO (1980)
propargite	80	50	WESTLAKE <i>et alii</i> (1971)

cia, entende-se "o intervalo de tempo, expresso em dias entre a última aplicação do defensivo e a colheita ou comercialização do vegetal, abate ou ordenha do animal, conforme o caso, a fim de que os resíduos estejam de acordo com os limites máximos permitidos" (Associação Nacional de Defensivos Agrícolas - ANDEF, 1984). Segundo DUPUIS (1975), o estabelecimento do período de carência é benéfico para o agricultor, pois se este seguir as recomendações, seus produtos não apresentarão problemas de resíduos.

2.2. DETERMINAÇÃO DOS RESÍDUOS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS EM FRUTAS CÍTRICAS

Quanto a origem de possíveis resíduos em citros, DUPUIS (1975) cita que a morfologia e fisiologia do fruto é um aspecto de especial importância. Este mesmo autor considera que a morfologia particular do fruto e as diferentes formas de utilização são as principais características que influenciam a presença de resíduos. A Figura 4 mostra as estruturas comumente encontradas nos frutos de citros. Com relação à utilização dos frutos, deve-se considerar além do consumo "in natura", também os produtos do seu processamento, como: sucos (vários tipos), polpa (ração para gado e melaço) e óleo essencial.

Figura 4: Desenvolvimento esquemático de fruto de citros em três estágios de crescimento (DUPUIS, 1975).

A pesquisa de resíduos de defensivos agrícolas em frutas cítricas é relativamente antiga em outros países. GUNTHER (1969) cita que os primeiros estudos de desaparecimento do depósito e resíduos de defensivos, foram desenvolvidos com avaliações dos resíduos de DDT em folhas e cascas de frutas cítricas, em 1946.

Considerando a importância econômica e social da produção de cítricos para o Brasil, associada a utilização de defensivos agrícolas no seu processo produtivo e ao destino internacional de seus produtos, pode-se inferir que o comportamento dos resíduos neles existentes é assunto que só recentemente passou a ser estudado, já que o estudo pioneiro foi realizado por RIGITANO (1979).

As tolerâncias para defensivos agrícolas em frutas cítricas, são baseadas na fruta toda, ou seja, considera-se a quantidade de resíduos presentes em função de uma quantidade conhecida da fruta toda, sem especificar suas partes. Por exemplo, miligrama do defensivo ou seu produto de degradação, por quilograma de fruta (mg/kg = ppm), incluindo casca, polpa (suco + bagaço) e sementes. Entretanto, em pesquisas mais completas, a casca e a polpa são analisadas separadamente, visando a avaliação da penetração dos produtos nas frutas (GUNTHER, 1969).

Na Tabela 2 são apresentados dados de tolerâncias e períodos de carência para vários produtos utilizados na citricultura, estabelecidos em diferentes países. Considerando estes dados, DUPUIS (1975) argumenta que a variação dos períodos de carência de um país para outro é compreensível, desde que condições meteorológicas diferentes e diferenças nas práticas culturais influenciam a taxa de desaparecimento de um defensivo. Quanto às variações em tolerâncias, estas refletem a tendência das autoridades em estabelecer valores mínimos, admitindo que a proteção da cultura é garantida sob condições locais. Isto ilustra o fato que resíduos excedendo uma dada tolerância, transgredem a lei, mas não são necessariamente tóxicos ao consumidor. O autor cita também que em alguns casos, estas diferenças poderão criar problemas em relação a exportação.

GUNTHER *et alii* (1957) determinaram os resí-

Tabela 2: Exemplos de tolerâncias nacionais (expressas em ppm na fruta toda) e período de carência (em dias). (DUPUIS, 1975).

Produto	EUA		África do Sul		Austrália		Itália		Alemanha		Suíça		FAO/WHO		Brasil ^a	
	ppm	dias	ppm	dias	ppm	dias	ppm	dias	ppm	dias	ppm	dias	ppm	dias	ppm	dias
paratíon	1,0	30	benido	-	0,5 ^f	-	0,5	20	0,5 ^f	-	-	-	1,0	-	1,0	15
malatíon	8,0	7	-	-	-	-	3,0 ^{ns}	20	0,5 ^f	-	-	-	4,0	-	4,0	7
metidatíon	2,0	-	0,5	56	2,0	21	-	20	2,0	-	0,15 ^f	-	2,0 ^{tt}	21	2,0	28
									0,2 ^p							
diazíon	0,75	21	0,75 ^{ns}	-	0,7	-	0,7 ^{ns}	15	0,3 ^f	-	0,5 ^{ns}	-	0,7	-	0,7	14
clorobenzilato	5,0	-	5,0 ^{ns}	-	-	-	1,5 ^{ns}	15	1,5 ^f	-	1,0	-	1,0	-	1,0	5
bromopropilato	-	-	5,0	10	5,0 ^f	-	-	-	-	-	1,5 ^{ns}	-	5,0	-	5,0	21
diuron	1,0	-	-	-	2,0 ^f	-	-	-	0,05 ^{ns}	-	0,05 ^f	-	-	-	1,0	150
bromacil	0,1	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	90
ametrina	0,1	-	-	-	0,1 ^f	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	45
simeazina	0,25	-	-	-	0,1 ^f	-	1,0 ^f	-	-	-	0,1 ^f	-	-	-	0,2	-
difenil	110	-	-	-	110	-	70	-	70	-	70	-	110	-	-	-

f = frutas em geral

p = polpa

ns = não especificado

tt = tolerância temporária

a = Portaria SNVS nº 10, 1985

duos de dicofol em laranjas 'Valência' e limões, provenientes da aplicação no campo, de 0,73 kg (PM 25%) por 380 litros de água, gastando-se 1.400 litros por hectare. Para quantificação dos resíduos foram utilizados os métodos colorimétrico e cloro total. Os valores de meia-vida do dicofol em cascas foram de 200 e 170 dias, respectivamente para o método colorimétrico e cloro total em laranjas 'Valência' e de 120 e 140 dias, respectivamente, em limões. Também foram feitas determinações de resíduos em laranjas lavadas com detergente e não lavadas, verificando-se que este produto penetra vagarosamente nas porções oleosas e cerosas da casca e que, os resíduos presentes nas frutas colhidas até 40 dias após aplicação podem ser reduzidos através de lavagem. Na polpa dos frutos foram encontradas quantidades desprezíveis de dicofol.

Os resíduos de dioxation em laranjas 'Navel' e limões, resultantes da aplicação de 0,68 kg da formulação concentrado emulsionável (0,48 kg/l) por 380 litros, foram avaliados por GUNTHER *et alii* (1958a). Foram aplicados 23.400 e 14.000 litros/ha, respectivamente para laranjeiras e limoeiros. Os valores de meia-vida de persistência em casca de laranja e limão foram de 94 e 82 dias, respectivamente. Na polpa, os níveis de resíduos encontrados não excederam a 0,03 ppm. Comparando a formulação mencionada com a pó molhável, em relação ao comportamento dos resíduos, mencionam que a rápida penetração da formulação emulsioná-

vel resultou unicamente em resíduos do tipo persistentes, enquanto a formulação pó molhável apresentou resíduos degradantes e persistentes.

A determinação dos resíduos de diazinon em limões foi realizada por GUNTHER *et alii* (1958). As plantas receberam aplicação de 0,9 kg/380 litros das formulações pó-molhável (PM 25%) e concentrado emulsionável (CE 25%), gastando-se 10.500 litros por hectare. Os valores de meia-vida de degradação na casca, foram de 2,5 e 6,5 dias, respectivamente para PM 25% e CE 25%, sendo que para persistência esses valores foram de 12 e 13 dias, respectivamente.

A degradação e persistência de resíduos de malation em cascas e polpas de laranjas 'Valência' foram estudadas por BLINN *et alii* (1959) em aplicação de 1,36 kg da formulação PM 25% por 380 litros de água e aplicados a alto volume. As análises dos resíduos, realizadas pelo método colorimétrico, determinaram valores de meia-vida na casca, de 7 e 32 dias para degradação e persistência, respectivamente. Na polpa, os níveis de resíduos não ultrapassaram a 0,04 ppm, durante os 62 dias de amostragens.

GUNTHER *et alii* (1962) determinaram os resíduos de carbaril em cascas e polpas de limões e laranjas 'Valência', resultantes da aplicação de 0,45 e 0,9 kg de Sevin PM 50%/380 litros, utilizando-se 14.000 litros/ha nos limoeiros e 23.400 litros/ha nas laranjeiras. Para quanti-

ficação dos resíduos utilizaram o método colorimétrico. Foram encontrados valores de meia-vida de 28 e 42 dias, para limões e laranjas 'Valência', respectivamente. Na polpa dos frutos não foram detectados resíduos de carbaril, sendo verificado também que a penetração do inseticida nas porções oleosas e cerosas da laranja, é vagarosa e que até 30 dias após a aplicação, ocorre uma remoção dos resíduos presentes, pela simples lavagem dos frutos.

ANDERSON *et alii* (1963), estudando os resíduos de azinfós metílico (Guthion), presentes em frutos de laranja, cujas plantas receberam 2 aplicações de 0,23 kg de ingrediente ativo (Guthion 25% PM)/380 litros, espaçadas de 26 dias, citam que o processo de lavagem removeu 30% dos resíduos em frutos colhidos 14 dias após a segunda aplicação. Estes autores verificaram também que a polpa não apresentava resíduos detectáveis nesta ocasião.

Ainda com relação aos resíduos de azinfós metílico (Guthion), GUNTHER *et alii* (1963) observaram que os valores de meia-vida deste inseticida em limões e laranjas 'Valência', foram respectivamente de 30 a 38 dias e de 340 a 400 dias, sendo que, segundo os autores não houve explicação evidente para esta discrepância de valores entre as duas variedades de citros. No entanto, a chuva ou a simples lavagem dos frutos podem ocasionar reduções significativas nos resíduos existentes em laranjas tratadas com Guthion. Em laranjas provenientes de plantas tratadas com

1,8 kg de Guthion 25% PM, foram observadas reduções nos resíduos que variaram de 96% (1 dia após aplicação) até 71%, aos 120 dias após.

WESTLAKE *et alii* (1970) estudaram a persistência de resíduos de monocrotofos em laranjas 'Valência', cujas plantas receberam aplicação de Azodrin a alto e a baixo volumes, respectivamente com 11,0 kg de princípio ativo/18.700 litros/ha e 1,1 kg/935 litros/ha. Para determinação dos resíduos, foi utilizado cromatógrafo a gás, equipado com detector de ionização de chama alcalina. Os valores de meia-vida encontrados foram de 16 a 13 dias, respectivamente para alto e baixo volumes. A lavagem dos frutos, 12 dias após a aplicação, teve pouco efeito nos níveis de resíduos, indicando rápida penetração deste produto no interior da casca. Aos 38, 66 e 108 dias após tratamento foram analisados os resíduos na polpa dos frutos e somente a aplicação a alto volume resultou em traços do defensivo.

A persistência de propargite em laranjas 'Navel' e limões 'Eureka', que receberam aplicação de campo na dosagem de 0,27 kg i.a./380 litros foi determinada por WESTLAKE *et alii* (1971). Observaram que os valores de meia-vida para laranjas e limões foram respectivamente de 80 e 50 dias, sendo que a lavagem das laranjas colhidas aos 7 e 28 dias após aplicação, reduziu os níveis de resíduos em 12 e 20%, respectivamente, enquanto que na amostra de laranjas colhidas aos 75 dias após aplicação e nos limões, não houve

redução através da lavagem. Estes autores não detectaram penetração de proporgite na polpa dos frutos.

WESTLAKE *et alii* (1972) encontraram uma meia-vida de persistência de 40-45 dias, para fosalone em laranjas 'Valência'. O produto foi aplicado nas dosagens de 0,22 e 0,44 litros de fosalone CE 0,36 kg/litro, o que correspondeu a 0,085 e 0,17 kg de fosalone técnico, em 380 litros, gastando-se 95 litros de calda por árvore. Estes autores constataram que cerca da metade dos resíduos da casca foram removidos por lavagem, indicando baixa penetração do defensivo, mesmo após 35 dias da aplicação.

VAN DYR (1975) estudou o comportamento de resíduos de paration, dimetoato, endossulfan e metidation, na África do Sul. A aplicação destes produtos no início do crescimento dos frutos, resultou em valores de meia-vida de 1,4; 2,3; 3,9 e 7,3 dias, respectivamente, enquanto a aplicação no final do desenvolvimento dos frutos (final de verão), apresentou valores de 5,1; 8,1; 54,5 e 52,2 dias. O autor explicou que a diferença entre as duas épocas foi devida a diluição dos resíduos em função do crescimento dos frutos.

IWATA *et alii* (1979) avaliaram os resíduos de metidation (Supracide), aplicado em laranjeiras na Califórnia. Os valores de meia-vida de degradação e persistência foram respectivamente, de 4 e 9 dias.

RIGITANO (1979) estudou os resíduos de etion

e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas 'Hamlin'. O autor utilizou 400 ml de Ethiol 100 (40 ml de i.a.) e 150 ml de Folithion 50 CE (75 ml de i.a.) por 100 litros de água, gastando-se 1,7 litros de calda por planta, no início da maturação dos frutos. A amostragem e análise dos frutos foram realizadas aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias após a aplicação. Os resíduos foram determinados por cromatografia gás-líquido, utilizando-se detector de ionização de chama alcalina (DICA). Os valores de meia-vida de persistência nas cascas, para etion e fenitrothion, foram respectivamente de 50 e 89 dias. Nas polpas não foram detectados resíduos desses produtos acima dos limites de detecção do método, os quais foram de 0,01 e 0,02 ppm para etion e fenitrothion, respectivamente.

CAMARGO (1980) estudou a degradação e persistência dos resíduos de carbofenotion (Triethion 4E) e fentoato (Cidial 50E) em cascas e polpas de laranjas 'Hamlin', cujas plantas receberam aplicação de 120 ml de Triethion 4E e 200 ml de Cidial 50E por 100 litros de água, no início da maturação dos frutos, o que correspondeu a 1,17 ml i.a. de carbofenotion e 1,7 ml i.a. de fentoato. A amostragem dos frutos deu-se aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias para carbofenotion e ainda aos 147 dias para fentoato, após a aplicação dos produtos. A determinação dos resíduos foi feita por cromatografia gasosa, utilizando-se detector de ionização de chama alcalina (DICA). Os valores

de meia-vida de degradação e persistência nas cascas de laranjas, foram respectivamente de 13 e 36 dias para carbofenotion e 9 e 172 dias para fentoato. Nas polpas dos frutos não foram detectados resíduos acima dos limites do método analítico utilizado (0,02 ppm para carbofenotion e 0,01 ppm para fentoato). Carbofenotion apresentou resíduos, com base na fruta toda, em níveis abaixo do limite de tolerância (2 ppm), em todas as amostragens, enquanto os níveis de resíduos do fentoato estiveram sempre acima da tolerância (0,01 ppm), durante todo o período estudado.

A avaliação dos resíduos de dialifos (Torak E 48) e dimetoato (Rogor E 50) em cascas e polpas de laranja 'Hamlin' foi realizada por BERTOLOTI (1985), através da aplicação de 1.500 g i.a./ha de dialifos e 1.400 g i.a./ha de dimetoato, no início da maturação dos frutos. Estes foram amostrados aos 3, 7, 14, 25, 40, 66 e 105 dias após a aplicação. Para determinação dos resíduos foi utilizado cromatógrafo a gás, equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA). Nas cascas, os valores de meia-vida de degradação e de persistência foram, respectivamente, de 28 e 75 dias para dialifos e de 7 e 19 dias para dimetoato. Foram detectados resíduos de ambos os inseticidas nas polpas dos frutos, porém em níveis muito baixos. Entretanto, os resíduos de dialifos e dimetoato, com base na fruta toda, estiveram abaixo da tolerância desde a primeira amostragem (3 dias após a aplicação).

VASCONCELLOS *et alii* (1983) avaliaram os níveis de resíduos deixados em polpa de frutos de laranja 'Natal', cujas plantas receberam 400 gramas de dissulfoton 2,5%; 200 gramas de forato 5%, 200 gramas de carbofuran 5% e 100 gramas de aldicarb 10% por planta, aplicados aos solos quando os frutos tinham cerca de 7 meses de desenvolvimento. As amostragens foram realizadas aos 30, 45, 60, 75 e 90 dias após a aplicação. Dentre os inseticidas testados, apenas o carbofuran apresentou resíduos na polpa dos frutos, decrescendo de 0,13 ppm no 30º dia a < 0,05 ppm no 75º dia, sendo que os outros produtos, apresentaram frutos sem resíduos detectáveis de acordo com o limite de sensibilidade de cada método, desde o 30º dia após a aplicação.

BATISTA *et alii* (1985) estudaram a distribuição de resíduos de aldicarb em casca, bagaço e suco de limão siciliano, através da aplicação de 20 e 40 g i.a./planta. As amostras foram colhidas 45 dias após a aplicação, sendo os resíduos totais analisados na forma do metabólito sulfona, mediante o uso de cromatógrafo a gás equipado com detector fotométrico de chama. Foram detectados resíduos em todas as amostras provenientes de plantas tratadas, variando de (dosagens 20 e 40 g p.a./planta, respectivamente): casca, 0,14 - 0,37 ppm e 0,54 - 1,0 ppm; bagaço, 0,07 - 0,10 ppm e 0,16 - 0,21 ppm e suco, 0,04 - 0,05 ppm e 0,08 - 0,18 ppm. Estes autores fizeram a composição dos resíduos na fruta toda, considerando a participação per-

centual em peso das diversas partes, e observaram que a dosagem recomendada (20 g p.a./planta) conduziu a obtenção de níveis residuais dentro do limite estabelecido pela legislação (0,2 ppm), sendo mencionado também que a observação do período de carência (60 dias) deveria, provavelmente, reduzir mais esses níveis.

Os resíduos de aldicarb também foram avaliados em frutos de laranja 'Valência' e 'Natal', por BATISTA *et alii* (1986). O defensivo foi aplicado nas dosagens de 20 e 40 g i.a./planta. As amostragens foram realizadas aos 11, 21, 30, 34, 60 e 79 dias após a aplicação, para laranja 'Valência', e aos 10, 20, 31 e 42 dias para laranja 'Natal'. Os resíduos de aldicarb foram analisados da mesma forma que mencionada no trabalho anterior (BATISTA *et alii*, 1985). Foram detectados resíduos em laranjas 'Valência?', apenas na amostragem de 60 dias, em teores de 0,03 ppm (uma amostra) e variáveis de 0,024 - 0,044 ppm para as dosagens de 20 e 40 g i.a./planta, respectivamente. Em laranja 'Natal' foram encontrados resíduos em todas as amostragens, variando de 0,029 - 0,062 ppm e de 0,042 - 0,159 ppm, para as dosagens de 20 e 40 g i.a./planta. Os autores citam que em nenhuma amostra os resíduos atingiram a tolerância estabelecida pela legislação (0,2 ppm).

BATISTA *et alii* (1987) determinaram os resíduos de bifentrin em laranja, empregando as dosagens de 25; 37,5; 50; 75 e 100 g i.a./ha. Foram observados 4 in-

tervalos de colheitas das amostras (1, 3, 7 e 10 dias após a aplicação), sendo utilizado cromatógrafo a gás equipado com detector de captura de elétrons para quantificação dos resíduos.

Estes foram detectados até o final do período de colheita das amostras, nos tratamentos com 75 e 100 g p.a./ha, com valores máximos de 0,08 e 0,15 ppm, respectivamente. Nos demais tratamentos os resultados indicaram níveis não detectáveis ($< 0,01$ ppm), antes do final do período de colheita.

2.3. RESÍDUOS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS EM PRODUTOS CÍTRICOS

Segundo GUNTHER (1969) tolerâncias específicas para produtos cítricos, como ração seca para gado, óleos de limão e laranja, suco congelado, etc., não eram usualmente estabelecidas nos Estados Unidos. As tolerâncias equivalentes para esses produtos, se necessárias, são aparentemente extrapoladas da fruta toda, sendo que o suco fresco representa metade a três-quartos do peso da fruta, o óleo recuperável da prensa representa de 0,1 a 0,8% e a ração seca para gado, de um-quarto a metade do peso da fruta, com um eventual fator de dessecação em torno de 8, ou de 85% de umidade para 10%. No entanto, para muitos defensivos usados na citricultura, são exigidos os dados refe-

rentes aos resíduos presentes em ração para gado.

Na Figura 5 são mostrados os diferentes produtos resultantes do processamento de frutos de citros, e de quais partes dos frutos eles derivam. As características desses produtos e os aspectos gerais para sua obtenção são discutidos em KESTERSON & BRADDOCK (1975), enquanto DUPUIS (1975) aborda estes produtos sob o enfoque de resíduos.

No Brasil, os principais produtos da indústria cítrica são: suco concentrado, "pellets" (ração para gado), óleo essencial e d-limoneno.

2.3.1. SUCOS DE FRUTAS CÍTRICAS

O suco é o principal produto explorado na industrialização de frutas cítricas no Brasil. De acordo com a FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS (1988), na safra 1987/88 foram produzidas 765 mil toneladas.

Naturalmente, as frutas cítricas possuem uma barreira muito eficiente no controle da contaminação de seus sucos. Esta é representada pela casca, que funciona como um impedimento físico, através da cobertura total da polpa e um impedimento químico pelas substâncias que nela se encontram. Exemplos destes componentes químicos são as ceras e os óleos. Segundo DUPUIS (1975) os defensivos são geralmente não-polares e assim, são preferencialmente reti-

Figura 5: Esquema simplificado do processamento de frutos de citros (KESTERSON & BRADDOCK, 1975).

dos na camada lipofílica da epiderme ou em "sacos" de óleo. Esse mesmo autor apresenta dados de resíduos em citros, referentes a diversos inseticidas, e enfatiza a ausência de resíduos detectáveis na polpa dos frutos.

De acordo com GUNTHER (1969) o inseticida encontrado na fruta lavada, descascada e livre do albedo, pode ser considerado como penetrado no suco, enquanto a fruta estava intacta. Considerando que muitos inseticidas são solúveis em óleos cítricos e que os resíduos penetrados desses produtos são amplamente encontrados nos "sacos" de óleos da casca, este autor cita que sucos preparados em laboratório, apenas separando-se a polpa da casca, devem apresentar menores níveis de resíduos que aqueles preparados por meio de prensas mecânicas (sucos comerciais), pois estes últimos apresentam um pouco de óleo cítrico. DUPUIS (1975) comenta que o processo de extração de suco de frutas cítricas, tem um efeito decisivo na quantidade e qualidade do suco obtido e conseqüentemente, no teor de possíveis resíduos de defensivos. Segundo o autor os equipamentos modernos de extração possibilitam o controle quantitativo dos componentes incluídos no suco, e entre eles se incluem os óleos essenciais. Desde que seja mantida uma quantidade muito baixa de óleo nos sucos (limite máximo de 0,02%), não se espera quantidades significativas de resíduos nos mesmos.

De acordo com GUNTHER (1969) não são conhe-

cidos os efeitos da concentração a vácuo (acima de 72% Brix) sobre resíduos de defensivos que podem estar presentes em sucos comerciais, exceto para paration. No entanto, pode ser presumido que esse processo de destilação, essencialmente a vapor, possa remover parte dos resíduos presentes.

ANDERSON *et alii* (1963) estudaram os resíduos de azinfós metílico (Guthion) presentes em produtos originados da industrialização de laranja. Os frutos lavados apresentavam resíduos de 0,7 ppm, antes de serem processados. No suco obtido não foram detectados resíduos de azinfós metílico ($< 0,3$ ppm), apesar do óleo essencial apresentar 30,3 ppm.

GUNTHER (1969) mostra os resultados de análises de resíduos em sucos, provenientes de frutas contendo altas concentrações de vários defensivos na casca. Verifica-se que, na maioria dos casos, não se detectou resíduos nos sucos, sendo que quando presentes se apresentavam em baixos níveis ($< 0,2$ ppm).

A distribuição dos resíduos de metidation em diferentes frações de laranjas, obtidas por processamentos comerciais é mostrada em DUPUIS (1975). Partindo-se de frutos que apresentavam 4,0 ppm de resíduos na casca e 0,61 ppm na fruta toda, obteve-se suco com níveis de resíduo $< 0,05$ ppm.

2.3.2. RAÇÕES PARA GADO

Como sub-produto da industrialização de frutas cítricas, o "pellets" ou bagaço seco e prensado, tem recebido especial atenção devido a sua fácil comercialização e bons preços alcançados no mercado externo. Segundo JORGE¹ na safra 1987/88 foram produzidas cerca de 900 mil toneladas de "pellets", sendo a totalidade destinada a exportação.

DUPUIS (1975) cita que para cada tonelada de frutas processadas permanecem de 500 a 600 kg de bagaço. Uma pequena parte é usada na manufatura de pectinas e flavonoides, sendo sua principal utilização, a conversão em ração para gado. Segundo este autor as condições usadas para a preparação são favoráveis à diminuição nos níveis de resíduos existentes.

Quanto ao fator potencial de concentração de resíduos, desde a extração da casca até a ração pronta, GUNTHER (1969) menciona o valor de 8 vezes, enquanto DUPUIS (1975) apresenta o valor de 6 vezes. O segundo autor parece mais se aproximar da realidade, quando se parte de cascas com 85% de umidade e obtêm-se "pellets" com 10% de umidade, sem se considerar perdas durante o processamento.

¹ JORGE, B.F. (Citrosuco Paulista S.A., Limeira) Comunicação pessoal, 1988.

Uma fórmula simples é apresentada a seguir, para se calcular o fator de concentração, pela perda de umidade:

$$Fc = \frac{100 - y\%}{100 - x\%}, \text{ onde:}$$

Fc = Fator de concentração;

y% = a umidade final da ração e

x% = a umidade da casca fresca.

Entretanto, a previsão da quantidade de resíduos na ração para gado, considerando apenas o fator potencial de concentração, conduz a valores superestimados, pois ocorrem comumente grandes perdas no processamento desse produto, durante as operações de tratamento com cal e secagem, pois a substância descartada na prensagem é uma emulsão diluída de óleos cítricos em água, os quais são excelentes solventes para muitos inseticidas orgânicos (GUNTHER, 1969). Este mesmo autor mostra uma lista de produtos que apresentaram diminuição de resíduos em função do processamento das cascas em ração para gado, sendo o malation um exemplo extremo, já que foi totalmente perdido durante a operação de tratamento com cal. Outros produtos que não toleraram este tratamento, foram: azinfós metílico, carbaril, dicofol e quinometionato.

Os resultados de alguns estudos referentes

a determinação de resíduos em ração para gado, proveniente de frutas tratadas no campo com defensivos agrícolas, são apresentados na Tabela 3, onde observa-se uma suscetibilidade variável dos produtos em relação ao processamento adotado, sendo que os resultados mais discrepantes ocorreram com o monocrotofos e dioxation, com este último não sofrendo diminuição de resíduos em função do processamento em ração para gado, enquanto o outro foi grandemente eliminado.

2.4. BROMOPROPILATO

O bromopropilato foi testado primeiramente para controle de ácaros, sob condições de campo, em 1966 (World Health Organization - WHO, 1974). Segundo a Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985 (BRASIL. Leis, decretos, etc., 1985), este produto é classificado como acaricida do grupo químico dos benzilatos. Sua DL_{50} oral é de 5000 mg/kg e a DL_{50} dérmica 10.200 mg/kg para coelho, de acordo com NAKANO *et alii* (1977).

Propriedades e características

Nome químico: isopropil 4,4'-dibromobenzilato

Fórmula empírica: $C_{17}H_{16}Br_2O_3$

Tabela 3: Resíduos de defensivos agrícolas em ração para gado proveniente de frutas tratadas no campo.

Defensivo agrícola	Fruta	Resíduo (ppm)		Referência
		casca	ração pronta	
azinfos metil	laranja	1,7	1,5	ANDERSON <i>et alii</i> (1963)
dialifos	laranja	4,4	9,2	WESTLAKE <i>et alii</i> (1971)
dicofol	laranja	-	9,0	GUNTHER <i>et alii</i> (1957)
dicofol	limão	-	7,5	GUNTHER <i>et alii</i> (1957)
dioxathion	limão	7,6	41,6	GUNTHER <i>et alii</i> (1958a)
metidation	laranja	4,0	0,34	DUPUIS (1975)
monocrotofos	laranja	2,4	< 0,03	WESTLAKE <i>et alii</i> (1970)
fentoato	laranja	0,91	2,28	IWATA <i>et alii</i> (1977)
propargite	laranja	8,2	15,5	WESTLAKE <i>et alii</i> (1971a)

Fórmula estrutural:

Propriedades físicas: (WHO, 1974)

O composto é um pó branco cristalino, com ponto de ebulição de 77°C. A pressão de vapor é $5,5 \times 10^{-7}$ mm Hg a 20°C e $5,25 \times 10^{-3}$ mm Hg a 100°C. Sua estabilidade é razoável em meio neutro ou ligeiramente ácido (em pH 6-7, em água, é > 3 anos). O produto técnico possui no mínimo 88% de isópropil-4,4' dibromobenzilato, sendo os outros 12% representados por sub-produtos da fabricação.

O bromopropilato é um acaricida de contato, tendo como principais culturas para aplicação, a fruta-pomo, citros, uva, lúpulo e algodão (WHO, 1974). Sua utilização em citros apresenta-se como uma alternativa no controle integrado de pragas (DUPUIS, 1975). Este autor comenta que a vantagem dos acaricidas carbinois, nos quais o bromopropilato se inclui, sobre os fosfatos orgânicos é que eles

controlam a população de ácaros por um período de tempo maior e não são tóxicos a insetos úteis.

A eficiência de bromopropilato no controle dos ácaros, da falsa ferrugem, *Phylloroptruta oleivora* ou da leprose, *Brevipalpus phoenicis* é citada em SWIRSH *et alii* (1969), ROSSETO *et alii* (1981), RODRIGUES *et alii* (1981), CAETANO & PRATES (1981), MYAZAKI *et alii* (1982), OLIVEIRA (1986), MARICONI *et alii* (1986) e EZAWA & OLIVEIRA (1987).

2.4.1. RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO EM CITROS

O bromopropilato é um acaricida não sistêmico e não penetrante. Ele permanece na casca dos frutos, migrando, talvez, em pequenas quantidades para a polpa. Vários experimentos em maçãs, citros e banana, mostraram claramente que a polpa de frutas tratadas continham no máximo traços de resíduos do produto (WHO, 1974). Neste mesmo trabalho é citado que, altas dosagens ou múltiplas aplicações geralmente produzem altos níveis de resíduos, isto é, a quantidade de resíduos logo após a aplicação é proporcional a quantidade de ingrediente ativo aplicada. Além disso, o nível e grau de desaparecimento dos resíduos de bromopropilato em frutas diferentes são excepcionalmente uniformes.

Segundo Cassidy¹, citado pela WHO (1974), a dissipação dos resíduos deste produto é devida principalmente aos fatores atmosféricos e diluição por crescimento.

A análise dos resíduos de bromopropilato, incluindo possíveis produtos de sua degradação (ácido 4,4'-dibromobenzílico; 4,4'-dibromobenzofenona; 4,4'-dibromobenzhydroly e ácido 4-bromobenzóico) foi estudada por CULLEN *et alii* (1968), utilizando cromatógrafo de gás, equipado com detector de captura de elétrons. O limite de detecção do método analítico foi de 0,01 ppm para leite e de 0,1 ppm para maçãs e laranjas.

Os resíduos de bromopropilato podem ser determinados por métodos específicos utilizando cromatografia gasosa e cromatografia de camada delgada. Os detectores de captura de elétrons, microcoulométrico e ionização de chama têm sido usados com sucesso (Geigy² e Cannizzaro *et alii*³),

¹ CASSIDY, J.E. Progress report. Fate of 14C GS 19851 on apples. Unpublished report from Geigy Chemical Corporation, New York, 1967.

² GEIGY CHEMICAL CORPORATION. Ardsley, New York. Unpublished Reports filed with FATO, 1973.

³ CANNIZZARO, R.; CULLEN, T.; KAHRS, R.A.; MALLSEN, A.M. Specificity of gas-chromatographic determination of Acarol residues. Unpublished from Geigy Chemical Corporation, New York, 1968.

citados por WHO (1974).

De acordo com WHO (1974) os resíduos encontrados na colheita de maçãs tratadas são principalmente do composto original, sendo que o ácido 4,4'-dibromobenzílico representa aproximadamente 7% destes. É mencionado também que o ácido bromobenzóico, 4,4' dibromobenzofenona e 4,4' dibromobenzohidrol não puderam ser detectados.

Os dados de resíduos de bromopropilato e os valores estimados de meia-vida em várias culturas são apresentados em WHO (1974), sendo que citros apresentou 1,8 ppm imediatamente após a aplicação e meia-vida de 3 semanas.

Na TABELA 4 são apresentados os dados de resíduos de bromopropilato em algumas culturas, onde observa-se um aumento no depósito inicial em função da utilização de dosagens crescentes. No entanto, a diminuição dos níveis de resíduos ocorreu diferentemente para cada caso. Também é evidente a baixa penetração dos resíduos na polpa de laranja.

O efeito do cozimento nos resíduos de bromopropilato foi estudado por BLASS (1973) citado pela WHO (1974). O cozimento de maçãs, que apresentaram 5,0; 0,67 e 0,41 ppm de bromopropilato, por 14 e 30 minutos, indicaram redução de 50 e 80% dos resíduos iniciais.

Devido ao fato dos resíduos de bromopropilato se acumularem na casca dos frutos de citros e ao grande interesse na utilização deste substrato como ração para ga-

Tabela 4: Dados de resíduos de bromopropilato em diferentes culturas, considerando diversos intervalos entre aplicação e amostragem.

País (ano)	Formulação	Número de aplicação	Dose (g i.a./100 ℓ)	Fração analisada	Resíduos de bromopropilato (ppm)						
					Intervalo entre último tratamento e amostragem (dias)						
					0	7	14	21	28	35	42
MAÇÃ											
Suíça (1967)	50 E	1	25	fruta toda	2,2	1,4	1,0	-	0,5	-	0,08
	50 E	1	37,5	fruta toda	2,9	0,8	0,7	-	0,6	-	0,15
Austrália (1970)	30 E	2	37,5	fruta toda	1,85	1,07	1,15	1,01	0,77	-	-
	30 E	1	75	fruta toda	1,76	1,46	1,30	1,21	1,16	1,17	-
TORANJA											
EUA (1968)	25 E	1	30	fruta toda	1,1	1,2	1,3	-	1,3	-	-
	25 E	1	60	fruta toda	1,3	-	-	-	-	-	-
LIMA											
EUA (1968)	25 E	3	30	fruta toda	0,96	1,5	1,4	-	0,96	-	-
	25 E	3	60	fruta toda	2,7	-	2,5	-	2,8	-	-
	25 E	3 + óleo	60	fruta toda	3,0	-	3,3	-	2,9	-	-
LARANJA											
Israel (1973)	50 E	1	25	casca	1,9	1,4	-	1,65	-	1,65	-
				polpa	0,05	0,055	-	<0,04	-	0,045	-

Fonte: WHO (1974)

do, torna-se interessante o conhecimento do comportamento desses resíduos nos referidos animais. Assim, a WHO (1974) cita que, a adição de bromopropilato à alimentação de gado leiteiro, em doses de 5 - 55 ppm, indicaram níveis de resíduos que não ultrapassaram 1 ppm no leite por ele produzido. Com a retirada do produto da alimentação dos animais houve uma diminuição dos resíduos para níveis abaixo do limite de detecção, em sete dias. Também, bezerros alimentados com ração contendo este composto, acumularam quantidades significantes na gordura, mas somente pequenas quantidades nos músculos, rins e fígado.

Com relação ao limite de tolerância e período de carência de bromopropilato em citros, no Brasil, a Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985 (BRASIL, Leis, decretos, etc., 1985), estabelece os valores de 5,0 ppm e 21 dias, respectivamente.

2.5. CLOROBENZILATO

O clorobenzilato foi introduzido como acaricida específico em 1952 (BARTSCH *et alii*, 1971). De acordo com a Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985 (BRASIL. Leis, decretos, etc., 1985), este produto é classificado como acaricida fitossanitário do grupo dos benzilatos. Segundo NAKANO *et alii* (1977) sua DL_{50} oral é de 700 - 3200 mg/kg e a DL_{50} dérmica de 1000 - 3000 mg/kg para o coelho.

Propriedades e características

Nomes químicos: etil 4,4'-diclorobenzilato
etil 2-hidroxi - 2,2 -di(p-clorofenil)
acetato (IUPAC)

Fórmula empírica: $C_{16}H_{14}Cl_2O_3$

Fórmula estrutural:

Propriedades físicas: (BARTSCH *et alii*, 1971)

O composto puro é um líquido amarelado e viscoso, com ponto de ebulição de 141 a 142°C a 0,06 mm de Hg. A pressão de vapor é $2,2 \times 10^{-6}$ mm de Hg a 20°C e $1,4 \times 10^{-4}$ mm de Hg a 60°C. O produto técnico contém aproximadamente 93% do composto acima, é um líquido pardacento com gravidade específica de 1,2816 a 20°/4° e pesa 1,283 kg/li-

tro. Clorobenzilato é virtualmente insolúvel em água, mas é muito solúvel em benzeno, acetona, álcool metílico, xileno e querosene desodorizada.

BARTSCH *et alii* (1971) citam que o clorobenzilato é um produto apropriado para controle de ácaros em frutas, uvas, plantas em crescimento como algodão, chá e particularmente em plantações de citros. Neste sentido, DUPUIS (1975) comenta que sua utilização é interessante para um programa de controle integrado de pragas, pois não é tóxico para insetos úteis.

São diversas as referências que comprovam a eficiência de clorobenzilato no controle do ácaro-da falsa ferrugem, *Phyllocoptruta oleivora* (OLIVEIRA & FERNANDES, 1983). Também JEPPSON & GUNTHER (1970) e FRENCH & DUBE (1978) citam a eficiência deste produto no controle do referido ácaro.

2.5.1. RESÍDUOS DE CLOROBENZILATO EM CITROS

Os resíduos de clorobenzilato em frutos de citros têm sido encontrados somente na casca (BARTSCH *et alii*, 1971). Segundo JEPPSON & GUNTHER (1970) os resíduos localizam-se na camada de cera dos frutos e apresentam longos períodos de atuação, mostrando movimentação lenta para áreas subcuticulares da casca.

Quanto à análise dos resíduos de clorobenzi-

lato, BLINN *et alii* (1954) apresentam dois métodos analíticos: ultravioleta e colorimétrico. Os dois são baseados na hidrólise do clorobenzilato, presente no extrato de casca de citros, a ácido p,p'-diclorobenzílico, o qual é posteriormente oxidado a p,p'-diclorobenzofenona. Pelo método ultravioleta conseguiram recuperação de 87 a 103% de clorobenzilato, enquanto pelo método colorimétrico foram obtidos valores de 80 a 94%, sendo os dois métodos sensíveis a 15 µg de clorobenzilato em 3 gramas de extratos de citros (5 ppm). Os autores citam que o método ultravioleta é mais simples e rápido, além de apresentar melhor recuperação e sensibilidade em relação ao colorimétrico.

BARTSCH *et alii* (1971) apresentam várias alternativas de extração, limpeza e determinação dos resíduos, sendo que o método recomendado inclui a extração por meio de uma mistura de acetona e hexano, limpeza do extrato em coluna de alumina e determinação quantitativa em cromatógrafo a gás equipado com célula de titulação microcoulométrica sensível a cloro.

BLINN *et alii* (1954) analisando resíduos de clorobenzilato em frutos de limão coletados em área comercial pulverizada com 0,45 kg da formulação pó molhável a 25%/380 litros, encontraram valores que variaram de 8,6 a 5,7 ppm no 1º e 60º dias após a aplicação, respectivamente, pelo método ultravioleta e de 7,1 a 5,6 ppm pelo método colorimétrico. Na polpa dos frutos não foram detectados re-

síduos em nenhuma das amostragens (1, 15, 30 e 60 dias após a aplicação).

GUNTHER *et alii* (1955), trabalhando com dois métodos de análise química (ultravioleta e colorimétrico) e auxiliados pelo método biológico com o ácaro vermelho, demonstraram que o acaricida clorobenzilato possui uma meia-vida de 60-80 dias em cascas de limões pulverizados, sob condições de campo. Também concluíram que o clorobenzilato não penetrou em quantidades significativas na polpa dos frutos.

Os dois trabalhos anteriores foram utilizados por GUNTHER (1969) para traçar a curva de persistência de clorobenzilato em cascas de limão Eureka, utilizando como métodos quantitativos o colorimétrico e o ultravioleta (FIGURA 5).

O estudo dos resíduos de clorobenzilato, resultantes da aplicação de 0,11 kg/380 litros de solução, mostrou que o depósito inicial em cascas de limão foi de 9,5 ppm e que os resíduos persistiram por mais de 160 dias, enquanto a aplicação de 0,34 kg/380 litros (dosagem superior a utilizada na prática), resultou em depósito inicial de 19 ppm (JEPPSON & GUNTHER, 1970).

Figura 6: Curvas de persistência dos resíduos de clorobenzilato, determinados pelos métodos colorimétrico e ultravioleta, em cascas de limões Eureka, após a aplicação de uma formulação pó molhável a 25% na dosagem de 1,8 kg/380 litros (GUNTHER, 1969).

BARTSCH (1971) cita que a meia-vida de clorobenzilato em cascas de lima, determinada por cromatografia gasosa é de 20 dias. Este autor apresenta dados de resíduos de clorobenzilato em laranjas 'Valência', cujas plantas receberam aplicação de 30 g i.a./100 litros, da formulação pó molhável 25%. O método analítico empregado foi o ultravioleta, sendo que os resultados indicaram níveis de resíduos na casca de 1,38; 1,78; 2,80; 1,43 e 1,99 ppm aos 0, 3, 7, 14 e 21 dias após a aplicação. Na polpa não foram

detectados resíduos.

O estudo da redução de resíduos de clorobenzilato em laranja (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), através da lavagem do fruto e preparo do purê da fruta toda, foi realizado por ALBACH & LIME (1976). Para determinação quantitativa dos resíduos foi utilizado cromatógrafo de gás equipado com detector de captura de elétrons. Estes autores observaram que a lavagem eliminou 15% dos resíduos, enquanto o processo de fabricação do purê mais a lavagem reduziram 81% destes. É citado também que, mesmo um dia após a aplicação, os resíduos não excederam a tolerância estabelecida (5,0 ppm).

IWATA (1979) avaliou os resíduos de clorobenzilato em polpa de laranja e limão, cujas plantas foram tratadas com dosagem excessiva (3,4 kg/ha). A coleta das amostras se deu aos 52 e 59 dias após aplicação, sendo que a determinação dos resíduos foi realizada através de cromatógrafo de gás, equipado com detector de captura de elétrons. Não foi verificada presença de resíduos na polpa, nem para laranja, nem para limão, acima do limite de detecção (0,01 ppm).

No Brasil, o limite de tolerância de clorobenzilato em citros é de 1,0 ppm e o período de carência, de 5 dias (Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985, BRASIL. Leis, decretos, etc., 1985).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. EXPERIMENTO DE CAMPO

Os dois experimentos foram instalados na Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agronômico de Campinas, localizada no município de Cordeirópolis-SP. Utilizou-se a variedade 'Valência' em pomar de 10 anos de idade, com espaçamento de 7 x 6 m, sendo a parcela experimental constituída de 3 plantas adjacentes.

3.1.1. EXPERIMENTO 1 - BROMOPROPILATO

A instalação deu-se em junho de 1982, ocasião em que os frutos da referida variedade estavam em fase inicial de maturação, constando o experimento com 2 tratamentos e 3 repetições em delineamento inteiramente casualizado. As dosagens de bromopropilato (Neoron 50 CE), utilizadas foram: 1000 g p.a./ha (tratamento A) e 2000 g p.a./ha (tratamento B). As diluições feitas foram: 250 ml e 500 ml de Neoron 50 CE, respectivamente, por 100 litros de água.

Para aplicação do produto, foi utilizado um

pulverizador costal motorizado marca JACTO, procurando-se molhar uniformemente as plantas, até o início do escorrimento, sendo gastos em média 3,4 litros de calda por planta. Na preparação da calda utilizou-se o espalhante adesivo Colombina na quantidade de 40 ml/100 litros de água.

As amostragens de frutos foram realizadas aos 3, 7, 15, 24, 38, 59 e 100 dias após a aplicação, através da colheita de 24 frutos de cada parcela (8 frutos por árvore, ao acaso). Paralelamente às amostras de parcelas tratadas foram também colhidas amostras testemunhas de árvores sabidamente não pulverizadas, a fim de se estudar a possível interferência das impurezas no cromatograma final. Os frutos foram acondicionados em sacos de papel e enviados para o laboratório, onde foram, basicamente, preparados de acordo com GUNTHER (1969). Dessa maneira, as cascas foram separadas das polpas com auxílio de um descascador de alumínio, conforme Figura 7. Com auxílio de um vazador de metal de 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento, foi retirado um cilindro de polpa de cada laranja.

Figura 7: Descascador de frutos de citros, construído com alumínio. Escala 1:1.

As cascas foram moídas em moedor marca Lico e o material obtido foi homogeneizado. Após, pesou-se 20 g de cascas e 20 g de polpas, em duplicata. As amostras foram, então, envoltas por papel alumínio e acondicionadas em congelador a -20°C , até o momento de serem analisadas.

3.1.2. EXPERIMENTO 2 - CLOROBENZILATO

Este experimento foi instalado em julho de 1983, com 2 tratamentos e 4 repetições em delineamento inteiramente casualizado. As dosagens de clorobenzilato (Akar 500 EC) utilizadas foram: 500 g p.a./ha (tratamento A) e 1000 g p.a./ha (tratamento B). As diluições feitas foram: 84 ml e 168 ml de Akar 500 EC, respectivamente, por 100 litros de água.

O equipamento utilizado para aplicação, bem como o espalhante adesivo e sua dosagem, são os mesmos referidos no experimento anterior. A calda necessária por árvore, foi de 5 litros, sendo aplicada até o início do escorrimento.

Os frutos foram amostrados aos 3, 7, 15, 25, 42, 60 e 100 dias após a aplicação. A metodologia de amostragem e preparação das amostras foram as mesmas referidas para o experimento 1, sendo neste caso, também colhidas amostras testemunhas de árvores não tratadas.

3.2. LIMITES DE DETECÇÃO, PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO E DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO E CLOROBENZILATO EM CASCA E POLPA DE LARANJAS

Realizou-se o estudo dos limites de detecção e das porcentagens de recuperação de bromopropilato e clorobenzilato em casca e polpa de laranjas 'Valência', através de amostras preparadas identicamente àquelas provenientes de plantas tratadas. A seguir, foram fortificadas no sentido de se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 e 0,002 ppm para bromopropilato e 2; 1, 0,5; 0,2; 0,1 e 0,05 ppm para clorobenzilato em ambos os substratos, sendo que as determinações foram feitas em duplicata para cada nível de fortificação.

O método de análise de resíduo foi basicamente aquele de RIBAS (1974). As amostras, no caso de casca, são submetidas à extração com uma mistura de acetoni-trilo e água e, no caso de polpa, usando-se apenas acetoni-trilo; em seguida é feita partição em éter de petróleo e água. A limpeza do extrato é efetuada em coluna de florisil, sendo a eluição procedida com uma mistura de éter de petróleo e éter etílico. Segue-se a determinação quantitativa feita em cromatógrafo de gás equipado com detector de captura de elétrons (DCE).

3.2.1. REAGENTES

- acetonitrilo - para análise de pesticidas;
- água destilada;
- éter etílico - PA - livre de peróxidos, destilado em destilador de vidro;
- éter de petróleo (30 - 60°C) - PA - ACS - redestilado em destilador de vidro;
- n-hexano - PA - ACS - redestilado em destilador de vidro;
- florisil - 60 - 100 mesh, mantido em estufa a 130°C, desativado com 5% de água destilada, no dia anterior ao da análise;
- sulfato de sódio, anidro, granulado;
- padrões analíticos de bromopropilato e clorobenzilato.

3.2.2. APARELHOS, VIDRARIA E OUTROS MATERIAIS

- cromatógrafo de gás, marca CG, modelo 3700, equipado com detector de captura de elétrons (níquel - Ni^{63}) e coluna cromatográfica de vidro, diâmetro de 1/8", comprimento 1,2 m, empacotada com 2,5% de SE-30/Chromosorb WHP;
- liquidificador de alta rotação - marca Walita;
- bomba pneumática, marca GE, motor de 1/4 HP;
- capela com ventilação forçada por exaustor;

- banho-maria elétrico, com suporte para Kuderna-Danish;
- balança analítica, marca Metler, modelo H10;
- microseringa de 10 μ l, marca Terumo;
- quitassato, 500 ml;
- funil de separação, 500 ml;
- funil de vidro comum;
- provetas graduadas, 10, 50, 100 e 250 ml;
- tubos de centrífuga graduados, 15 ml;
- coluna cromatográfica, vidro 10 x 300 mm, com placa porosa de porosidade grosseira;
- concentrador Kuderna-Danish, 500 ml;
- coluna de reflexo de Snyder, com 3 bolas;
- tubos coletores de Mills, graduados, 10 ml;
- pipetas graduadas de 1, 2, 5 e 10 ml;
- papel de filtro Whatman nº 5;
- rolha de borracha revestida com folha de alumínio, para tubo de centrífuga de 15 ml;
- régua de madeira

3.2.3. DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO E DE CLOROBENZILATO EM CASCA E POLPA DE LARANJAS

A - Extração

A1. Pesar 20 g de amostra (casca ou polpa), transferir para o copo do liquidificador, adicionar 100 ml de uma solução de acetonitrilo + água destilada (65+35) no caso de extração de casca, ou 100 ml de acetonitrilo, apenas, no caso de polpa, e homogeneizar por 3 minutos.

A2. Filtrar em funil de Büchner, através de papel de filtro, com auxílio de vácuo, recolhendo o filtrado em um quitassato.

A3. Transferir uma alíquota de 40 ml do quitassato para um funil de separação, adicionar 40 ml de éter de petróleo e agitar vigorosamente por 30 segundos; juntar 5 ml de uma solução saturada de Na_2SO_4 e 200 ml de água destilada. Agitar novamente durante 30 segundos, esperar a separação das fases e eliminar a camada aquosa inferior.

A4. Filtrar o extrato de éter de petróleo em um pouco de Na_2SO_4 suspenso num funil de vidro, reterendo 30 ml em uma proveta graduada.

B - Limpeza

B1. Preparar uma coluna cromatográfica de florisil de 10 x 300 mm, adicionando-se florisil desativado no dia anterior com 5% de água destilada, até uma altura de 14 cm; com auxílio de uma régua de madeira fazer a acomodação do florisil. Adicionar Na_2SO_4 anidro, suficiente para formar uma camada de 1 cm sobre o florisil e eluir a coluna com éter de petróleo, quando este estiver quase atingindo a camada de Na_2SO_4 , introduzir os 30 ml de extrato contido na proveta, eluindo com velocidade de 60-80 gotas por minuto, passando a coletar o eluente em um concentrador Kuderna-Danish.

B2. Eluir a coluna com 50 ml de uma solução de éter-etílico + éter de petróleo (6 + 94), na mesma velocidade citada, continuando a recolher o eluente no concentrador.

B3. Concentrar em banho-maria em capela com ventilação forçada até 1 ml no tubo coletor de Mills, do concentrador Kuderna-Danish.

B4. Completar, no tubo de Mills, o volume para 5 ml com n-hexano. Transferir o extrato final para um tubo de centrifuga graduado de 5 ml e fechar bem, com rolha de borracha revestida com folha de alumínio.

C - Determinação quantitativa por cromatografia de gás

C1. Injetar alíquotas de 3-8 μ l do extrato final no cromatógrafo.

C2. Se necessário, em função do nível de contaminação, concentrar o extrato até obter picos mensuráveis ou diluí-lo até obter picos com menos de 70% de deflexão na escala.

C3. Diluir o padrão analítico de forma a se obter picos de alturas semelhantes aos da amostra.

C4. Injetar alíquotas de 3-8 μ l no cromatógrafo, na seqüência: padrão, amostra, amostra padrão.

C5. Condições de operação do cromatógrafo:

Parâmetros	Produto	
	Bromopropilato	Clorobenzilato
Fluxo de nitrogênio (N_2)	35 ml/min.	35 ml/min.
Temperatura da coluna	215°C	190°C
Temperatura do vaporizador	220°C	210°C
Temperatura do detector	260°C	260°C
Atenuação	1 x	1 x
Compensador de corrente	10^{-9} A	10^{-8} A
Velocidade de registro	0,25 pol/min.	0,25 pol/min.
Tempo de retenção	3 min. e 40 seg.	5 min. e 15 seg.

C6. Cálculo dos resíduos: Os resíduos foram calculados por comparação direta com os padrões, baseados nas alturas dos picos dos padrões e das amostras, levando-se em consideração o conteúdo de água dos dois substratos (BARRY *et alii*, 1968).

Resíduos em cascas

$$\text{ppm} = \frac{\text{mp} \times \text{ha}}{1,05 \times V \times \text{Hp}}$$

Resíduos em polpas

$$\text{ppm} = \frac{\text{mp} \times \text{ha}}{1,03 \times V \times \text{Hp}}$$

onde:

mp = massa do padrão em ng;

ha = altura do pico da substância na amostra em mm;

V = volume da injeção da amostra em μl ;

hp = altura do pico da substância no padrão em mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. LIMITES DE DETECÇÃO E PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DO MÉTODO

Na Tabela 5 são apresentados os dados das porcentagens de recuperação de bromopropilato e de clorobenzilato em cascas e polpas fortificadas. Os cromatogramas obtidos nas fortificações de 0,01 ppm de bromopropilato e de 0,5 ppm de clorobenzilato em amostras de cascas e polpas, bem como aqueles de amostras testemunhas, são mostrados nas Figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13.

As análises das amostras fortificadas com bromopropilato revelaram porcentagens de recuperação variável de 79-108% em casca e de 79-113% em polpa. O limite de detecção desse produto nesses substratos ficou estabelecido em 0,005 ppm, porque abaixo deste valor as impurezas interferentes, nas condições das análises executadas, dificultaram a quantificação dos picos nos cromatogramas.

Quanto ao clorobenzilato, foi detectada variação nas porcentagens de recuperação de 71-98% em casca e de 71-93% em polpa. O limite de detecção desse acaricida

nos referidos substratos ficou estabelecido em 0,1 ppm, pois abaixo deste valor a quantificação dos picos nos cromatogramas foi dificultada por impurezas interferentes.

Pelos resultados obtidos com a utilização do método de RIBAS (1974), para recuperação de bromopropilato e clorobenzilato em amostras de cascas e polpas de laranjas, pode-se considerar este método altamente satisfatório para análise desses dois acaricidas nesses substratos. Em polpa de laranja, IWATA (1979) conseguiu recuperação de 0,01 ppm de clorobenzilato, sendo que o autor explica este baixo limite de detecção devido a limpeza adicional da amostra e uso de cromatógrafo de gás equipado com detector de captura de elétrons.

TABELA 5: Porcentagens de recuperação de bromopropilato e clorobenzilato, pelo método de RIBAS (1974) em casca e polpa de laranjas fortificadas.

bromopropilato	Nível de fortificação (ppm)									
	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002
casca	-	101	-	-	95	94	94	92	97	<LD ^a
	-	108	-	-	98	94	93	80	79	<LD
polpa	-	82	-	-	84	91	96	95	113	<LD
	-	82	-	-	89	97	79	92	105	<LD
clorobenzilato										
casca	85	76	77	75	90	<LD	-	-	-	-
	78	98	76	71	75	<LD	-	-	-	-
polpa	79	75	89	71	93	<LD	-	-	-	-
	81	85	86	73	91	<LD	-	-	-	-

(a) LD = Limite de Detecção

Condições de operação

Atn = 1 x

z = 0,25 pol/minuto

CC = 10^{-9} A

Figura 8: Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,01 ppm de bromopropilato.

Condições de operação

Atn = 1 x

z = 0,25 pol/minuto

CC = 10^{-9} A

Figura 9: Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,01 ppm de bromopropilato.

Condições de operação

Atn = 1 x

z = 0,25 pol/minuto

CC = 10^{-9} A

Figura 10: Cromatogramas de amostras testemunhas de cascas e polpas (215°C - "bromopropilato").

Condições de operação

Atn = 1 x

z = 0,25 pol/minuto

CC = 10^{-8} A

Figura 11: Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,5 ppm de clorobenzilato.

Condições de operação

Atn = 1 x

z = 0,25 pol/minuto

CC = 10^{-8} A

Figura 12: Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,5 ppm de clorobenzilato.

Condições de operação

Atn = 1 x

z = 0,25 pol/minuto

CC = 10^{-8} A

Testemunha B - Casca 01-03
1 + 4 μ l - 1,05 mg

Testemunha A - Polpa 01-03
5 μ l - 5,14 mg

Figura 13: Cromatogramas de amostras testemunhas de cascas e polpas (190°C - "clorobenzilato").

4.2. RESÍDUOS DE BROMOPROPILATO EM CASCAS E POLPAS DE LARANJAS 'VALÊNCIA'

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos nas análises de frutos provenientes de plantas tratadas com bromopropilato, sendo que nas Figuras 14 e 15 são mostradas as ilustrações gráficas destes resultados para cascas. Observa-se que as quantidades de resíduos presentes na casca de laranjas 'Valência' seguiram a proporção de aproximadamente 2:3 para os tratamentos A e B, indicando desta maneira uma degradação inicial (antes da primeira coleta) mais rápida para a dosagem de 2000 g i.a./ha quando comparada a 1000 g i.a./ha, pois logo após a aplicação, a quantidade de resíduos esperada é proporcional a quantidade de ingrediente ativo aplicada (WHO, 1974).

Com os valores obtidos no presente estudo aos 2 dias após a aplicação, pode-se visualizar a grande diminuição inicial dos resíduos de bromopropilato presentes nos frutos. Assim, a quantidade de resíduos na fruta toda, considerando que a variedade 'Valência' apresenta 19% de casca e, obviamente 81% de polpa (IWATA, 1977), determina valores da ordem de 1,1 ppm para a dosagem de 1000 g i.a./ha, o que é significativamente inferior a 1,8 ppm citado pela WHO (1974) para resíduos determinados imediatamente após a aplicação, considerando-se a dosagem média recomendada (650 g i.a./ha).

Tabela 6: Resíduos de bromopropilato em cascas e polpas de laranjas 'Valência' provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i.a./ha (tratamento A) e 2000 g i.a./ha (tratamento B).

Dias após a aplicação	Tratamento		Repetição (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	
3	A	Casca	5,83	5,20	5,19	5,40 ± 0,29
			5,44	5,66	5,10	
		Polpa	0,029	0,023	0,030	0,03 ± 0,003
			0,027	0,029	0,022	
	B	Casca	8,81	6,89	7,72	7,67 ± 0,97
			8,87	6,64	7,10	
Polpa		0,082	0,060	0,084	0,07 ± 0,01	
		0,079	0,063	0,077		
7	A	Casca	4,02	4,78	4,20	4,38 ± 0,36 (1,23) ^a
			4,18	4,20	4,90	
		Polpa	0,052	0,047	0,048	0,05 ± 0,008 (0,59)
			0,056	0,035	0,040	
	B	Casca	7,93	5,77	6,56	6,65 ± 1,16 (1,15)
			8,01	5,07	6,53	
Polpa		0,40	0,34	0,54	0,43 ± 0,091 (0,17)	
		0,32	0,49	0,50		
15	A	Casca	3,67	3,50	3,42	3,49 ± 0,21 (1,25)
			3,24	3,80	3,31	
		Polpa	0,10	0,11	0,12	0,11 ± 0,013 (0,42)
			0,095	0,12	0,13	
	B	Casca	5,76	4,19	5,55	5,22 ± 0,65 (1,27)
			5,80	4,70	5,33	
Polpa		0,41	0,42	0,45	0,41 ± 0,033 (1,05)	
		0,41	0,40	0,35		

(a) Os números entre parênteses indicam os quocientes de redução entre duas coletas consecutivas

Tabela 6: Continuação

Dias após a aplicação	Tratamento		Repetição (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	
24	A	Casca	2,86	2,40	2,84	2,63 ± 0,30
			2,93	2,19	2,57	(1,33)
		Polpa	0,13	0,12	0,11	0,12 ± 0,019
			0,081	0,13	0,13	(0,92)
	B	Casca	3,41	4,13	4,44	4,04 ± 0,37
			3,81	4,17	4,25	(1,29)
		Polpa	0,38	0,30	0,21	0,30 ± 0,055
			0,30	0,31	0,28	(1,37)
38	A	Casca	2,32	1,86	2,25	2,07 ± 0,31
			2,46	1,81	1,73	(1,27)
		Polpa	0,077	0,067	0,087	0,08 ± 0,012
			0,075	0,075	0,10	(1,50)
	B	Casca	3,13	3,70	3,90	3,64 ± 0,32
			3,73	3,97	3,38	(1,11)
		Polpa	0,12	0,11	0,099	0,11 ± 0,010
			0,11	0,091	0,11	(2,73)
59	A	Casca	1,86	1,61	2,05	1,73 ± 0,30
			2,01	1,51	1,31	(1,20)
		Polpa	0,065	0,041	0,035	0,04 ± 0,014
			0,047	0,041	0,023	(1,90)
	B	Casca	2,35	2,77	2,53	2,56 ± 0,14
			2,54	2,62	2,53	(1,42)
		Polpa	0,055	0,070	0,045	0,06 ± 0,009
			0,057	0,065	0,053	(1,90)
100	A	Casca	1,73	0,93	1,92	1,49 ± 0,43
			1,89	1,45	1,03	(1,16)
		Polpa	0,064	0,060	0,064	0,05 ± 0,014
			0,034	0,041	0,039	(0,84)
	B	Casca	1,89	2,11	2,09	2,04 ± 0,12
			1,89	2,17	2,08	(1,25)
		Polpa	0,081	0,062	0,042	0,07 ± 0,022
			0,046	0,070	0,10	(0,87)

Ambos os tratamentos tiveram quocientes de redução semelhantes entre dois levantamentos consecutivos, em todos os casos, o que indica não ser importante em cascas a quantidade inicial depositada como determinante da velocidade de desaparecimento dos resíduos de bromopropilato, concordando com GUNTHER (1969) no tocante ao desaparecimento dos resíduos seguirem uma reação cinética de primeira ordem.

O comportamento dos resíduos de bromopropilato em cascas (Figuras 14 e 15) evidenciou uma diminuição substancial do nível de depósito deste produto durante as três primeiras semanas após a aplicação. Após este período, notou-se menores taxas de degradação dos resíduos. De acordo com GUNTHER & BLINN (1955) a curva representativa do comportamento inicial dos resíduos de bromopropilato é a curva de degradação, enquanto a referente a diminuição mais lenta é a curva de persistência. Segundo GUNTHER (1969) as Figuras 14 e 15 representam o comportamento básico de resíduos de inseticidas não-sistêmicos em cascas de citros.

Com base nos resultados obtidos, os valores de meia-vida de degradação foram de 19 e 21 dias e os de persistência foram de 83 e 89 dias, respectivamente para as dosagens de 1000 e 2000 g i.a./ha. Estes valores mostram que o bromopropilato persiste por um período de tempo maior que os estêres fosforados (GUNTHER, 1969). Os valores ob-

Figura 14: Curvas de degradação e persistência de resíduos de bromopropilato sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência', provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i.a./ha.

Figura 15: Curvas de degradação e persistência de resíduos de bromopropilato sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência', provenientes de plantas pulverizadas com 2000 g i.a./ha.

tidos para a meia-vida de degradação se aproximam dos apresentados em WHO (1974), que é de 3 semanas (21 dias).

Baseando-se nas informações de Cassidy¹ citado pela WHO (1974), pode-se dizer que a diminuição nos níveis de resíduos, verificada no presente trabalho, deveu-se principalmente aos fatores atmosféricos, já que a diluição por crescimento não deve ser considerada, uma vez que o produto foi aplicado no início da maturação dos frutos.

Na polpa dos frutos detectou-se resíduos de bromopropilato durante todo o período estudado, sendo que suas variações foram de 0,03 - 0,12 ppm e 0,06 - 0,43 ppm para as dosagens de 1000 e 2000 g i.a./ha, respectivamente. Os níveis de resíduos neste substrato aumentaram durante as sucessivas amostragens até atingirem valores máximos para o tratamento A (24 dias após a aplicação) e tratamento B (7 dias após a aplicação). Após estes períodos, os resíduos de ambas as dosagens apresentaram uma diminuição gradativa até o final do período estudado, quando atingiram valores semelhantes aos iniciais. Desta maneira, observa-se que houve penetração dos resíduos de bromopropilato na polpa dos frutos, porém em níveis muito baixos, concordando

¹ CASSIDY, J.E. Progress report. Fate of 14C GS 19851 on apples. Unpublished report from Geigy Chemical Corporation, New York, 1967.

do com WHO (1974) que menciona a ausência ou ocorrência de apenas traços de resíduos neste substrato. Verifica-se assim que a casca exerce uma eficiente barreira contra a penetração dos resíduos de bromopropilato, fato este já constatado para outros produtos, GUNTHER *et alii* (1957), BLINN *et alii* (1959), GUNTHER *et alii* (1962), ANDERSON *et alii* (1963), GUNTHER (1969), WESTLAKE *et alii* (1971), DUPUIS (1975), RIGITANO (1979), CAMARGO (1980) e BERTOLOTI (1985).

Como as tolerâncias para defensivos agrícolas em frutas cítricas são estabelecidas com base na fruta toda (GUNTHER, 1969), os resíduos na variedade 'Valência' podem ser obtidos compondo-se-lhes a partir dos valores citados em IWATA (1977), para a participação porcentual de cascas e polpas. Desta maneira, verifica-se que as duas dosagens estudadas (1000 e 2000 g i.a./ha) apresentaram níveis de resíduos inferiores a tolerância estabelecida pela legislação, que é de 5 ppm (BRASIL. Leis, decretos, etc., 1985), mesmo aos 2 dias após a aplicação. Certamente, a observação do período de carência (21 dias de acordo com BRASIL. Leis, decretos, etc., 1985) resultará a ocorrência de níveis de resíduos que torna o produto ainda mais seguro, desde que obedecida a boa prática agrícola.

4.3. RESÍDUOS DE CLOROBENZILATO EM CASCAS E POLPAS DE LARANJAS 'VALÊNCIA'

Os resultados obtidos nas análises de frutos provenientes de plantas tratadas com clorobenzilato são apresentados na Tabela 7 e nas Figuras 16 e 17.

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 7, verifica-se que os níveis de resíduos deste produto nas cascas dos frutos do tratamento B (1000 g i.a./ha) foram próximos aos dobro daqueles do tratamento A (500 g i.a./ha), em todas as amostragens.

Os quocientes de redução entre dois levantamentos consecutivos foram semelhantes em ambos os tratamentos, indicando desta maneira, que a quantidade inicialmente depositada não é importante na determinação da velocidade de desaparecimento dos resíduos de clorobenzilato em cascas de laranja. Como já relatado para o bromopropilato, este comportamento segue uma reação cinética de primeira ordem (GUNTHER, 1969).

A diminuição dos níveis de resíduos em função do tempo decorrido após a aplicação (Figuras 16 e 17) mostra que não é possível a distinção dos dois tipos de curvas, conforme verificado para o bromopropilato e sim a presença única de uma curva de degradação (GUNTHER & BLINN, 1955). Por outro lado, GUNTHER (1969) encontrou comportamento semelhante ao encontrado no presente trabalho, quando

Tabela 7: Resíduos de clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas 'Valência' provenientes de plantas pulverizadas com 500 g i.a./ha (tratamento A) e 1000 g i.a./ha (tratamento B).

Dias após a aplicação	Tratamento		Repetição (ppm)				Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	4	
3	A	Casca	2,1	2,2	2,9	2,5	2,49 ± 0,30
			2,2	2,5	2,8	2,7	
		Polpa	n.d. ^a	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	4,0	6,0	5,0	6,6	5,00 ± 1,06
			3,5	4,2	5,1	5,6	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
7	A	Casca	1,9	2,3	3,0	2,1	2,31 ± 0,42 (1,08) ^b
			2,0	2,3	2,9	2,0	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	4,0	5,4	5,8	6,7	5,42 ± 0,95 (0,92)
			4,5	4,7	6,3	6,0	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
15	A	Casca	2,2	2,4	2,3	2,0	2,22 ± 0,20 (1,04)
			2,2	2,6	2,1	2,0	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	4,5	5,6	6,5	5,3	5,11 ± 0,94 (1,06)
			3,6	5,8	4,2	5,4	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

(a) n.d. = não detectável (<0,1 ppm)

(b) Os números entre parênteses indicam os quocientes de redução entre duas coletas consecutivas

Tabela 7: Continuação

Dias após a aplicação	Tratamento		Repetição (ppm)				Média (ppm) (m $\pm$ dp)
			1	2	3	4	
25	A	Casca	1,6	1,9	2,4	2,2	2,06 $\pm$ 0,30 (1,08)
			1,9	1,8	2,4	2,3	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	3,7	3,0	3,7	3,1	3,42 $\pm$ 0,35 (1,49)
			3,0	3,6	3,9	3,4	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
42	A	Casca	1,3	1,4	1,6	1,4	1,51 $\pm$ 0,14 (1,36)
			1,6	1,6	1,7	1,5	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	2,8	3,4	2,8	1,8	2,52 $\pm$ 0,50 (1,36)
			2,3	2,7	2,3	2,1	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
60	A	Casca	0,9	1,5	1,1	1,6	1,25 $\pm$ 0,31 (1,21)
			0,8	1,5	1,1	1,5	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	2,1	2,6	2,5	2,4	2,34 $\pm$ 0,32 (1,08)
			1,9	2,6	2,7	1,9	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
100	A	Casca	0,8	1,1	0,9	0,8	0,94 $\pm$ 0,15 (1,33)
			0,8	1,2	1,0	0,9	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	B	Casca	1,8	2,5	2,1	2,2	2,16 $\pm$ 0,46 (1,08)
			1,5	3,0	1,9	2,3	
		Polpa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Figura 16: Curva de persistência de resíduos de cloroben-zilato sobre e no interior de cascas de laran-jas 'Valência', provenientes de plantas pulve-rizadas com 500 g i.a./ha.

Figura 17: Curva de persistência de resíduos de cloroben-zilato sobre e no interior de cascas de laran-jas 'Valência', provenientes de plantas pulve-rizadas com 1000 g i.a./ha.

analisou resíduos de clorobenzilato em casca de limões 'Eureka', chamando esta curva de "curva de persistência".

Com base nas Figuras 16 e 17, os valores determinados de meia-vida de persistência em cascas foram de 63 e 59 dias, respectivamente para 500 e 1000 g i.a./ha, confirmando a independência da velocidade de desaparecimento em relação a quantidade inicial depositada, pois aqueles valores revelaram-se muito próximos. Neste sentido, os valores obtidos na presente pesquisa estão praticamente dentro do intervalo estabelecido por GUNTHER *et alii* (1955) em cascas de limões (60 - 80 dias) e muito acima daquele citado por BARTSCH (1971) em cascas de lima (20 dias).

Na parte comestível dos frutos (polpa) não houve detecção de resíduos (0,1 ppm) em quaisquer dos dias após a aplicação, indicando nenhuma ou talvez muito pouca (não detectável, abaixo de 0,1 ppm) penetração dos resíduos na polpa e que a casca funciona como barreira contra a penetração dos resíduos deste produto, fato este também citado por BLINN *et alii* (1954), GUNTHER *et alii* (1955), BARTSCH *et alii* (1971) e IWATA (1979).

Considerando que os limites de tolerância para defensivos agrícolas em frutas cítricas são estabelecidas com base na fruta toda e que a variedade 'Valência' apresenta 19% de casca e 81% de polpa (IWATA, 1977), os resíduos da fruta toda para fins de comparação com as tolerâncias oficiais, podem ser obtidos ponderando-se os valo-

res de resíduos encontrados nas cascas e nas polpas em função da participação porcentual de cada substrato. A Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde estabeleceu tolerância de 1 ppm de clorobenzilato na fruta toda e período de carência de 5 dias após a última aplicação (BRASIL. Leis, decretos, etc., 1985). Assim, pois, com base nos resultados obtidos na presente pesquisa, verifica-se que a boa prática agrícola, aliada a observação do período de carência conduz a níveis de resíduos satisfatórios e dentro dos limites estabelecidos pela legislação, pois para a dosagem de 500 g i.a./ha os níveis de resíduos na fruta toda estiveram abaixo da tolerância desde a primeira avaliação (3 dias após a aplicação). No entanto, para a dosagem de 1000 g i.a./ha estes níveis estiveram próximos a tolerância nas três primeiras avaliações (3, 7 e 15 dias após a aplicação), apresentando em seguida uma diminuição significativa. Apesar de ser encontrado níveis de resíduos pouco acima da tolerância oficial até 7 dias após a aplicação, estes resíduos se restringiram às cascas e portanto, fora da parte comestível dos frutos. No caso da utilização de cascas para a fabricação de ração para gado, deve-se considerar que ocorrem grandes perdas no processamento desse produto (GUNTHER, 1969). Além disso, ALBACH *et alii* (1976) observaram redução de 15% nos resíduos de clorobenzilato presentes em frutos, que foram lavados, e de 81% em frutos lavados e processados em purê,

mostrando assim a importância de se conhecer a localização dos resíduos nas diversas partes dos frutos.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na presente pesquisa, concluiu-se que:

A. O método de análise de resíduos, desenvolvido por RIBAS (1974), originalmente descrito para café, é altamente satisfatório para a análise de resíduos de bromopropilato e de clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas, permitindo a detecção de 0,005 ppm de resíduos de bromopropilato e de 0,1 ppm de resíduos de clorobenzilato em ambos os substratos;

B. Os resíduos de bromopropilato apresentam penetração na polpa dos frutos, porém em níveis muito baixos, sendo que os de clorobenzilato não penetram ou penetram em quantidades inferiores ao limite de detecção do método analítico empregado, mostrando assim que a casca exerce um papel fundamental contra a penetração dos resíduos;

C. Os valores de meia-vida de degradação e de persistência de bromopropilato em cascas de laranjas 'Valência' são, respectivamente, de 19 e 83 dias para a dosagem de 1000 g i.a./ha e de 21 e 89 dias para a dosagem de 2000 g

i.a./ha. Para o clorobenzilato a meia-vida de persistência em cascas é de 63 a 59 dias, respectivamente, para as dosagens de 500 e 1000 g i.a./ha;

D. Os resíduos de bromopropilato foram inferiores a tolerância oficial (5 ppm) desde os três dias após a aplicação, para ambas as dosagens (1000 e 2000 g i.a./ha);

E. Os resíduos de clorobenzilato aos três dias após a aplicação foram inferiores a tolerância oficial (1 ppm) para a dosagem de 500 g i.a./ha e praticamente iguais a esta tolerância para dosagem de 1000 g i.a./ha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBACH, R.F. & LIME, B.J. Pesticide residue reduction by the process of preparing whole oranges puree. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 24(6):1217-20, 1976.

ANDERSON, C.A.; MAC DOUGALL, C.; KESTERSON, J.E.; HENDRICKSON, T.; BROOKS, R.F. The effect of processing on Guthion residues in orange and orange products. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 11(5):422-4, 1963.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS - ANDEF. Resíduos de defensivos em alimento/Avaliação toxicológica/Estabelecimento de limites máximos permitidos de resíduos (tolerâncias); Aditivos alimentares. In: CURSO SOBRE TOXICOLOGIA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS, 3, São Paulo, 1984. São Paulo. p.83-103.

BARRY, H.C.; BURKE, J.A.; DUGGAN, R.E.; GAUL, J.A.; HUNDLEY, J.G.; JOHNSON, L.Y., Eds. Extraction and cleanup. In: _____. Pesticide analytical manual; methods which detect multiple residues. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, 1968. v.1, chap. 2.

BARTSCH, E. Diazinon. II. Residues in plants, soil and water. Residue Reviews, New York, 51:37-68, 1974.

BARTSCH, E.; EBERLE, D.; RAMSTEINER, K.; TOMANN, A.; SPINLER, M. The carbinol acaricides: chlorobenzilate and chloropropilate. Residue Reviews, New York, 39:1-93, 1971.

BATISTA, G.C. de; BOSCARIOL, L.R.; MACIEL, E.; CHIAVEGATO, L.G.; ZAMBOM, S. Distribuição de resíduos de aldicarb em limão siciliano determinados por cromatografia de gás. Anais da Sociedade Entomológica do Brasil, Jaboticabal, 14(2):261-7, 1985.

BATISTA, G.C. de; BOSCARIOL, L.R.; RAETANO, C.G.; PAULO, A.D. Resíduos de bifenthrin em laranja determinados por cromatografia gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 11, Campinas, 1987. Resumo. p.3.

BATISTA, G.C. de; DORIZOTTO, P.H.; BOSCARIOL, L.R.; MARICONI, F.A.M.; FRANCO, J.F. Resíduos de aldicarb em laranjas Valência e Natal determinados por cromatografia de gás. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, 21(6):593-6, 1986.

BERTOLOTI, L.M. Resíduos de dialifos e dimetoato em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia gasosa. Piracicaba, 1985. 64p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

BLINN, R.C.; CARMAN, G.E.; EWART, W.E.; GUNTHER, F.A. Residual behavior of various insecticides on and in lemons and oranges. Journal of Economic Entomology, College Park, 52(1):42-4, 1959.

BLINN, R.C.; GUNTHER, F.A.; KOLBEZEN, M.J. Microdetermination of the acaricide ethyl p,p'-dichlorobenzilate (Chlorobenzilate). Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 2(21):1080-3, 1954.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985. Diário Oficial, Brasília, 14 mar. 1985. Seção 1, p.4591-641. Atribui à DINAL a compilação da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários e determina outras providências.

CAETANO, A.A. & PRATES, H.S. Controle do ácaro da falsa ferrugem dos citros - *Phyllocoptruta oleívora* (Ashm, 1879) com novos acaricidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 7, Fortaleza, 1981. Resumo. p.176.

CAMARGO, J.L.G. de. Resíduos de carbophenotion e phenothoate em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1980. 78p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

CULLEN, T.E.; KAHR, R.A.; MATTSON, A.M.; MURPHY, R.T. The determination of residues of acarol (isopropyl 4,4'-dibromobenzilate) by gas chromatography. American Chemical Society, (156), 1968. (Abstracts paper AGFD).

DUPUIS, G. Pesticide residues in citrus. In: CIBA GEIGY AGROCHEMICALS. Citrus - Technical Monography, Suíça, 1975. nº 4, p.81-8.

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

ELZAWA, J.Y. & OLIVEIRA, C.A.L. de. Avaliação da ação acaricida de diversos produtos no controle do ácaro da leprose e *B.phoenicis* em citros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 11, Campinas, 1987. Resumo. p.15.

FRENCH, J.V. & DUBE, D.A. Aerial application for rust mite control on Texas citrus. Apud Horticultural Abstracts, Farnham Royal, 48(6):531, 1978. (Resumo).

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS. Laranja. Agroanalysis, Rio de Janeiro, 12(2):28-33, 1988.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R.P.L.; BATISTA, G.C. de; BERTI FILHO, E.; PARRA, J.R.P.; ZUCCHI, R.A.; ALVES, S.B. Manual de Entomologia Agrícola. São Paulo, Agronômica Ceres, 1978. 531p.

GUNTHER, F.A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. Residue Reviews, New York, 28:1-127, 1969.

GUNTHER, F.A. & BLINN, R.C. Analysis of insecticides and acaricides. New York, Interscience, 1955. 696p.

GUNTHER, F.A. & BLINN, R.C. Persisting residues in plant materials. Annals ^{real} of Review ^{of} Entomology, Stanford, 1:167-80, 1956.

GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C.; CARMAN, G.E. Residues of Sevin on and in lemons and oranges. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 10:222-3, 1962.

GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C.; JEPPSON, L.R.; BARKLEY, J.H.; FRISONE, G.J.; GARMUS, R.D. Field persistence of the acaricide 4,4'-dichloro-alpha -(trichloromethyl) - benzhydrol (FW-293) on and in mature lemons and oranges. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 5(8):595-8, 1957.

GUNTHER, F.A.; CARMAN, G.E.; BLINN, R.C.; BARKLEY, J.H.

Persistence of residues of Guthion on and in mature lemons and oranges and in laboratory processed citrus "pulp" cattle feed. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 11:424-7, 1963.

GUNTHER, F.A.; EWART, W.H.; BLINN, R.C.; ELMER, H.S.; WACKER, G.B.

Field persistence comparisons of residues of the insecticide, Diazinon, in lemons and Valência oranges and effects on juice flavor. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 6(7):521-3, 1958.

GUNTHER, F.A.; IWATA, Y.; CARMAN, G.E.; SMITH, C.A. The citrus reentry problem: research on its causes and effects, and approaches to its minimization. Residue Reviews, New York, 67:1, 1977.

GUNTHER, F.A. & JEPPSON, L.R. Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzene-sulfonate (Compound k-6451) on and in lemons and oranges. Journal of Economic Entomology, College Park, 47:1027-32, 1954.

GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R.; BARKLEY, J.H.; ELLIOTT, L.M.; BLINN, R.C.; DUNN, C.L. Persistence of residues of 2,3-p-dioxane-dithiol S,S-bis (0,0-diethyl) phosphorodithioate) as an acaricide on and in mature lemons and oranges. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 6(3):210-1, 1958a.

GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R.; WACKER, G.B. Persistence of chlorobenzilate residues in mature lemon fruits. Journal of Economic Entomology, College Park, 48(4):372-4, 1955.

IWATA, Y. Minimizing occupational exposure to pesticides, Reentry field date - A recapitulation. Residue Reviews, New York, 75:127-47, 1980.

IWATA, Y.; CARMAN, G.E.; GUNTHER, F.A. Worker environment research: methidathion applied to orange trees. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 27(1):119-29, 1979.

IWATA, Y.; DUSCH, M.E.; CARMAN, G.E.; GUNTHER, F.A. Worker environment research: residues from carbaryl, chlorobenzilate, dimethoate and trichorfon applied to citrus trees. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 27(6):1141-5, 1979.

- IWATA, Y.; WESTLAKE, W.E.; BARKLEY, J.H.; CARMAN, G.E.; GUNTHER, F.A. Behavior of phenthoate (Cidial) deposits and residues on and in grape fruits, lemons and leaves, oranges and oranges leaves, and in the soil, beneath orange trees. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 25(2):362-8, 1977.
- JEPPSON, L.R. & GUNTHER, F.A. Acaricide residues on citrus foliage and fruits and their biological significance. Residue Reviews, New York, 33:101-36, 1970.
- KESTERSON, J.W. & BRADDOCK, R.J. Citrus fruit processing. In: CIBA GEIGY AGROCHEMICALS. Citrus - Technical Monography, Suíça, 1975. nº 4, p.75-80.
- KHAN, S.V. Bound pesticide residues in soil and plants. Residue Reviews, New York, 84:1-25, 1982.
- MARICONI, F.A.M.; MOTTA, R.; SILVA, J.M.; TAKAOKA, M.; RAIZER, A.J.; SUGAHARA, C.A.; KATO, W.Y. Eficiência no combate ao ácaro da falsa ferrugem dos citros *Phyllocoptruta oleivora* (Ashmead, 1879). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 10, Rio de Janeiro, 1986. Resumo. p.318.

MULLA, M.S.; MIAN, L.S.; KAWECKI, J.A. Distribution, transport, and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. Residue Reviews, New York, 81:1-48, 1981.

MYAZAKY, I.; SUPPLY FILHO, N.; SAMPAIO, A.A. Comportamento do ácaro da leprose dos citros, *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939), sob ação de acaricidas. O Biológico, São Paulo, 48(1):21-4, 1982.

NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; BATISTA, G.C. de; YOKOYAMA, M.; DEGASPARI, N.; MARCHINI, L.C. Manual de inseticidas - dicionário. São Paulo, Agronômica Ceres, 1977. 272p.

NIGG, H.N.; ALLEN, J.C.; KING, R.W. Behavior of parathion residues in the Florida "Valência" orange agroecosystem. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 27(3):578-82, 1979.

OLIVEIRA, C.A.L. de. Acaricidas no controle do ácaro da leprose *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939) (Acari-Tenuipalpidae) na cultura de citros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 10, Rio de Janeiro, 1986. Resumo. p.338.

OLIVEIRA, C.A.L. de & FERNANDES, M.A.F. Acaricidas no controle do *Phyllocoptruta oleivora* (Ashmead, 1879) e *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939) na cultura de citros. Ecossistema, Espírito Santo do Pinhal, 8:120-7, 1983.

RIBAS, D. Método rápido para determinação de resíduos de inseticidas clorados em café. In: CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE PESQUISAS CAFEEIRAS, 2, Poços de Caldas, 1974. Resumo. p.368-9.

RIGITANO, R.L. de O. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1979. 64p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

RODRIGUES, J.C.; TAVARES, S.; CARVALHO, J.C.; CORTE, C.R.; FEKETE, T.J.; MARICONI, F.A.M. Pulverização de laranjeiras, contra o "ácaro da falsa ferrugem" *Phyllocoptruta oleivora* Cashm., 1879). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 7, Fortaleza, 1981. Resumo. p.186.

ROSSETO, J.; CAETANO, A.A.; PRATES, H.S. Controle do ácaro da leprose, *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939) em pomar cítrico, com novos acaricidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 7, Fortaleza, 1981. Resumo. p.178.

- ROUCHAUD, J. & MEYER, J.A. New trends in the studies about the metabolism of pesticides in plants. Residue Reviews, New York, 82:1-35, 1982.
- SPENCER, W.F. & CLIATH, M.M. Measurement of pesticide vapor pressures. Residue Reviews, New York, 85:57-69, 1983.
- SPENCER, W.F.; FARMER, W.J.; CLIATH, M.M. Pesticide volatilization. Residue Reviews, New York, 49:1-47, 1973.
- SWIRSKI, E.; DORZIA, N.; AMITAI, S.; GREENBERG, S. Trials on the control of the citrus rust mite (*Phyllocoptruta oleivora* Ashm.) with four pesticides, and on their toxicity to predaceous mites (Acarina:Phytoseiidae). Israel Journal of Entomology, Tel Laviv, 4:145-55, 1969.
- VAN DYK, L.P. The persistence of some pesticides on South African citrus. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 85 (13):156, 1975. (Resumo).
- VASCONCELOS, H. de O.; FERREIRA, M.S.; CRUZ, C. de A. da; OLIVEIRA, A.M. de; UNGARO, M.T.S.; GUINDAN, C.M.A. Níveis residuais de inseticidas sistêmicos granulados de solo em frutos de laranja Natal (*Citrus sinensis* L. Osbeck). Anais da Sociedade Entomológica do Brasil, Jaboticabal, 12(1):11-6, 1983.

VIACAVA, C. Mercado interno e externo de suco cítrico. Laranja, Cordeirópolis, 2(8):541-9, 1987.

WESTLAKE, W.E.; DÜSCH, M.E.; GUNTHER, F.A.; JEPPSON, J.R. Persistence of 0,0-diethyl S-(2 chloro - 1 - phthalimidoethyl) - phosphoro dithiote (Torak) on and in lemons and dried citrus pulp cattle feed, and toxicity of the residues to mites. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 19(6):1191-5, 1971.

WESTLAKE, W.E.; GUNTHER, F.A.; CARMAN, G.E. Worker environment research: dioxathion (Delnav) residues on and in orange fruits and leaves, in dislodgable particulate matter, and in the soil beneath sprayed trees. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, New York, 1(1):60-80, 1973.

WESTLAKE, W.E.; GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R. Persistence of Azodrin residues on and in Valência oranges and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 18(5):864-5, 1970.

WESTLAKE, W.E.; GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R. Persistence of omite residues on and in Navel oranges and lemons and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 19 (5):894-6, 1971a.

WESTLAKE, W.E.; O'NEAL, J.R.; GUNTHER, F.A.; CARMAN, G.E. Persistence of the insecticide acaricide phosalone on and in oranges and in laboratory processed citrus pulp cattle feed. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 20(1):161-5, 1972.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Bromopropylate. In: WHO. Evaluation of some pesticide residues in food, Geneva, 1974. p.62-91. (WHO Pesticide Residue Series, 3).