**RESÍDUOS DE THIAMETHOXAM, ALDICARB E DE SEUS
METABÓLITOS EM FOLHAS DE CAFEEIROS E SEU EFEITO NO
CONTROLE DO BICHO-MINEIRO *Leucoptera coffeella* (GUÉRIN-
MÈNEVILLE, 1842) (LEPIDOPTERA: LYONETIIDAE)**

GABRIELA INÉS DIEZ-RODRÍGUEZ

Engenheiro Agrônomo

Orientador: **Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA**

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

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo – Brasil
Janeiro – 2005

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

Diez-Rodríguez, Gabriela Inés

Resíduos de Thiamethoxam, Aldicarb e de seus metabólitos em folhas de cafeeiros e seu efeito no controle do bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842) (Lepidoptera: Lyonetiidae) / Gabriela Inés Diez-Rodríguez. - Piracicaba, 2005.
84 p.

Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.
Bibliografia.

1. Bicho-mineiro 2. Café 3. Controle químico 4. Fitossanidade 5. Inseticidas
granulados 6. Resíduos de pesticidas em plantas 7. Translocação vegetal I. Título

CDD 633.73

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus avós (in memoriam), pais, irmãs e sobrinhos,

Ofereço

Ao meu marido,

Dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Gilberto Casadei de Baptista, pela orientação e apoio na condução desta pesquisa;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas concessões de bolsa de estudo (Processo #2000/12949-5) e auxílio à pesquisa (Processo #2000/12948-9);

À Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça (GARCAFÉ) e a seus funcionários, pela área cedida para a instalação dos experimentos e colaboração nas coletas de campo;

Aos professores do Setor de Entomologia, pelos ensinamentos transmitidos durante o curso e colaboração no desenvolvimento desta pesquisa, em especial a Marinéia de Lara Haddad pela orientação nas análises estatísticas;

Ao Dr. Luiz Roberto Pimentel Trevizan, pela condução na realização das análises de laboratório;

Ao Dr. Oscar Bahia Filho, pelas valiosas sugestões;

Aos colegas do Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas pela colaboração na execução das análises de laboratório e agradável convívio;

Aos colegas de curso pelo agradável convívio e companheirismo;

Aos funcionários do Setor de Entomologia pelo auxílio durante a realização do curso;

À bibliotecária Silvia Zinsly pela correção da bibliografia;

A todas as pessoas que não foram mencionadas e que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Bicho-mineiro.....	3
2.2 Controle químico do bicho-mineiro.....	4
2.3 Inseticidas sistêmicos granulados.....	7
2.3.1 Aldicarb.....	7
2.3.1.1 Translocação em matrizes vegetais.....	8
2.3.2 Thiamethoxam.....	12
2.3.2.1 Translocação em matrizes vegetais.....	13
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1 Experimento I.....	15
3.2 Experimento II.....	17
3.3 Limites de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição dos métodos de análises de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona e thiamethoxam em folhas de cafeeiros.....	19
3.3.1 Método para análise de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em folhas de cafeeiros.....	19

3.3.2	Método para análise de resíduos de thiamethoxam em folhas de cafeeiros.....	26
3.4	Análise dos dados.....	31
3.4.1	Análise crítica dos dados de resíduos.....	31
3.4.2	Análise estatística.....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	Limites de quantificação e porcentagens de recuperação do método de análise de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona, em folhas de cafeeiros.....	33
4.2	Limites de quantificação e porcentagens de recuperação do método de análise de resíduos de thiamethoxam, em folhas de cafeeiros.....	36
4.3	Experimento I.....	38
4.3.1	Resíduos de aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em folhas de cafeeiros.....	38
4.3.2	Resíduos de thiamethoxam em folhas de cafeeiros.....	46
4.3.3	Infestação de bicho-mineiro.	53
4.4	Experimento II.....	60
4.4.1	Resíduos de aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em folhas de cafeeiros.....	60
4.4.2	Resíduos de thiamethoxam em folhas de cafeeiros.....	64
4.4.3	Infestação de bicho-mineiro.	66
5	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Fórmula estrutural do aldicarb.....	8
2 Fórmula estrutural do thiamethoxam.....	13
3 Climograma de temperatura e pluviosidade na Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça-GARCAFÉ, no período de dezembro de 2001 a agosto de 2002.....	16
4 Climograma de temperatura e pluviosidade na Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça-GARCAFÉ, no período de dezembro de 2002 a agosto de 2003.....	18
5 A. Cromatograma da fortificação de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, 0,5 mg . kg ⁻¹ / 1 µL - 1 mg em folha. B. Cromatograma do padrão de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, 1 µL – 10 ng.....	35
6 A. Cromatograma da fortificação de thiamethoxam, 0,02 mg . kg ⁻¹ / 2 µL - 2 mg em folha. B. Cromatograma do padrão de thiamethoxam, 2 µL – 0,2 ng..	37
7 Cromatograma de amostra testemunha de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, 1 µL – 1 mg, em folhas de cafeeiros, 30 DAA, Garça-SP..	43

8	Cromatograma de amostra do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP.....	43
9	Cromatograma de amostra do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP.....	44
10	Cromatograma de amostra do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP.....	44
11	Cromatograma de amostra do tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP.....	45
12	Cromatograma de amostra do tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP.....	45
13	Cromatograma de amostra do tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP.....	46
14	Cromatograma de amostra testemunha de thiamethoxam, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros, 30 DAA, Garça-SP.....	50
15	Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP.....	50
16	Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP.....	51
17	Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP.....	51

18	Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP.....	52
19	Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP.....	52
20	Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP.....	53
21	Porcentagem média de folhas minadas. Experimento I. Garça-SP, no período de dezembro de 2001 a agosto de 2002. Barras seguidas da mesma letra, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).....	54
22	Porcentagem média de folhas minadas. Experimento II. Garça-SP, no período de dezembro de 2002 a agosto de 2003. Barras seguidas da mesma letra, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).....	67

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de resíduos de aldicarb, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros.....	33
2 Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de resíduos de aldicarb sulfóxido, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros.....	34
3 Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de resíduos de aldicarb sulfona, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros.....	34
4 Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de thiamethoxam, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros.....	36
5 Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 2,25 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002.....	38
6 Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 4,50 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002.....	39

7	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 2,25 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002.....	40
8	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 4,50 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002.....	41
9	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,15 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002.....	47
10	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,30 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002.....	48
11	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 2,25 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002.....	55
12	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 4,50 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002.....	56
13	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,15 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002.....	57
14	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,30 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002.	58

15	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Testemunha. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002.....	59
16	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 3 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003.....	60
17	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 6 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003.....	61
18	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 3 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003.....	62
19	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 6 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003.....	63
20	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,20 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003.....	64
21	Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,40 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003.....	65
22	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 3 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003.	68

23	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 6 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003.	69
24	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,20 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003.	70
25	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,40 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003.....	71
26	Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Testemunha. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003.....	72

**RESÍDUOS DE THIAMETHOXAM, ALDICARB E DE SEUS METABÓLITOS
EM FOLHAS DE CAFEEIROS E SEU EFEITO NO CONTROLE DO BICHO-
MINEIRO *Leucoptera coffeella* (GUÉRIN-MÈNEVILLE, 1842)
(LEPIDOPTERA: LYONETIIDAE)**

Autora: GABRIELA INÉS DIEZ-RODRÍGUEZ

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

RESUMO

O bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842), uma das pragas mais importantes da cafeicultura brasileira, é controlado principalmente com inseticidas. O objetivo deste trabalho foi estudar os resíduos e a translocação do inseticida thiamethoxam em folhas de cafeeiros *Coffea arabica* L., bem como avaliar seu efeito no controle do bicho-mineiro, comparando-o com o aldicarb, utilizado como padrão. Para isto, dois experimentos foram instalados no município de Garça-SP, nos períodos de dezembro/2001 a agosto/2002 e dezembro/2002 a agosto/2003. Os tratamentos utilizados foram: aldicarb (Temik 150), nas dosagens de 2,25 e 4,50 g i.a./cova e 3 e 6 g i.a./cova, thiamethoxam (Actara 10 GR), nas dosagens de 0,15 e 0,30 g i.a./cova e 0,20 e 0,40 g i.a./cova e testemunha (sem aplicação), para o primeiro e segundo experimentos, respectivamente. Amostras de ramos foram colhidas em pré-contagem e aos 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após a aplicação (DAA), em três alturas dos cafeeiros (terços inferior, médio e superior), avaliando-se a porcentagem de folhas minadas. O método analítico consistiu na extração dos resíduos de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, com mistura de acetona/água, limpeza dos extratos por técnica de cromatografia de permeação em gel e

determinação quantitativa em cromatógrafo de gás equipado com detector de nitrogênio-fósforo (NPD). A extração dos resíduos de thiamethoxam foi realizada com acetato de etila, limpeza dos extratos por técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) e determinação quantitativa por técnica de cromatografia em fase gasosa, usando-se detector de espectrometria de massas (MSD). Os limites de quantificação (LOQs) dos métodos, determinados por estudos de fortificação e recuperação foram de 0,5 mg.kg⁻¹, para aldicarb e seus metabólitos, e de 0,02 mg.kg⁻¹, para thiamethoxam. Os resultados indicaram a translocação uniforme de ambos inseticidas nos três terços das plantas de café, quando aplicados no solo, no mês de dezembro. Foi constatada também, a maior persistência do thiamethoxam, cujos resíduos foram encontrados até oito meses após a aplicação, enquanto os metabólitos sulfóxido e sulfona de aldicarb, entre três e seis meses após a aplicação. Ambos inseticidas foram eficientes no controle do bicho-mineiro do cafeeiro, porém, o período proporcionado por Actara 10 GR foi maior do que aquele por Temik 150.

**RESIDUES OF THIAMETHOXAM, ALDICARB AND ITS METABOLITES IN
COFFEE LEAVES AND EFFECT ON THE CONTROL OF THE COFFEE LEAF MINER
Leucoptera coffeella (GUÉRIN-MÈNEVILLE, 1842) (LEPIDOPTERA:
LYONETIIDAE)**

Author: GABRIELA INÉS DIEZ-RODRÍGUEZ

Adviser: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

SUMMARY

The coffee leaf miner *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842), one of the major Brazilian coffee crop pests, is especially controlled with insecticides. The objective of this study was to evaluate the residues and the translocation of thiamethoxam insecticide in coffee (*Coffea arabica* L.) leaves, as well as to study its effect on the coffee leaf miner control, comparing it with aldicarb, used as the standard. Two experiments were set up in the county of Garça-SP in the periods of December/2001-August/2002 and December/2002-August/2003. The treatments used were: aldicarb (Temik 150), at the dosages of 2.25 and 4.50 g a.i./pit and 3 and 6 g a.i./ pit, thiamethoxam (Actara 10 GR), at the dosages of 0.15 and 0.30 g a.i./pit and 0.20 and 0.40 g a.i./pit and check (no application) for the first and second experiments, respectively. Twig samples were taken in pre-count and 30 , 60, 90, 120, 150, 180, 210 and 240 days after the application (DAA) at three coffee plant heights (lower, middle and upper third), and the percentage of mined leaves was evaluated. The analytical method consisted of the extraction of aldicarb residues and their sulfoxide and sulfone metabolites, with an acetone/water mixture; clean-up by gel permeation chromatography and quantitative determination by gas chromatography equipped with

a nitrogen-phosphorus detector (NPD). Thiamethoxam residues extraction was performed with ethyl acetate, with extracts being cleaned-up through the gel permeation chromatography (GPC) technique and quantitative determination by gas chromatography, using a mass spectrometer detector (MSD). The limits of quantitation (LOQs) of the methods, determined by fortification and recovery studies, were 0.5 mg.kg^{-1} , for aldicarb and metabolites, and 0.02 mg.kg^{-1} , for thiamethoxam. The results indicated a uniform translocation of both insecticides in all three thirds of the coffee plants when applied to the soil in the month of December. Also it was observed the higher persistence of thiamethoxam, whose residues were found as far as eight months following the application, while the aldicarb sulphoxide and sulfone metabolites were found three to six months after the application. Both insecticides were efficient in the control of the coffee leaf miner, however, the period provided by Actara 10 GR was longer than that of by Temik 150.

1 INTRODUÇÃO

O bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842) (Lepidoptera: Lyonetiidae) é uma das pragas mais importantes da cafeicultura brasileira, podendo provocar prejuízos superiores a 70% na produção (Souza & Reis, 2000), bem como redução no rendimento e na longevidade dos cafeeiros (Souza et al., 1998). Os danos são ocasionados pela lagarta que, após a eclosão penetra na folha, destruindo o parênquima e diminuindo a capacidade fotossintética da planta. Infestações severas podem provocar elevados níveis de desfolha, fazendo com que as lavouras demorem até dois anos para se recuperar. Altas temperaturas, baixa umidade relativa do ar e distribuição irregular das chuvas, com períodos secos prolongados, assim como, lavouras mais arejadas favorecem a rápida evolução da praga (Reis & Souza, 1998).

O controle do bicho-mineiro tem sido realizado, principalmente, por meio da utilização de inseticidas, seja em pulverização na parte aérea ou, por granulados sistêmicos, aplicados no solo. Os inseticidas granulados absorvidos pelas raízes e transportados para a parte aérea das plantas, destacam-se pela elevada eficiência, longo período residual e seletividade para predadores e parasitóides, sendo, desta forma, apropriados na implementação de programas de manejo integrado de pragas. Entretanto, a ação e o poder residual destes inseticidas, depende da atividade de seus metabólitos, natureza química, dosagem e da época de aplicação dentro do período chuvoso (Souza et al., 1998).

Os inseticidas granulados, do grupo dos carbamatos, tais como o aldicarb, utilizado no controle do bicho-mineiro, apesar de eficiente (Almeida et al., 1977; Gravena, 1980; Reis & Souza, 1996) é conhecido também por sua elevada toxicidade a mamíferos. O aldicarb pertence à segunda geração de inseticidas e atua como inibidor da enzima acetilcolinesterase. A existência de um átomo de enxofre em sua cadeia

aberta, permite que seja oxidado em sulfóxido e sulfona, também metabólitos ativos, como a própria molécula original. O aldicarb é rapidamente convertido a sulfóxido, porém este último é lentamente metabolizado a sulfona (Tomlin, 1995).

Os neonicotinóides representam uma nova classe de inseticidas, mais seguros para o homem e ao meio ambiente, relacionados estrutural e funcionalmente à nicotina e que atuam ao nível de receptores nicotínicos da acetilcolina, localizados no neurônio pós-sináptico dos insetos (Omoto, 2000). O novo sítio de ação constitui uma opção para o controle de insetos resistentes a inseticidas de outros grupos químicos (Kalra et al., 2001; Chalam et al., 2003). O thiamethoxam considerado como o primeiro inseticida da segunda geração de neonicotinóides, pertence à subclasse dos tianicotinil (Maienfisch et al., 1999), e representa uma alternativa para o controle do bicho-mineiro; no entanto, seu comportamento ainda é pouco conhecido nos cafezais brasileiros.

Desta forma, objetivou-se com a presente pesquisa estudar os resíduos e a translocação do inseticida thiamethoxam em plantas de café, assim como avaliar seu efeito no controle do bicho-mineiro, comparando-o com o aldicarb, utilizado como padrão.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Bicho-mineiro

O bicho-mineiro *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842), praga originária do continente africano, foi constatado no Brasil em 1851, introduzido, provavelmente, através de mudas de café provenientes das Antilhas e Ilha de Bourbon (Reis & Souza, 1998). Até 1970, as grandes infestações da praga ocorriam na forma de surtos esporádicos, ocasionados por um desequilíbrio entre seus parasitóides. Porém, a partir desse ano, os ataques tornaram-se freqüentes e contínuos, como consequência do plantio de forma mais arejada, expansão da fronteira da cafeicultura, lavouras extensivas e introdução de novas práticas culturais, tais como o controle da ferrugem (*Hemileia vastatrix* Berk & Br.), transformando o bicho-mineiro em praga chave do cafeeiro (Souza et al., 1998).

As mariposas do bicho-mineiro possuem hábito crepuscular-noturno e medem 6,5 mm de envergadura, aproximadamente, sendo os ovos colocados isoladamente na página superior das folhas. Após a fase embrionária, que dura de 5 a 21 dias, eclodem as lagartas que penetram nas folhas e se alojam entre as duas epidermes, alimentando-se do tecido parenquimatoso, com a consequente formação de minas (Reis et al., 1984). As minas, transformam-se posteriormente em áreas necróticas, diminuindo a capacidade fotossintetizadora das plantas (Souza et al., 1998). De acordo com Nantes & Parra (1977), cada lagarta do bicho-mineiro pode destruir, em média, 1,36 e 1,03 cm² de folha das cultivares Mundo Novo e Icatú, respectivamente.

No período seco do ano ocorre a queda das folhas minadas, a partir do terço superior das plantas, devido ao aumento nos níveis de etileno, hormônio vegetal responsável pela abscisão foliar (Souza et al., 1998). Segundo Gravena (1983), a queda

das folhas pode ser antecipada em cerca de 35 dias, sendo que 82% delas desprendem-se antes que aquelas sem qualquer dano. Desta forma, a desfolha pode causar prejuízos na produção, rendimento e longevidade dos cafeeiros (Reis et al., 1984)

Após a fase larval, que pode durar de 9 a 40 dias, as lagartas descem por meio de um fio de seda e empupam nas folhas do terço inferior das plantas, geralmente na página inferior. A duração da fase de pupa varia de 5 a 26 dias, emergindo posteriormente os adultos. O ciclo evolutivo do bicho-mineiro varia de 19 a 87 dias, dependendo das condições climáticas, principalmente temperatura, precipitação e umidade relativa do ar (Souza et al., 1998). Dentre estes fatores, a temperatura exerce uma grande influência na incidência da praga, apresentando uma correlação positiva com os danos provocados. Por outro lado, a precipitação e a umidade relativa do ar provocam um efeito negativo sobre a população do bicho-mineiro. Desta forma, altas temperaturas, baixa umidade relativa do ar e distribuição irregular das chuvas, com períodos secos prolongados favorecem a rápida evolução da população da praga (Villacorta, 1980; Reis & Souza, 1986).

Existem dois métodos de controle do bicho-mineiro, o biológico natural e o químico. O controle biológico é realizado pela ação de predadores, parasitóides e patógenos (Souza et al., 1998). Os predadores do bicho-mineiro pertencem à ordem Hymenoptera, família Vespidae e apresentam uma eficiência de controle em torno de 69%. A porcentagem de parasitismo natural, feito por microhimenópteros é de 18% (Souza et al., 1980). Apesar de menos conhecidos, alguns patógenos tais como bactérias e fungos podem causar doenças nas lagartas do bicho-mineiro (Reis & Souza, 1983). Entretanto, em determinadas oportunidades, o controle químico da praga é indicado.

2.2 Controle químico do bicho-mineiro

Para realizar o controle químico do bicho-mineiro é necessário conhecer sua flutuação populacional, assim como o clima da região, para saber em que época os inseticidas devem ser empregados. Desta forma, os inseticidas sistêmicos granulados

devem ser aplicados no solo e incorporados com auxílio de granuladeiras, matracas ou outros aplicadores apropriados, no início ou final do período chuvoso. O controle propiciado por esses produtos varia de 110 a 160 dias, dependendo da dosagem, natureza química, época de aplicação dentro do período chuvoso e da ação de seus metabólitos. São recomendados para serem utilizados em regiões cafeeiras de lavouras extensivas e de clima quente favorável à praga, onde ocorrem dois picos populacionais, um em abril/maio e outro em setembro/outubro, tais como nas regiões do Estado de Minas Gerais de Alto Paranaíba, Triângulo Mineiro, Paracatu, Alto São Francisco, etc. (Souza et al., 1998).

Nas regiões onde os ataques do bicho-mineiro não são freqüentes, o controle pode ser realizado através de pulverizações, apenas quando for constatado o nível de 30% de folhas minadas, sem rasgaduras provocadas por vespas predadoras (Reis et al., 1984; Reis & Souza, 1998). Em algumas ocasiões pode ocorrer a aplicação de inseticidas granulados e em pulverização (Reis et al., 1984).

A eficiência de benfuracarb e carbosulfan comparada com a do aldicarb, no controle do bicho-mineiro, foi determinada por Paulini et al. (1985), após uma única aplicação ocorrida em fevereiro. Na primeira avaliação, realizada 44 dias após a aplicação, o aldicarb (15 g p.c./cova) apresentou a menor porcentagem de folhas minadas (7%), devido à maior rapidez de ação. Já na segunda e terceira avaliações, 79 e 106 dias após a aplicação dos inseticidas, respectivamente, o benfuracarb (30 e 45 g p.c./cova) e aldicarb, mostraram excelente controle da praga, com médias de 12% e 27% de folhas minadas, respectivamente.

Souza & Rigitano (1990) estudaram a melhor época de aplicação do inseticida disulfoton (Solvirex 10 G) no solo, para controle do bicho-mineiro, concluindo que se realizada no mês de novembro, início do período chuvoso, ela evitaria a ocorrência do pico populacional em março/abril, comum nas regiões cafeeiras de clima quente.

Com a finalidade de se conhecer a eficiência no controle do bicho-mineiro, Reis & Souza (1996) avaliaram a aplicação do inseticida aldicarb (Temik 150), no solo, pulverização foliar de etion (Ethion 500 CE), deltametrina (Decis 25 CE) e associação de aldicarb com etion e deltametrina. As pulverizações foram realizadas quando a porcentagem de folhas minadas, isentas de predação por vespas ultrapassou 30% em

amostragens quinzenais. Aldicarb e etion resultaram ser os produtos mais seletivos e as maiores produções foram obtidas nos tratamentos com aldicarb, principalmente quando associado à pulverização. A interferência dos inseticidas granulados sobre a produção de café, já tinha sido demonstrada por Reis & Souza (1990), que constataram diferenças altamente significativas quando as parcelas tratadas com disulfoton e aldicarb foram comparadas com a testemunha, com aumentos na produção entre 24 a 55%. Os autores atribuíram esse aumento ao maior vigor vegetativo possibilitado por estes inseticidas.

A eficiência do inseticida thiamethoxam no controle do bicho-mineiro foi verificada por Oliveira & Igarashi (2000), durante um período de 190 dias após a aplicação, quando empregado em dosagens a partir de 250 g i.a./ha, na projeção da copa dos cafeeiros.

Souza & Reis (2000) compararam a eficiência de thiamethoxam (Actara 10 GR), 10,5 e 15 g p.c./cova com aldicarb (Temik 150), na dosagem de 7 g p.c./cova, aplicados em fevereiro e março. Thiamethoxam, na maior dosagem, apresentou maior eficiência no controle, mantendo a infestação do bicho-mineiro inferior a 10 e 20% de folhas minadas, no terço médio e superior das plantas de café, respectivamente. O período de controle obtido com thiamethoxam foi maior do que aquele apresentado por aldicarb e pulverizações adicionais foram descartadas por um período de cerca de 171 dias.

A eficiência dos inseticidas neonicotinóides thiamethoxam 250 WG (2 kg p.c./ha) e 10 GR (50 kg p.c./ha) e imidacloprid 700 GRDA (1,6 kg p.c./ha) foi comparada com a do aldicarb 150 G (25 kg p.c./ha), no controle do bicho-mineiro, quando aplicados no mês de março, em Minas Gerais. O thiamethoxam aplicado na água de irrigação, na região do colo dos cafeeiros, mostrou-se muito eficiente. Já o imidacloprid, aldicarb e thiamethoxam, na formulação granulada, apresentaram baixas eficiências. Os autores destacaram que para obter resultados satisfatórios com esses inseticidas é necessário acertar a época de aplicação dentro do período chuvoso, o que é totalmente imprevisível (Souza et al., 2002).

Várias formulações e técnicas de aplicação do inseticida thiamethoxam, no controle do bicho-mineiro foram avaliadas por Vinchi et al. (2002). A forma granulada

(Actara 10 GR e Verdadero) na dosagem de 30 kg p.c./ha, mostrou-se mais eficiente que a de grânulos dispersáveis em água (Actara 250 WG), controlando a praga por mais de 70 dias. A utilização de matracas, granuladeira tratorizada e pulverizador costal manual dotado de esguicho foram viáveis desde um ponto de vista operacional.

Neves et al. (2002) avaliaram a eficiência de Actara 10 GR e de outros inseticidas, no controle do bicho-mineiro, até os 198 dias após a aplicação. Os autores observaram que Actara 10 GR em dose única no mês de novembro, ou em duas aplicações, em novembro e fevereiro, foi igualmente eficiente no controle da praga.

2.3 Inseticidas sistêmicos granulados

2.3.1 Aldicarb

O aldicarb é um éster do ácido N-metilcarbâmico, quimicamente conhecido como 2-metil-2 (metiltio)-propionaldeído-*O*- (metilcarbamoil-oxima), que apresenta propriedades como inseticida, acaricida e nematicida (Tomlin, 1995) (Figura 1). Pertence à segunda geração de inseticidas e atua como inibidor da enzima acetilcolinesterase. As moléculas de aldicarb, assim como a dos outros inseticidas carbamatos, apresentam uma conformação estrutural que permite o encaixe no sítio esterático da acetilcolinesterase, através do grupamento carbamila, provocando o acúmulo de acetilcolina na sinapse, levando à hiperexcitação do sistema nervoso do inseto (Omoto, 2000).

O aldicarb possui DL_{50} aguda oral de 0,93 mg.kg⁻¹ para ratos e DL_{50} dérmica aguda de 20 mg.kg⁻¹ para coelhos machos. Apresenta propriedades físico-químicas tais como, pressão de vapor 13mPa (20°C), $\log K_{ow} = 1,15$, solubilidade em água de 4,93 g.L⁻¹ (pH=7, 20°C) e em vários solventes orgânicos como acetona, diclorometano, benzeno e xileno (Tomlin, 1995).

Os inseticidas que apresentam a função tio-éter, como o aldicarb, são normalmente oxidados no solo e nas plantas, resultando nas formas sulfóxido e sulfona, também metabólitos ativos, como a molécula original. Entretanto, a oxidação torna os metabólitos muito menos lipofílicos que o composto original, com valores de

log K_{ow} cerca de duas unidades menores (Rigitano, s.d.) Por outro lado, o sulfóxido apresenta uma solubilidade em água $>330 \text{ g.L}^{-1}$ e a sulfona de 10 g.L^{-1} (25°C) (Tomlin, 1995).

Figura 1 - Fórmula estrutural do aldicarb

No Brasil, o aldicarb comercializado como Temik 150 é recomendado exclusivamente para aplicação no solo nas culturas de algodão, batata, café, cana-de-açúcar, citros e feijão. O emprego de equipamento adequado na aplicação é obrigatório, como também cobri-lo imediatamente com terra, de modo a evitar intoxicações. O intervalo de segurança e o limite máximo de resíduos (LMR), para café é de 90 dias e $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, 2004).

2.3.1.1 Translocação em matrizes vegetais

Estudos sobre translocação e análise de resíduos de pesticidas envolvem freqüentemente técnicas cromatográficas. Numerosos são os trabalhos encontrados na literatura que visam o estudo do aldicarb e sua translocação em diferentes matrizes vegetais.

A presença de resíduos de aldicarb (Temik 15 G) foi determinada por Iwata et al. (1977) em laranjas 'Valência' e 'Navel'. Nas folhas, a concentração de aldicarb foi sempre superior àquela correspondente aos frutos, atingindo o máximo, 50 dias após a aplicação, declinando posteriormente até a avaliação realizada aos 160 dias.

Em batata, Smelt et al. (1977) estudaram a translocação do aldicarb (Temik 10 G) e de seus produtos de oxidação. Apenas sulfóxido e sulfona foram detectados nos tubérculos colhidos 128 e 174 dias após a aplicação, em níveis de 0,02 a 0,77 mg.kg⁻¹. Nas amostras analisadas, o sulfóxido foi o metabólito mais importante, representando 42-76% dos resíduos totais. Foi observado também, que resíduos na casca foram 11% superiores, quando comparados com batatas descascadas.

A persistência do aldicarb em batata, alfafa, menta, mostarda e rabanete, cultivados em solos tratados com o inseticida havia um ano, foi determinada por Maitlen & Powell (1982). Para as dosagens de 3,4 e 15 kg i.a./ha foram encontrados resíduos de aldicarb, determinados como sulfona, de 0,15 e 0,77 mg.kg⁻¹, em média, para todas as culturas avaliadas, respectivamente. As folhas de batata apresentaram as máximas concentrações do inseticida e as raízes de rabanete as menores.

A distribuição de resíduos de aldicarb em casca, bagaço e suco de limão, após uso do inseticida para o controle do ácaro da falsa ferrugem foi estudada por Batista et al. (1985). A aplicação foi realizada em sulcos de 5 a 10 cm de profundidade, nas dosagens de 20 e 40 g i.a./planta, na projeção da copa das árvores, sendo as amostras colhidas 45 dias depois. Os resíduos foram detectados em todas as amostras, sendo maiores na casca, depois no bagaço e finalmente no suco.

Batista et al. (1986) determinaram resíduos de aldicarb (Temik 10 G) em laranjas 'Valência' e 'Natal'. O inseticida aplicado nas dosagens de 20 e 40 g i.a./planta foi detectado em laranjas 'Valência', nas amostras coletadas aos 60 dias da aplicação, e em laranjas 'Natal' em todas as amostras correspondentes às diferentes datas. Em nenhuma amostra os resíduos alcançaram o LMR de 0,2 mg.kg⁻¹ estabelecida pela legislação brasileira.

Broadbent et al. (1986) estudaram a relação entre os resíduos de aldicarb (Temik 10 G) e o controle de *Liriomyza trifolii* (Burgess), em folhas de crisântemo. Os resultados demonstraram que aldicarb não foi eficiente no controle da praga, apesar da

presença de seus produtos de oxidação nas folhas. Níveis superiores a 100 mg.kg^{-1} foram detectados na primeira semana após o tratamento, sendo o aldicarb sulfóxido o metabólito mais abundante. Os resíduos diminuíram rapidamente nas folhas superiores de crisântemo, mas mantiveram-se estáveis naquelas correspondentes ao terço inferior, demonstrando a persistência do sulfóxido nessa região das plantas.

Krause et al. (1986) encontraram resíduos de aldicarb em folhas de videira, até os 120 dias após a aplicação, quando utilizado na dosagem de 5 kg/ha . A máxima concentração, de $8,75 \text{ mg.kg}^{-1}$, foi observada entre o dia 1 e 14 após a aplicação, diminuindo rapidamente e mantendo-se entre $3,15$ e $2,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ durante 13 semanas. Na época de colheita, ainda foram encontrados resíduos nas folhas da ordem de $1,22 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nos frutos, os níveis foram sempre inferiores a $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Resíduos de aldicarb em batata, foram determinados por Kathpal et al. (1988), quando o inseticida foi aplicado nas dosagens de $1,5$ e 3 kg i.a./ha . Os níveis encontrados variaram entre $0,26 \text{ mg.kg}^{-1}$ e não detectáveis e $0,36$ a $1,20 \text{ mg.kg}^{-1}$, para as duas dosagens avaliadas, respectivamente. Desta forma, somente na dosagem dobrada, os resíduos resultaram superiores ao limite estabelecido pelo Codex Alimentarius, de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Meher et al. (1989) estudaram a persistência e translocação de aldicarb (Temik 10 G) em caupi. Os autores constataram uma rápida absorção até os 15 dias após a aplicação. Nas raízes, os resíduos corresponderam principalmente a sulfóxido, entretanto, nos brotos, a sulfona foi o metabólito predominante 7 dias após a emergência das plântulas. Nas vagens foram detectados resíduos entre $0,16$ e $0,30 \text{ mg.kg}^{-1}$, superiores ao limite estabelecido pela legislação, na Índia. Os resíduos totais de aldicarb foram 2,8 a 7 vezes superiores nos brotos quando comparados com as raízes.

Resíduos de aldicarb, conjuntamente com seus metabólitos sulfóxido e sulfona foram determinados por Rigitano et al. (1989) em café em coco, beneficiado e nas cascas. O produto comercial Temik 15 G, nas dosagens de 16 e 32 g p.c./cova foi aplicado aos 90, 60, 45, 30 e 15 dias antes da colheita. Posteriormente, os frutos foram secados durante 3 semanas, separando-se amostras de 2 kg para análise. Os resíduos foram determinados como sulfona, representando a somatória de sulfóxido, sulfona e

de aldicarb presentes nas amostras. Os níveis em café em coco foram da ordem de 0,06; 0,23; 0,38; 0,13 e 0,05 mg.kg⁻¹ (para a dosagem de 16 g p.c./cova) e de 0,20; 0,53; 0,40; 0,20 e 0,13 mg.kg⁻¹ (para a dosagem de 32 g p.c./cova), correspondendo às aplicações feitas aos 15, 30, 45, 60 e 90 dias antes da colheita, respectivamente. As análises revelaram também que os resíduos concentraram-se nas cascas.

A persistência do aldicarb em folhas de amendoim e seu efeito sobre *Frankliniella* spp. foi determinada por Chamberlin et al. (1992). Níveis elevados foram observados em cotilédones. No entanto, a degradação foi muito rápida durante os primeiros 15 dias, não sendo mais detectáveis entre os 46-62 dias após a emergência. Desta maneira, o controle de trips estaria limitado às 2-3 semanas após a emergência das plântulas. Foi comprovado também, que o nível de resíduos foi maior em folhas adultas quando comparadas com as novas, provavelmente devido a uma maior taxa de transpiração.

A translocação e eficiência de aldicarb (Temik 10 G), no controle de *Myzus persicae* Sulz. e *Pratylenchus* sp. foi estudada por Galoux et al. (1992), em batata. Os resultados revelaram a eficiência do inseticida no controle dessas pragas, assim como também o aumento no rendimento quando aplicado em dosagens de 3,5 e 10 kg i.a./ha. Resíduos expressos como sulfona de aldicarb foram encontrados até 140 dias após a aplicação.

A ocorrência do aldicarb (Temik 150) em folhas de cafeeiro e seus efeitos sobre o bicho-mineiro foi estudada por Rigitano et al. (1993), em diferentes intervalos após a aplicação no início do período chuvoso. Dois experimentos foram conduzidos em Minas Gerais, sendo o inseticida aplicado na dosagem de 10 g p.c./cova, na segunda semana de novembro. Foi verificada uma rápida acumulação de aldicarb nas folhas, determinado na forma de sulfona, com níveis máximos de 30 mg.kg⁻¹ ocorrendo 35 dias após a aplicação. A degradação foi também rápida, sendo que no mês de fevereiro os resíduos tinham diminuído a 3,9 e 2,0 mg.kg⁻¹, em Lavras e Patrocínio, respectivamente. De acordo com os autores, níveis superiores a 4 mg.kg⁻¹ seriam necessários para o controle do bicho-mineiro.

Albelda et al. (1995) encontraram resíduos de aldicarb em ordem decrescente nas folhas > casca > polpa de laranja. Na análise efetuada 20 dias após a aplicação, as

concentrações de sulfóxido e sulfona foram superiores às daquelas de aldicarb, indicando a rápida transformação em seus produtos de oxidação. Os valores máximos de resíduos nas folhas foram observados 35 dias após a aplicação e mantidos entre 5 e 7 mg de aldicarb/kg de folhas por mais 55 dias.

Resíduos de aldicarb (Temik 10 G) e de seus metabólitos foram estudados por Lentza-Rizos & Tsioumplekou (2001), em vários intervalos após a aplicação de 200 g p.c./laranjeira. As análises realizadas não detectaram resíduos aos 120 dias após a aplicação. Altos níveis de sulfóxido e sulfona foram encontrados nas amostras de frutos verdes e em poucos frutos maduros. O aldicarb não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas, revelando sua rápida degradação.

2.3.2 Thiamethoxam

O thiamethoxam, conhecido quimicamente como 3-(2-chloro-thiazol-5-yl-methyl)-5-methyl-[1,3,5] oxadiazinan-4-ylidene-N-nitroamine é considerado como o primeiro inseticida da segunda geração de neonicotinóides e pertence à subclasse dos tianicotinil (Wiesner et al., 2000) (Figura 2). Os neonicotinóides, estrutural e funcionalmente relacionados à nicotina atuam como agonistas da acetilcolina. Desta forma, suas moléculas se ligam nos receptores nicotínicos da acetilcolina localizados no neurônio pós-sináptico, não sendo imediatamente degradadas, razão pela qual os impulsos nervosos são transmitidos continuamente, provocando a hiperexcitação do sistema nervoso dos insetos (Omoto, 2000).

O thiamethoxam apresenta uma DL_{50} aguda oral de 1563 mg.kg^{-1} , DL_{50} dérmica aguda $>2000 \text{ mg.kg}^{-1}$ e CL_{50} por inalação (4 h) $>3720 \text{ mg.m}^{-3}$, para ratos (Maienfisch et al., 2001). Possui propriedades físico-químicas tais como pressão de vapor $6,6.10^{-9} \text{ Pa}$, $\log K_{ow} = -0,13$, solubilidade em água de $4,1 \text{ g.L}^{-1}$ (25°C) e em solventes orgânicos como acetona, metanol, hexano, acetato de etila, acetonitrila, diclorometano, etanol e tolueno (Senn et al., 2000; Syngenta, 2001). Nos organismos e substratos do meio ambiente, o thiamethoxam apresenta como metabólito o composto conhecido como CGA 322704.

Figura 2 - Fórmula estrutural do thiamethoxam

No Brasil, o thiamethoxam é comercializado com os nomes de Actara 10 GR, Actara 250 WG, Verdadero 20 GR, Cruiser 700 WS e Engeo, para diversas culturas, entre elas: abacaxi, abobrinha, alface, algodão, amendoim, arroz, batata, berinjela, café, cana-de-açúcar, citros, crisântemo, ervilha, eucalipto, feijão, fumo, maçã, mamão, melancia, melão, milho, morango, pepino, pêsego, pimentão, repolho, soja, tomate, trigo e uva. Para café, o intervalo de segurança e o LMR é de 90 dias e 0,02 mg.kg⁻¹, respectivamente (ANVISA, 2004).

2.3.2.1 Translocação em matrizes vegetais

Trabalhos estudando a translocação de inseticidas do grupo dos neonicotinóides, e particularmente do thiamethoxam, através de técnicas cromatográficas, são bastante escassos. Porém, podem ser encontrados na literatura, alguns trabalhos que, utilizando outras técnicas, também estudaram direta ou indiretamente a translocação do inseticida.

Al-Jboory et al. (2001) avaliaram diferentes técnicas de aplicação de thiamethoxam, visando o controle de *Ommatissus binotatus lybicus* DeBerg. A injeção de 1 g i.a./árvore foi mais eficiente que a pulverização e aplicação do inseticida via

drench. Após o emprego desta técnica, foram encontrados resíduos, nas folhas, de 4,09 e 2,68 mg.kg⁻¹, 7 e 25 dias após a aplicação, correspondendo-se com um nível de infestação de 0,06 e nenhum inseto/folíolo avaliado, respectivamente.

A translocação de thiamethoxam, em folhas de café, foi avaliada por Souza et al. (2002). O thiamethoxam 250 WG e 10 GR e o aldicarb 150 G, usado como padrão, foram aplicados nas dosagens de 2, 50 e 25 kg p.c./ha, respectivamente. Os resultados das análises de resíduos demonstraram a maior eficiência de absorção e translocação do thiamethoxam na forma de grânulos dispersáveis em água (WG), quando aplicado no início de março, no colo das plantas e via água de irrigação, com níveis máximos de resíduos, nas folhas, de 1,09 e 0,38 mg.kg⁻¹, 30 e 62 dias após a aplicação, respectivamente. Para o Actara 10 GR, os resíduos foram de 0,04 mg.kg⁻¹, em média, e tornaram-se não detectáveis aos 153 dias após a aplicação. Segundo os autores, resíduos mínimos entre 0,2 e 0,4 mg.kg⁻¹ de thiamethoxam, nas folhas, seriam necessários para o controle do bicho-mineiro do cafeeiro.

Rigitano et al. (2004) estudaram a translocação de thiamethoxam em cafeeiros não irrigados, em função do modo de aplicação. Foram utilizadas as formulações Verdadero 600 WG e Actara 250 WG, aplicadas em novembro e fevereiro, respectivamente. Um tratamento adicional com Verdadero 20 GR, em novembro e Actara 10 GR, em fevereiro, também foi avaliado. Os resultados mostraram uma maior eficiência de translocação do inseticida, quando aplicado na forma de drench no colo das plantas ou em linha entre os troncos. Os resíduos nas folhas ultrapassaram 0,1 mg.kg⁻¹ na maioria dos tratamentos avaliados. Os autores concluíram que esse é o teor mínimo do composto, necessário para a proteção das folhas contra a praga.

Mason et al. (2000) aplicaram thiamethoxam 25 WG, via drench, em tomateiro e verificaram sua rápida translocação via xilema, assim como sua eficiência na prevenção da transmissão de "tomato yellow leaf curl geminivirus" (TYLCV), doença transmitida por *Bemisia tabaci* (Gennadius). A difusão do inseticida através da membrana do xilema, em direção ao floema também ocorreria, uma vez que esses insetos se alimentam de seiva elaborada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Experimento I

O Experimento I foi conduzido na Estação Experimental da Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça - GARCAFÉ, no município de Garça-SP, em argissolo vermelho-amarelo, textura arenosa (82% areia; 4% silte e 14% argila).

A instalação deu-se em 7 de dezembro de 2001, em cafezal da cultivar Mundo Novo, com 8 anos de idade, espaçamento 4,0 x 1,30 m, com duas plantas por cova. O delineamento experimental utilizado foi em parcelas sub-subdivididas com três repetições e 18 covas/parcela. A bordadura foi formada por cinco covas entre parcelas contíguas.

Os inseticidas foram aplicados em ambos os lados da projeção da saia dos cafeeiros, em solo úmido, com auxílio de uma granuladora manual tipo "matraca" (Mebuki®), de uso próprio nessas operações de aplicação de inseticidas. Os demais tratamentos culturais foram os praticados normalmente para a cultura.

Os inseticidas utilizados foram Temik 150 (150 g do ingrediente ativo aldicarb.kg⁻¹ do produto comercial) e Actara 10 GR (10 g do ingrediente ativo thiamethoxam.kg⁻¹ do produto comercial), ambos em formulação granulada. Os tratamentos experimentais foram os seguintes:

- A - uma (1) única aplicação na dosagem de 2,25 g i.a./cova de Temik 150
- B - uma (1) única aplicação na dosagem de 4,50 g i.a./cova de Temik 150
- C - uma (1) única aplicação na dosagem de 0,15 g i.a./cova de Actara 10 GR
- D - uma (1) única aplicação na dosagem de 0,30 g i.a./cova de Actara 10 GR
- E - testemunha

As avaliações foram realizadas em pré-contagem e aos 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após a aplicação (DAA), coletando-se um ramo do terço inferior, um do médio e um do superior por cova, totalizando 54 ramos por parcela.

Durante a realização do experimento, os dados das condições climáticas: temperatura máxima média, temperatura mínima média e precipitação atmosférica total foram obtidos da Estação Meteorológica da GARCAFÉ, para serem relacionados com os dados de infestação do bicho-mineiro e níveis de resíduos dos inseticidas (Figura 3).

Figura 3 - Climograma de temperatura e pluviosidade na Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça-GARCAFÉ, no período de dezembro de 2001 a agosto de 2002

O material coletado no experimento instalado no campo foi conduzido para o Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). As avaliações da infestação do bicho-mineiro foram realizadas em pré-contagem e aos 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após a aplicação (DAA), através da determinação do número total de folhas e de folhas minadas nos seis primeiros pares de folhas de cada ramo, correspondentes a cada terço das parcelas, calculando-se posteriormente a porcentagem de folhas

minadas, segundo metodologia adaptada de Portillo Avilés (1991). Logo após, as folhas correspondentes a cada altura foram separadas dos ramos e trituradas/homogeneizadas, sendo uma sub-amostra de aproximadamente 100 g retirada e armazenada em freezer a -20°C, para determinação dos resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona e thiamethoxam, nas mesmas datas em que a avaliação da infestação do bicho-mineiro foi realizada, com exceção da pré-contagem. Dessa forma, foram realizadas 864 análises dos quatro analitos.

3.2 Experimento II

O Experimento II foi conduzido também na Estação Experimental da Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça - GARCAFÉ, no município de Garça-SP, em argissolo vermelho-amarelo, textura arenosa (82% areia; 4% silte e 14% argila).

A instalação deu-se em 12 de dezembro de 2002, em cafezal da cultivar Icatú Amarelo, com 12 anos de idade, espaçamento 4,0 x 1,30 m, com duas plantas por cova. O delineamento experimental utilizado foi em parcelas sub-subdivididas com três repetições e 10 covas/parcela. A bordadura foi formada por cinco covas entre parcelas contíguas.

Os inseticidas foram aplicados em ambos os lados da projeção da saia dos cafeeiros, em solo úmido, com auxílio de uma granuladora manual tipo "matraca" (Mebuki®), de uso próprio nessas operações de aplicação de inseticidas. Os demais tratos culturais foram os praticados normalmente para a cultura.

Os inseticidas utilizados foram os mesmos do Experimento I. Os tratamentos experimentais foram os seguintes:

- A - uma (1) única aplicação na dosagem de 3 g i.a./cova de Temik 150
- B - uma (1) única aplicação na dosagem de 6 g i.a./cova de Temik 150
- C - uma (1) única aplicação na dosagem de 0,20 g i.a./cova de Actara 10 GR
- D - uma (1) única aplicação na dosagem de 0,40 g i.a./cova de Actara 10 GR
- E - testemunha

As avaliações foram realizadas em pré-contagem e aos 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após a aplicação (DAA), coletando-se um ramo do terço inferior, um do médio e um do superior por cova, totalizando 30 ramos por parcela.

Durante a realização do experimento, os dados das condições climáticas: temperatura máxima média, temperatura mínima média e precipitação atmosférica foram obtidos da Estação Meteorológica da GARCAFÉ, para serem relacionados com os dados de infestação do bicho-mineiro e níveis de resíduos dos inseticidas (Figura 4).

Figura 4 - Climograma de temperatura e pluviosidade na Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Garça-GARCAFÉ, no período de dezembro de 2002 a agosto de 2003

O material coletado no experimento instalado no campo foi conduzido para o Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). As avaliações da infestação do bicho-mineiro foram realizadas em pré-contagem e aos 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 dias após a aplicação (DAA), através da determinação do número total de folhas e de folhas minadas nos seis primeiros pares de folhas de cada ramo, correspondentes a cada terço das parcelas, calculando-se posteriormente a porcentagem de folhas minadas, segundo metodologia adaptada de Portillo Avilés (1991). Logo após, as

folhas correspondentes a cada altura foram separadas dos ramos e trituradas/homogeneizadas, sendo uma sub-amostra de aproximadamente 100 g retirada e armazenada em freezer a -20°C, para determinação dos resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona e thiamethoxam, nas mesmas datas em que a avaliação da infestação do bicho-mineiro foi realizada, com exceção da pré-contagem. Dessa forma, foram realizadas 864 análises dos quatro analitos.

3.3 Limites de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição dos métodos de análises de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona e thiamethoxam em folhas de cafeeiros

Para os estudos dos limites de quantificação e porcentagens de recuperação foram fortificadas amostras de folhas de café, de modo a se obter concentrações nos níveis de 10; 2 e 0,5 mg.kg⁻¹, para aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona; e de 1; 0,2 e 0,02 mg.kg⁻¹, para thiamethoxam. Nos estudos, todos os níveis de fortificação, para os diversos analitos, foram feitos em triplicata. Foram fortificadas 18 amostras, sendo realizadas 36 análises.

3.3.1 Método para análise de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em folhas de cafeeiros

O método de análise foi adaptado de McGarvey et al. (1986) e consistiu na extração dos resíduos totais dos três analitos com mistura de acetona + água. A limpeza do extrato foi feita inicialmente em partição líquido-líquido entre o extrato aquoso e clorofórmio; seguindo-se a separação em coluna cromatográfica de silica-gel, sendo a eluição procedida com misturas de hexano/acetato de etila e acetato de etila/metanol; finalmente a limpeza do extrato foi concluída por meio de cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando-se como fase móvel mistura de acetato de etila/ciclohexano. A determinação quantitativa foi realizada por técnica de cromatografia em fase gasosa, usando-se cromatógrafo ThermoQuest, modelo Trace 2000, equipado com detector de nitrogênio-fósforo (NPD).

A. Aparelhos/equipamentos

- cromatógrafo a gás, ThermoQuest, modelo Trace 2000, equipado com detector de nitrogênio-fósforo (NPD) e sistema automático de injeção;
- workstation, HP, modelo Kayak XA, software G-2170AA;
- coluna capilar HP-1, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura de filme;
- bomba binária Gilson, modelo 321;
- injetor/coletor de frações, Gilson 215, para cromatografia de permeação em gel;
- balança analítica, Mettler, modelo H10;
- purificador de água Milli-Q, Millipore, modelo Academic;
- destiladores de vidro (4) para solventes orgânicos (mantas de aquecimento, colunas Hempel e Vigreux);
- pipetador automático, Brand, modelo Handy - Step, 0,5 -50 mL;
- triturador/homogenizador Ultraturrax, Heidolph, modelo DIA-900, com ponteiros/coroas de 20 e 25 mm de diâmetro;
- bomba de vácuo LG, modelo 101;
- centrífuga, Revan, modelo Ciclo CI;
- chapa aquecedora, Tecnal, modelo TE-018;
- agitador/homogenizador, modelo MS1-Minishaker ;
- ultra-som, Ultrasonic/Cleaner, Modelo USC - 1400.

B. Solventes/reagentes

- acetona – LabSynth, destilada em destilador de vidro;
- água Milli-Q;
- Celite 545;
- clorofórmio – nanograde, Merck;
- óleo mineral – Nujol, Schering-Plough;
- sílica-gel, dessecante azul;
- sílica-gel – 60 mesh, Merck;

- Na_2SO_4 – anidro-granulado, Synth;
- hexano - PA Merck, destilado em destilador de vidro;
- acetato de etila - AR, Mallinckrodt, 2440, destilado em destilador de vidro;
- metanol - AR, Mallinckrodt;
- ciclohexano - PA Merck, destilado em destilador de vidro;
- padrão analítico de aldicarb;
- padrão analítico de aldicarb sulfóxido;
- padrão analítico de aldicarb sulfona.

C. Vidrarias e outros materiais

- frascos de vidro com tampa rosqueável de 100 mL, Duran-Schott;
- seringas hipodérmicas plásticas, 10 mL, B-D;
- pipetas graduadas, 1, 2, 5, 10 e 20 mL;
- pipeta volumétrica, 1 mL;
- manifold, vidro, 6 bicos;
- EM-dispenser, Hirschmann 5-50 mL;
- beakers, 50, 100, 150 mL, Pyrex 1000;
- vidros transparentes, 15 mL com tampa rosqueável;
- vidros transparentes, 4 mL com tampa rosqueável para fracionamento em GPC;
- vidros transparentes, 2 mL com tampa rosqueável para uso no injetor automático do cromatógrafo;
- tubos de centrífuga graduados, 15 mL;
- suportes para tubos de ensaio;
- tubos de polipropileno, 50 mL;
- septos de borracha para fechamento dos vidros de 2 e 4 mL;
- filtros de membrana, Millipore, Millex FG, poro 0,22 μm ;
- pipetas de Pasteur;
- funis de Büchner, Chiaroti, diâmetro 90 mm;
- kitazatos, 500 mL, Corning/Pyrex 5340;
- papel de filtro analítico;

- espátulas.

D. Preparação das soluções padrão

Inicialmente foram preparadas soluções estoque de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em acetona. Para tanto, os padrões analíticos dos analitos foram solubilizados no citado solvente, de modo a fornecer concentração exata de 1 mg.mL^{-1} (soluções estoque). As soluções padrão para estudos de fortificação e injeções no sistema cromatográfico GLC/NPD foram preparadas a partir das soluções estoque com diluições realizadas, igualmente em acetona.

E. Fortificações

Para os estudos de fortificação/recuperação, as amostras (folhas de café) foram fortificadas, juntando-se 1 mL das soluções de concentrações apropriadas, obtidas por diluições sucessivas, a partir das soluções estoque, em sub-amostras de 10 g cada uma, de folhas trituradas/homogeneizadas, nunca anteriormente contaminadas.

F. Extração

- F.01.** Pesar 10g da amostra homogeneizada e colocar em frasco Duran-Schott.
- F.02.** Fortificar as amostras com 1 mL das soluções padrão previamente preparadas de modo a se obter as concentrações desejadas.
- F.03.** Adicionar 50 mL de uma mistura de acetona/água (3/1, v/v) e triturar em aparelho Ultraturrax por 4 minutos a 26.000 rpm.
- F.04.** Filtrar o extrato, através de funil de Büchner, forrado ao fundo com papel de filtro recoberto por uma camada de Celite 545, para um kitazato com auxílio de vácuo.
- F.05.** Tomar uma alíquota de 20 mL e transferi-la para tubo de polipropileno de 50 mL.

G. Limpeza

G.01. Juntar 10 mL de clorofórmio, agitar vigorosamente durante um minuto e centrifugar por três minutos a 2500 rpm para melhor separação das fases.

G.02. Recolher a fase inferior, com auxílio de pipeta volumétrica de 10 mL, em tubo de polipropileno de 50 mL, passando-a previamente por coluna de Na_2SO_4 . Extrair novamente a fase aquosa com mais 20 mL de clorofórmio, repetindo as operações descritas.

G.03. Adicionar 200 μL de óleo Nujol e evaporar o extrato até secar, em manifold, a $\pm 50^\circ\text{C}$ com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

G.04. Preparar coluna cromatográfica de sílica-gel, adicionando-se 2g do adsorvente a uma seringa hipodérmica de polietileno de 10 mL e 0,5g de Na_2SO_4 ao topo da coluna; condicionar a coluna com 10 mL de uma mistura de hexano/acetato de etila (9/1, v/v).

G.05. Dissolver os resíduos provenientes de G.03 com 2 x 5 mL da mistura de hexano/acetato de etila (9/1, v/v) e introduzir na coluna (passar previamente por agitador/homogenizador e ultra-som), descartando o eluato.

G.06. Eluir os resíduos de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona da coluna com 2 x 5 mL de uma mistura de hexano/acetato de etila (75/25, v/v), descartando o eluato.

G.07. Eluir os resíduos com 2 x 5 mL de hexano/acetato de etila (1/1, v/v), coletando os últimos 5 mL em tubo de centrífuga de 15 mL.

G.08. Eluir os resíduos com 2 x 5 mL de hexano/acetato de etila (25/75, v/v), coletando os primeiros 5 mL no mesmo tubo de centrífuga usado em G.7.

G.09. Evaporar os eluatos coletados em G.07 e G.08 até 2 mL, em manifold, a $\pm 50^\circ\text{C}$ com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

G.10. Prosseguir a eluição dos resíduos com 2 x 5 mL de acetato de etila/metanol (9/1, v/v), coletando o eluato no mesmo tubo de centrífuga usado em G.07 e G.08.

G.11. Evaporar o extrato até 1 mL, em manifold a $\pm 50^\circ\text{C}$ com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

G.12. Completar para 10 mL com acetato de etila e evaporar até 1 mL em manifold.

G.13. Repetir a operação descrita em G.12 mais uma vez.

G.14. Adicionar 1 mL de ciclohexano.

G.15. Filtrar através de filtro de membrana, Millipore, Millex FG, poro 0,22 μm ; coletar em frascos de vidro de 4 mL com tampa rosqueável, usando septo de teflon para vedação.

G.16. Levar ao injetor automático Gilson 215, e proceder à limpeza por técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando-se como fase móvel uma mistura de acetato de etila/ciclohexano (1/1, v/v), com fluxo de 1 mL/min., desprezando-se os eluatos durante os 15 minutos iniciais e coletando-se a fração em eluição nos 5 minutos subsequentes.

H. Determinação quantitativa

H.01. Transferir os resíduos provenientes de G.16 para tubo de centrífuga de 15 mL e evaporar até 1 mL em manifold, a $\pm 50^\circ\text{C}$ com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

H.02. Completar o volume para 10 mL com acetato de etila.

H.03. Evaporar até 1 mL em manifold.

H.04. Transferir para frascos de vidro próprios de uso no injetor automático do aparelho ThermoQuest, com auxílio de pipetas de Pasteur.

H.05. Injetar alíquotas no cromatógrafo, modo "splitless", com programação linear de temperaturas (rampas).

H.06. Condições de operação do cromatógrafo:

-Coluna:

Temperatura inicial: 45°C , mantém 30 segundos,

Rampa 1: $40^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até 90°C , mantém 30 segundos,

Rampa 2: $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até 110°C , mantém 1 minuto,

Rampa 3: $30^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até 280°C , mantém 4 minutos.

Vazão: 1 mL/min

Gás de arraste: hélio

-Injetor:

Temperatura: 175°C

Pressão: 30 psi

-Detector:

Tipo: NPD

Temperatura: 300°C

Make up do nitrogênio: 15mL/min

Tempos de retenção:	aldicarb	4 minutos 5 segundos;
	aldicarb sulfóxido	6 minutos 25 segundos;
	aldicarb sulfona	7 minutos.

I. Cálculo das porcentagens de recuperação e resíduos

$$\% \text{ recuperação} = \frac{\text{massa do analito em } \eta\text{g (calculada dos cromatogramas)}}{\text{massa teórica injetada do analito em } \eta\text{g}} \times 100$$

$$\text{resíduo} = \frac{\text{área ou altura do pico na amostra} \times \text{massa do padrão (}\eta\text{g)}}{\text{área ou altura do pico no padrão} \times 1 \text{ mg}}$$

3.3.2 Método para análise de resíduos de thiamethoxam em folhas de cafeeiros

O método de análise foi adaptado da Novartis Crop Protection (1998) e consistiu na extração dos resíduos totais de thiamethoxam com acetato de etila em presença de sulfato de sódio. A limpeza do extrato foi feita através de separação em coluna cromatográfica de sílica-gel, sendo a eluição procedida com mistura de hexano/acetato de etila, acetato de etila e acetona; finalmente a limpeza do extrato foi concluída por meio de cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando-se como fase móvel mistura de ciclohexano/acetato de etila. A determinação quantitativa foi realizada por técnica de cromatografia em fase gasosa, usando-se cromatógrafo Hewlett Packard, modelo HP 6890, equipado com detetor seletivo de massas (MSD).

A. Aparelhos/equipamentos

- cromatógrafo a gás, Hewlett Packard, modelo HP 6890, equipado com detector seletivo de massas e sistema automático de injeção;
- workstation, HP, modelo Kayak XA, software G-2170AA;
- coluna capilar HP-5, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura de filme;
- bomba Gilson, modelo 307;
- injetor Gilson 231 XL e coletor de frações Gilson 206, para cromatografia de permeação em gel;
- balança analítica, Mettler, modelo H10;
- destiladores de vidro (4) para solventes orgânicos (mantas de aquecimento, colunas Hempel e Vigreux);
- pipetador automático, Brand, modelo Handy - Step, 0,5 -50 mL;
- triturador/homogenizador Ultraturrax, Heidolph, modelo DIA-900, com ponteiros/coroas de 20 e 25 mm de diâmetro;
- mesa agitadora orbital, Marconi, modelo FVR C9S;
- centrífuga, Revan, modelo Ciclo CI;

- evaporador TurboVap, Zymark, modelo LV;
- agitador/homogenizador, modelo MS1-Minishaker ;
- ultra-som, Ultrasonic/Cleaner, Modelo USC - 1400;

B. Solventes/reagentes

- acetato de etila - AR, Mallinckrodt, 2440, destilado em destilador de vidro;
- sílica-gel, dessecante azul;
- sílica-gel – 60 mesh, Merck;
- Na_2SO_4 – anidro-granulado, Synth;
- hexano - PA Merck, destilado em destilador de vidro;
- acetona – LabSynth, destilada em destilador de vidro;
- óleo mineral – Nujol, Schering-Plough;
- ciclohexano - PA Merck, destilado em destilador de vidro;
- padrão analítico de thiamethoxam.

C. Vidrarias e outros materiais

- frascos de vidro com tampa rosqueável de 100 mL, Duran-Schott;
- seringas hipodérmicas plásticas, 10 mL, B-D;
- pipetas graduadas, 1, 2, 5 e 10 mL;
- pipeta volumétrica, 1 mL;
- EM-dispenser, Hirschmann 5-50 mL;
- beakers, 50, 100, 150 mL, Pyrex 1000;
- vidros transparentes, 15 mL com tampa rosqueável;
- vidros transparentes, 2 mL com tampa rosqueável para fracionamento em GPC;
- vidros transparentes, 2 mL com tampa rosqueável para uso no injetor automático do cromatógrafo;
- tubos de centrífuga graduados, 15 mL;
- suportes para tubos de ensaio;
- tubos de polipropileno, 50 mL;

- septos de borracha para fechamento dos vidros de 2 mL;
- filtros de membrana, Millipore, Millex FG, poro 0,22 μm ;
- pipetas de Pasteur;
- espátulas.

D. Preparação da solução padrão

Inicialmente foi preparada solução estoque de thiamethoxam em acetona. Para tanto, o padrão analítico do analito foi solubilizado no citado solvente, de modo a fornecer concentração exata de 1 mg.mL⁻¹ (solução estoque). As soluções padrão para estudos de fortificação e injeções no sistema cromatográfico GLC/MSD foram preparadas a partir da solução estoque com diluições realizadas, igualmente em acetona.

E. Fortificações

Para os estudos de fortificação/recuperação, as amostras (folhas de café) foram fortificadas, juntando-se 1 mL das soluções de concentrações apropriadas, obtidas por diluições sucessivas, a partir das soluções estoque, em sub-amostras de 10 g cada uma, de folhas trituradas/homogeneizadas, nunca anteriormente contaminadas.

F. Extração

F.01. Pesar 10g da amostra homogeneizada (folhas), colocar em frasco Duran-Schott e adicionar 10 g de Na₂SO₄.

F.02. Fortificar as amostras com 1 mL das soluções padrão previamente preparadas de modo a se obter as concentrações desejadas.

F.03. Adicionar 50 mL de acetato de etila e triturar em aparelho Ultraturrax por 2 minutos a 26.000 rpm.

F.04. Agitar por 30 minutos em mesa agitadora.

F.05. Centrifugar a 2000 rpm por 10 minutos para melhor separação do material em suspensão.

F.06. Tomar uma alíquota de 15 mL do sobrenadante e transferi-la para tubo de vidro de 15 mL.

F.07. Evaporar o extrato contido no tubo em evaporador TurboVap, em banho-maria a 35°C com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul, até secar.

G. Limpeza

G.01. Preparar coluna cromatográfica de sílica-gel, adicionando-se 2g do adsorvente a uma seringa hipodérmica de polietileno de 10 mL e 0,5g de Na_2SO_4 ao topo da coluna; condicionar a coluna com 10 mL de uma mistura de hexano/acetato de etila (3/7, v/v).

G.02. Dissolver os resíduos provenientes de F.07 com 3 x 5 mL da mistura de hexano/acetato de etila (3/7, v/v) e introduzir na coluna (passar previamente por agitador/homogenizador e ultra-som), descartando o eluato.

G.03. Eluir os resíduos de thiamethoxam da coluna com 3 x 5 mL de acetato de etila, descartando o eluato.

G.04. Eluir os resíduos com 2 x 5 mL de acetona, coletando os eluatos em tubo de vidro de 15 mL.

G.05. Adicionar 50 μL de óleo mineral – Nujol e evaporar o extrato, em evaporador TurboVap, em banho-maria a 35°C com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

G.06. Ressuspender os resíduos em 1,5 mL de ciclohexano/acetato de etila (1/1, v/v) (passar previamente por agitador/homogenizador e ultra-som),.

G.07. Filtrar através de filtro de membrana, Millipore, Millex FG, poro 0,22 μm ; coletar em frascos de vidro de 2 mL com tampa rosqueável, usando septo de teflon para vedação.

G.08. Levar ao injetor automático Gilson 231 XL, e proceder à limpeza por técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), usando-se como fase móvel uma mistura de ciclohexano/acetato de etila (1/1, v/v), com fluxo de 1 mL/min., desprezando-se os

eluatos durante os 28 minutos iniciais e coletando-se a fração em eluição nos 4 minutos subsequentes.

H. Determinação quantitativa

H.01. Evaporar os resíduos provenientes de G.08 em evaporador TurboVap, em banho-maria a 35°C com auxílio de ar movente, fornecido por compressor, previamente seco em filtro de sílica-gel dessecante azul.

H.02. Adicionar 0,5 mL de ciclohexano/acetato de etila (1/1, v/v) e passar por agitador/homogenizador e ultra-som.

H.03. Transferir para frascos de vidro próprios de uso no injetor automático do cromatógrafo HP, com auxílio de pipetas de Pasteur.

H.04. Injetar alíquotas no cromatógrafo, modo "pulsed splitless", com programação linear de temperaturas (rampas).

H.05. Condições de operação do cromatógrafo:

-Coluna:

Temperatura inicial: 100°C, mantém 1 minuto,

Rampa: 20°C/minuto até 280°C, mantém 4 minutos,

Vazão: 1 mL/min

Gás de arraste: hélio

-Injetor

Temperatura: 220°C

-Detector

Tipo: seletivo de massas (MSD)

Temperatura: 280°C

Tempos de retenção: thiamethoxam 9 minutos 45 segundos

Fragmento de confirmação (m/z): 247

Fragmento de quantificação (m/z): 212

I. Cálculo das porcentagens de recuperação e resíduos

$$\% \text{ recuperação} = \frac{\text{massa do analito em } \eta\text{g (calculada dos cromatogramas)}}{\text{massa teórica injetada do analito em } \eta\text{g}} \times 100$$

$$\text{resíduo} = \frac{\text{área do pico na amostra} \times \text{massa do padrão (}\eta\text{g)}}{\text{área do pico no padrão} \times 2 \text{ mg}}$$

3.4 Análise dos dados

3.4.1 Análise crítica dos dados de resíduos

Ao se analisar os dados de resíduos, três situações foram encontradas:

- A. os níveis de resíduos das três repetições $\geq$ LOQ;
- B. os níveis de resíduos das três repetições $<$ LOQ;
- C. os níveis de resíduos de uma ou duas repetições $<$ LOQ.

Nos dois primeiros casos, os resultados foram reportados tal como encontrados. Entretanto, no último, uma interpretação estatística baseada na relação sinal/ruído (S/R)* entre a fortificação no nível LOQ e sua testemunha correspondente foi utilizada.

$$S/R^* = \frac{\text{média das áreas ou alturas da fortificação no nível LOQ}}{\text{média das áreas ou alturas da testemunha}}$$

Para as repetições cujos níveis de resíduos resultaram < LOQ, foram calculadas as relações sinal/ruído $(S/R)^{**}$ correspondentes.

$$S/R^{**} = \frac{\text{média das áreas ou alturas da amostra}}{\text{média das áreas ou alturas da testemunha}}$$

Posteriormente, cada S/R^{**} calculada foi comparada com a S/R^* . Assim, quando a S/R^{**} foi até 30% inferior à S/R^* , foi considerado o valor do LOQ, para essa amostra. Caso contrário, o valor foi descartado. O critério de 30% da relação S/R é recomendado pela INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE, 2004.

3.4.2 Análise estatística

Os dados de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona e thiamethoxam, assim como os de infestação do bicho-mineiro foram submetidos à análise da variância, com delineamento experimental em parcelas sub-subdivididas, sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$). Os efeitos dos fatores e de suas interações, quando não significativos, foram eliminados da análise da variância. Nas parcelas foram aplicados os diferentes inseticidas; as sub-parcelas foram constituídas pelos três terços das plantas (inferior, médio e superior) e as sub-sub parcelas pelos períodos de amostragem (dias após a aplicação). Períodos de amostragem foram estudados através da análise de regressão polinomial, onde somente os coeficientes significativos (teste "t" - $P \leq 0,05$) foram considerados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Limites de quantificação e porcentagens de recuperação do método de análise de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona, em folhas de cafeeiros

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação/recuperação de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona são apresentados nas Tabelas 1 a 3.

Os cromatogramas da fortificação do limite de quantificação ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), assim como de um padrão, são mostrados na Figura 5.

Tabela 1. Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de resíduos de aldicarb, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros

Níveis de fortificação (mg.kg^{-1})	Recuperação (%)[*]		
0,5	101	$\pm$	6
2	106	$\pm$	8
10	118	$\pm$	1

^{*} Média de três repetições

Tabela 2. Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de resíduos de aldicarb sulfóxido, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros

Níveis de fortificação (mg.kg⁻¹)	Recuperação (%)[*]		
0,5	101	$\pm$	4
2	88	$\pm$	9
10	88	$\pm$	6

^{*} Média de três repetições

Tabela 3. Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de resíduos de aldicarb sulfona, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros

Níveis de fortificação (mg.kg⁻¹)	Recuperação (%)[*]		
0,5	105	$\pm$	13
2	98	$\pm$	9
10	102	$\pm$	6

^{*} Média de três repetições

Nas condições experimentais, o método analítico mostrou-se satisfatório para as análises de resíduos de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona, com limite de quantificação de 0,5 mg.kg⁻¹ para folhas de cafeeiro. Abaixo deste valor, os materiais interferentes, eluídos nos cromatogramas, prejudicaram consideravelmente a resolução destes. Desse modo, o método para análise confirmou sua aplicabilidade e mostrou-se adequado para os três analitos, em amostras de folhas de cafeeiro.

Figura 5 - **A.** Cromatograma da fortificação de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} / 1 \mu\text{L} - 1 \text{ mg}$ em folha. **B.** Cromatograma do padrão de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, $1 \mu\text{L} - 10 \text{ ng}$

4.2 Limites de quantificação e porcentagens de recuperação do método de análise de resíduos de thiamethoxam, em folhas de cafeeiros

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação/recuperação de thiamethoxam são apresentados na Tabela 4. Os cromatogramas da fortificação do limite de quantificação ($0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), assim como de um padrão, são mostrados na Figura 6.

Tabela 4. Médias ($\pm$ DPM) das recuperações (%) de thiamethoxam, em amostras fortificadas de folhas de cafeeiros

Níveis de fortificação (mg.kg^{-1})	Recuperação (%)[*]		
0,02	88	$\pm$	12
0,20	82	$\pm$	9
1	79	$\pm$	5

^{*} Média de três repetições

Nas condições experimentais, o método analítico mostrou-se satisfatório para as análises de resíduos de thiamethoxam, com limite de quantificação de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ para folhas de cafeeiro. Abaixo deste valor, os materiais interferentes, eluídos nos cromatogramas, prejudicaram consideravelmente a resolução destes. Desse modo, o método para análise confirmou sua aplicabilidade e mostrou-se adequado para o analito, em amostras de folhas de cafeeiro.

Figura 6 - **A.** Cromatograma da fortificação de thiamethoxam, $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} / 2 \text{ } \mu\text{L}$ - 2 mg em folha. **B.** Cromatograma do padrão de thiamethoxam, $2 \text{ } \mu\text{L}$ - $0,2 \text{ ng}$

4.3 Experimento I

4.3.1 Resíduos de aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em folhas de cafeeiros

Resíduos de aldicarb foram inferiores ao limite de quantificação de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, para todas as amostras; enquanto que resíduos dos metabólitos sulfóxido e sulfona não foram encontrados nas amostras testemunhas analisadas, para nenhuma data de avaliação.

Os resultados obtidos para aldicarb sulfóxido e sulfona, nos diferentes intervalos de tempo e alturas das plantas de café, são apresentados nas Tabelas 5 a 8. Cromatogramas relativos às análises são mostrados nas Figuras 7 a 13.

Tabela 5. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 2,25 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})		
	Inferior	Terço da planta Médio	Superior
30	2,32 $\pm$ 0,09 aA	2,95 $\pm$ 0,17 aA	2,51 $\pm$ 0,76 aA
60	1,49 $\pm$ 0,14 aA	1,43 $\pm$ 0,25 aA	1,07 $\pm$ 0,16 aA
90	1,20 $\pm$ 0,54 aA	1,14 $\pm$ 0,36 aA	0,62 $\pm$ 0,00 aA
120	0,63 $\pm$ 0,07 aA	0,83 $\pm$ 0,19 aA	0,52 $\pm$ 0,02 aA
150	-	-	-
180	-	-	-
210	-	-	-
240	-	-	-

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Tabela 6. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 4,50 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
30	4,96	$\pm 1,74$ aB	7,73	$\pm 0,47$ aA	5,32	$\pm 1,98$ aB
60	3,04	$\pm 0,37$ abA	1,88	$\pm 0,12$ bA	1,40	$\pm 0,42$ bA
90	1,35	$\pm 0,64$ bA	1,22	$\pm 0,14$ bA	1,35	$\pm 0,23$ bA
120	0,95	$\pm 0,26$ bA	0,75	$\pm 0,25$ bA	0,60	$\pm 0,10$ bA
150	-		-		-	
180	-		-		-	
210	-		-		-	
240	-		-		-	

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< 0,5 mg.kg^{-1} .

Resíduos de aldicarb sulfóxido foram encontrados até 120 DAA, nas três alturas das plantas de café, para os dois tratamentos avaliados (Tabelas 5 e 6). Entretanto, resíduos de aldicarb sulfona foram observados, nos três terços, até 120 DAA, apenas para Temik 2,25 g i.a./cova. Já para Temik 4,50 g i.a./cova, resíduos de sulfona foram encontrados até 180 DAA, nos terços inferior e médio e até 150 DAA, no terço superior (Tabelas 7 e 8). Desta forma, a ocorrência dos metabólitos nas folhas correspondentes aos terços inferior, médio e superior das plantas de café, indica a translocação do inseticida, desde as raízes até a parte aérea.

Por outro lado, ao se compararem os níveis de resíduos nas diferentes alturas, numa mesma data de avaliação, não foram observados níveis significativamente diferentes dos metabólitos, para o tratamento Temik 2,25 g i.a./cova (Tabelas 5 e 7). Já para o tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, os níveis de sulfóxido e sulfona foram

estatisticamente superiores no terço médio dos cafeeiros, 30 DAA (Tabelas 6 e 8). Desta forma, a distribuição dos metabólitos nas três alturas das plantas de café resultou bastante uniforme.

Tabela 7. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 2,25 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})		
	Inferior	Terço da planta Médio	Superior
30	1,68 $\pm$ 0,18 aA	1,60 $\pm$ 0,26 aA	1,76 $\pm$ 0,56 aA
60	0,80 $\pm$ 0,14 aA	1,28 $\pm$ 0,28 aA	1,13 $\pm$ 0,16 aA
90	0,84 $\pm$ 0,29 aA	1,12 $\pm$ 0,46 aA	0,58 $\pm$ 0,04 aA
120	0,72 $\pm$ 0,18 aA	0,53 $\pm$ 0,03 aA	0,64 $\pm$ 0,12 aA
150	-	-	-
180	-	-	-
210	-	-	-
240	-	-	-

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< 0,5 mg.kg^{-1} .

Quando os resíduos foram analisados ao longo do tempo, níveis máximos de aldicarb sulfóxido e sulfona foram detectados 30 DAA, para as duas dosagens testadas, porém, diferenças significativas foram observadas apenas no tratamento Temik 4,50 g i.a./cova (Tabelas 5, 6, 7 e 8). Assim, aos 30 DAA, os níveis de sulfóxido e sulfona foram significativamente superiores, no terço médio, quando comparados com as datas posteriores. No terço inferior, os níveis de resíduos dos metabólitos não diferiram significativamente entre si, aos 30 e 60 DAA. Já para o terço superior, o nível de sulfóxido 30 DAA foi significativamente superior aos restantes; entretanto o nível de

sulfona, na mesma data, não diferiu daqueles encontrados 60 e 90 DAA (Tabelas 6 e 8). Desta forma, verificou-se uma redução gradual nos níveis de resíduos, a partir dos 30 DAA. De acordo com Rigitano et al. (1993), a acumulação do inseticida aldicarb nas folhas dos cafeeiros ocorre rapidamente, alcançando níveis máximos após 35 dias decorridos da aplicação. Resultados similares foram relatados por Albelda et al. (1995), para folhas de laranjeira. Esses autores, também encontraram concentrações de sulfóxido e sulfona superiores às das do aldicarb, na análise efetuada 20 dias após a aplicação, indicando a rápida transformação da molécula original em seus produtos de oxidação.

Tabela 8. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 4,50 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})		
	Inferior	Terço da planta Médio	Superior
30	4,17 $\pm$ 1,18 aB	6,08 $\pm$ 0,71 aA	3,64 $\pm$ 0,93 aB
60	2,58 $\pm$ 0,44 abA	2,37 $\pm$ 0,30 bA	2,15 $\pm$ 0,10 abA
90	1,55 $\pm$ 0,16 bA	2,72 $\pm$ 0,78 bA	1,97 $\pm$ 0,48 abA
120	1,18 $\pm$ 0,17 bA	1,27 $\pm$ 0,32 bA	1,24 $\pm$ 0,13 bA
150	1,18 $\pm$ 0,42 bA	1,29 $\pm$ 0,13 bA	1,31 $\pm$ 0,29 bA
180	0,75 $\pm$ 0,25 bA	1,23 $\pm$ 0,62 bA	-
210	-	-	-
240	-	-	-

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< 0,5 mg.kg^{-1} .

Foi também constatado que os níveis de resíduos foram, de um modo geral, maiores no tratamento que recebeu 4,50 g i.a./cova, sendo estes valores, em algumas datas, superiores ao dobro do tratamento com 2,25 g i.a./cova, e, em outros, menores do que o dobro. Batista et al. (1986) obtiveram resultados semelhantes quando aldicarb foi aplicado nas dosagens de 20 e 40 g i.a./planta de laranja.

A análise de regressão polinomial entre resíduos dos metabólitos e períodos de amostragem, acusou efeito quadrático significativo para as médias de sulfóxido ($y=7,58 - 3,91x + 0,55x^2$; $R^2= 98,23$) e de sulfona ($y= 4,68 - 1,82x + 0,23x^2$; $R^2= 96,06$).

Figura 7 - Cromatograma de amostra testemunha de aldicarb e de seus metabólitos sulfóxido e sulfona, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros, 30 DAA, Garça-SP

Figura 8 - Cromatograma de amostra do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP

Figura 9 - Cromatograma de amostra do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 1 µL – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP

Figura 10 - Cromatograma de amostra do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 1 µL – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP

Figura 11 - Cromatograma de amostra do tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, 1 µL – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP

Figura 12 - Cromatograma de amostra do tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, 1 µL – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP.

Figura 13 - Cromatograma de amostra do tratamento Temik 4,50 g i.a./cova, 1 μ L – 1 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP

4.3.2 Resíduos de thiamethoxam em folhas de cafeeiros

Resíduos de thiamethoxam não foram encontrados nas amostras testemunhas analisadas, para nenhuma data de avaliação. Os resultados obtidos nos diferentes intervalos de tempo e alturas das plantas de café, são apresentados nas Tabelas 9 e 10. Cromatogramas relativos às análises são mostrados nas Figuras 14 a 20.

Tabela 9. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,15 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior	Terço da planta Médio		Superior		
30	0,17 $\pm$ 0,06 aA	0,09 $\pm$ 0,02 aB		0,08 $\pm$ 0,02 abB		
60	0,06 $\pm$ 0,02 bA	0,05 $\pm$ 0,00 aA		0,05 $\pm$ 0,01 bA		
90	0,03 $\pm$ 0,01 bA	0,03 $\pm$ 0,00 aA		0,02 $\pm$ 0,00 bA		
120	0,06 $\pm$ 0,02 bA	0,05 $\pm$ 0,02 aA		0,05 $\pm$ 0,00 bA		
150	0,05 $\pm$ 0,02 bB	0,08 $\pm$ 0,04 aB		0,17 $\pm$ 0,01 aA		
180	0,06 $\pm$ 0,00 bA	0,06 $\pm$ 0,01 aA		0,05 $\pm$ 0,01 bA		
210	0,03 $\pm$ 0,01 bA	0,03 $\pm$ 0,00 aA		0,02 $\pm$ 0,00 bA		
240	0,02 $\pm$ 0,00 bA	0,02 $\pm$ 0,00 aA		0,02 $\pm$ 0,00 bA		

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Resíduos de thiamethoxam foram encontrados até 240 DAA, nas três alturas das plantas de café, para as duas dosagens avaliadas, sendo, de um modo geral, os maiores níveis correspondentes ao tratamento que recebeu 0,30 g i.a./cova (Tabelas 9 e 10). Assim sendo, a ocorrência do inseticida nas folhas correspondentes aos terços inferior, médio e superior das plantas de café, indica a translocação, desde as raízes até a parte aérea.

Quando os níveis de resíduos foram comparados nas diferentes alturas dos cafeeiros, numa mesma data de avaliação, verificou-se uma concentração significativamente maior, nos terços inferior e superior do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 30 e 150 DAA, respectivamente (Tabela 9). No tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, diferenças significativas foram encontradas 150 DAA, quando o terço superior apresentou um maior nível do inseticida, porém, sem diferir do médio. Assim sendo, a distribuição do thiamethoxam nas três alturas das plantas de café foi considerada bastante uniforme durante todo o período de avaliação.

Tabela 10. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,30 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, janeiro-agosto/2002

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior	Terço da planta Médio		Superior		
30	0,12 $\pm$ 0,02 aA	0,16 $\pm$ 0,03 abA		0,11 $\pm$ 0,05 bA		
60	0,08 $\pm$ 0,02 aA	0,07 $\pm$ 0,01 cA		0,12 $\pm$ 0,03 bA		
90	0,05 $\pm$ 0,01 aA	0,05 $\pm$ 0,01 cA		0,05 $\pm$ 0,01 bA		
120	0,07 $\pm$ 0,01 aA	0,08 $\pm$ 0,02 bcA		0,11 $\pm$ 0,03 bA		
150	0,11 $\pm$ 0,02 aB	0,18 $\pm$ 0,06 aAB		0,23 $\pm$ 0,11 aA		
180	0,12 $\pm$ 0,02 aA	0,10 $\pm$ 0,02 abcA		0,10 $\pm$ 0,03 bA		
210	0,07 $\pm$ 0,03 aA	0,07 $\pm$ 0,01 cA		0,10 $\pm$ 0,05 bA		
240	0,04 $\pm$ 0,00 aA	0,04 $\pm$ 0,01 cA		0,07 $\pm$ 0,03 bA		

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Quando os resíduos foram avaliados ao longo do tempo, níveis máximos de thiamethoxam foram obtidos 30 DAA, para os terços inferior e médio da menor dosagem testada, embora diferenças significativas fossem observadas apenas para o primeiro, quando comparado com avaliações posteriores. Para o terço superior, o maior nível do inseticida foi encontrado 150 DAA, porém sem diferir estatisticamente daquele correspondente aos 30 DAA (Tabela 9).

Para a dosagem de 0,30 g i.a./cova, não foram observadas diferenças significativas entre os níveis de resíduos do terço inferior. Para o terço médio, os maiores níveis corresponderam aos 150 DAA, porém sem diferir estatisticamente daqueles encontrados aos 30 e 180 DAA. Para o terço superior, o maior nível de resíduos de thiamethoxam foi observado 150 DAA, de forma similar ao constatado para a dosagem de 0,15 g i.a./cova (Tabelas 9 e 10).

De acordo com Souza et al. (2002), que estudaram a translocação de thiamethoxam 10 GR em folhas de cafeeiros, quando aplicado na dosagem de 0,14 g i.a./planta, os resíduos foram de 0,04 mg.kg⁻¹, em média, e tornaram-se não detectáveis aos 153 DAA. Por outro lado, Souza et al. (2004) encontraram altos níveis de thiamethoxam, quando aplicado na formulação WG, até 180 dias após a última aplicação, quando o inseticida foi utilizado em novembro, em mistura com cyproconazole e complementado em fevereiro, em drench e filete contínuo sob os cafeeiros.

A análise de regressão polinomial entre resíduos de thiamethoxam e períodos de amostragem, acusou efeito cúbico significativo para a média das duas dosagens testadas ($y=0,21 - 0,13x + 0,03x^2 - 0,003x^3$; $R^2=60,57$).

Figura 14 - Cromatograma de amostra testemunha de thiamethoxam, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros, 30 DAA, Garça-SP

Figura 15 - Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP

Figura 16 - Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP

Figura 17 - Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,15 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP

Figura 18 - Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço inferior), 30 DAA, Garça-SP

Figura 19 - Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço médio), 30 DAA, Garça-SP

Figura 20 - Cromatograma de amostra do tratamento Actara 0,30 g i.a./cova, 2 μ L – 2 mg, em folhas de cafeeiros (terço superior), 30 DAA, Garça-SP

4.3.3 Infestação de bicho-mineiro

A porcentagem de folhas minadas antes da aplicação dos inseticidas, não apresentou diferenças significativas entre os cinco tratamentos, sendo portanto, a infestação inicial do bicho-mineiro considerada uniforme. Diferenças significativas na porcentagem de folhas minadas foram observadas entre os 90 e 240 DAA. Assim, 90 DAA, a infestação no tratamento Temik 4,50 g i.a./cova foi significativamente inferior à da testemunha, porém sem diferir do restante. Todos os tratamentos diferiram significativamente da testemunha, 120 DAA. Resultado similar foi constatado 150 e 180 DAA, com exceção do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, cuja infestação foi estatisticamente igual à da testemunha. Todos os tratamentos e apenas aqueles que receberam aplicação de Actara, diferiram significativamente da testemunha, 210 e 240 DAA, respectivamente (Figura 21).

Figura 21 - Porcentagem média de folhas minadas. Experimento I. Garça-SP, no período de dezembro de 2001 a agosto de 2002. Barras seguidas de mesma letra, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

O Temik 4,50 g i.a./cova e as duas dosagens de Actara, mantiveram a infestação do bicho-mineiro inferior àquela correspondente à testemunha, nas avaliações realizadas entre os 90 e 210 DAA e os 120 e 240 DAA, respectivamente. Já a aplicação de Temik 2,25 g i.a./cova, mostrou-se menos eficiente do que os outros tratamentos avaliados, no controle da praga. Reis & Souza (1989) constataram um período de controle de cinco meses, quando o Temik foi utilizado na época de chuvas, na dosagem de 1,50 g i.a./cova, na região de Patrocínio-MG. Por outro lado, Nishimura et al. (2002) compararam a eficiência do thiamethoxam com a do aldicarb, ambos aplicados no mês de novembro e com dosagens fracionadas do primeiro, em novembro e fevereiro, por um período de sete meses. Os autores observaram que a eficiência do aldicarb declinou depois de quatro meses da aplicação, enquanto a do thiamethoxam fracionado aumentou.

A análise de regressão polinomial entre infestação do bicho-mineiro e períodos de amostragem, acusou efeito cúbico significativo para os tratamentos testemunha ($y = 13,95 - 7,77x + 2,22x^2 - 0,15x^3$; $R^2 = 71,97$) e Temik 2,25 g i.a./cova ($y = 16,53 -$

$10,22x + 2,15x^2 - 0,12x^3$; $R^2 = 79,52$) e, efeito quadrático para Temik 4,50 g i.a./cova ($y = 8,97 - 3,31x + 0,36x^2$; $R^2 = 81,89$), Actara 0,15 g i.a./cova ($y = 8,73 - 2,15x + 0,18x^2$; $R^2 = 65,79$) e Actara 0,30 g i.a./cova ($y = 10,37 - 3,22x + 0,29x^2$; $R^2 = 59,72$).

Os resultados obtidos para a infestação da praga, nos diferentes intervalos de tempo e alturas das plantas de café, são apresentados nas Tabelas 11 a 16, para cada tratamento.

Tabela 11. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 2,25 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	7,82 $\pm$ 2,66	abA	6,44 $\pm$ 0,92	aA	9,50 $\pm$ 0,47	abcA
30	4,36 $\pm$ 0,80	abA	3,93 $\pm$ 1,88	aA	5,68 $\pm$ 2,87	cdA
60	1,56 $\pm$ 0,56	bA	1,08 $\pm$ 0,56	aA	0,55 $\pm$ 0,38	dA
90	3,80 $\pm$ 1,19	abA	1,13 $\pm$ 0,70	aA	4,21 $\pm$ 2,22	cdA
120	1,31 $\pm$ 1,02	bA	4,01 $\pm$ 1,10	aA	2,00 $\pm$ 0,82	cdA
150	9,26 $\pm$ 4,98	abA	6,32 $\pm$ 2,97	aA	8,16 $\pm$ 3,55	bcdA
180	4,17 $\pm$ 0,71	abA	4,16 $\pm$ 0,95	aA	8,95 $\pm$ 1,77	abcdA
210	11,42 $\pm$ 6,52	aAB	7,61 $\pm$ 2,58	aB	17,24 $\pm$ 9,48	aA
240	5,08 $\pm$ 2,07	abB	6,02 $\pm$ 0,76	aB	15,31 $\pm$ 3,46	abA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Quando as três alturas dos cafeeiros foram comparadas, verificou-se uma infestação do bicho-mineiro geralmente maior nos ponteiros, entretanto, diferenças significativas entre elas, somente foram constatadas aos 210 e 240 DAA, nos tratamentos Temik 2,25 e 4,50 g i.a./cova (Tabelas 11 e 12). Para os tratamentos Actara 0,15 e 0,30 g i.a./cova, não foram observadas diferenças significativas na infestação, entre os terços das plantas de café (Tabelas 13 e 14). No entanto, na testemunha, a infestação resultou significativamente maior no terço superior, 90 DAA,

quando comparada com o terço médio; e com os terços restantes, 180 e 210 DAA (Tabela 15). De acordo com Villacorta (1980) e Bearzoti & Aquino (1994), o maior número de folhas minadas se encontra no topo das plantas de café, principalmente em épocas de grande infestação. Já Reis & Souza (1998), observaram que cafeeiros que sofrem um ataque intenso do bicho-mineiro apresentam os ponteiros desfolhados, devido à própria distribuição do inseto.

Tabela 12. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 4,50 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002

Dias	Folhas minadas (%)		
	Inferior	Terço da planta Médio	Superior
0	7,20 $\pm$ 1,39 aA	5,54 $\pm$ 0,89 aA	8,31 $\pm$ 0,27 abA
30	3,15 $\pm$ 0,92 aA	2,44 $\pm$ 0,98 aA	3,90 $\pm$ 1,09 bA
60	0,51 $\pm$ 0,26 aA	0,99 $\pm$ 0,75 aA	1,60 $\pm$ 1,05 bA
90	1,65 $\pm$ 0,81 aA	2,36 $\pm$ 0,34 aA	1,01 $\pm$ 0,28 bA
120	2,53 $\pm$ 0,91 aA	2,02 $\pm$ 0,12 aA	0,88 $\pm$ 0,60 bA
150	5,31 $\pm$ 3,23 aA	0,65 $\pm$ 0,65 aA	2,89 $\pm$ 1,27 bA
180	1,77 $\pm$ 0,49 aA	2,03 $\pm$ 1,42 aA	3,67 $\pm$ 0,15 bA
210	4,47 $\pm$ 1,96 aB	3,13 $\pm$ 1,35 aB	15,50 $\pm$ 3,95 aA
240	3,35 $\pm$ 0,38 aB	5,47 $\pm$ 0,46 aB	13,27 $\pm$ 5,76 aA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Quando a infestação apresentada por cada tratamento foi analisada em cada altura, ao longo do tempo, não se observaram diferenças significativas daquelas correspondentes às da pré-contagem respectivas, exceto para o terço superior do tratamento Temik 2,25 g i.a./cova, 60 DAA e para o terço inferior de Actara 0,30 g i.a./cova, 120 e 150 DAA (Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15).

Tabela 13. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,15 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002

Dias	Folhas minadas (%)		
	Inferior	Terço da planta Médio	Superior
0	6,67 $\pm$ 0,78 aA	5,66 $\pm$ 1,60 aA	9,14 $\pm$ 1,28 aA
30	5,81 $\pm$ 0,49 aA	4,24 $\pm$ 1,32 aA	6,53 $\pm$ 1,55 aA
60	1,91 $\pm$ 1,09 aA	0,79 $\pm$ 0,15 aA	3,31 $\pm$ 1,67 aA
90	2,46 $\pm$ 0,70 aA	1,61 $\pm$ 0,79 aA	5,64 $\pm$ 1,09 aA
120	3,10 $\pm$ 0,61 aA	3,23 $\pm$ 1,29 aA	4,79 $\pm$ 2,78 aA
150	4,21 $\pm$ 0,83 aA	2,03 $\pm$ 0,96 aA	3,42 $\pm$ 0,69 aA
180	0,97 $\pm$ 0,51 aA	0,97 $\pm$ 0,38 aA	1,24 $\pm$ 0,77 aA
210	1,38 $\pm$ 0,35 aA	2,70 $\pm$ 1,60 aA	7,13 $\pm$ 2,97 aA
240	1,99 $\pm$ 1,04 aA	3,42 $\pm$ 0,96 aA	6,40 $\pm$ 1,39 aA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

O baixo nível populacional do bicho-mineiro observado durante a execução do experimento, não favoreceu a comparação da infestação com os níveis de resíduos encontrados nas diferentes alturas das plantas de café nem da infestação na pré-contagem com as restantes datas de avaliação. No entanto, por meio da comparação da infestação nos tratamentos, com a testemunha, constatou-se controle da praga entre 90 e 210 DAA, para Temik 4,50 g i.a./cova, sendo encontrados neste tratamento, sulfóxido até 120 DAA, nos três terços, e a sulfona até 180 DAA, nos terços inferior e médio e até 150 DAA, nos ponteiros das plantas de café. Para Temik, aplicado na dosagem de 2,25 g i.a./cova, o sulfóxido e a sulfona foram encontrados até os 120 DAA, porém o controle do bicho-mineiro foi menos eficiente quando comparado com a dosagem dobrada. No entanto, os metabólitos teriam contribuído para o controle da praga, nesses tratamentos.

Tabela 14. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,30 g i.a./cova. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	9,60	$\pm$ 0,59 aA	5,17	$\pm$ 1,38 aA	8,97	$\pm$ 1,31 aA
30	5,01	$\pm$ 1,00 abA	4,02	$\pm$ 1,09 aA	5,89	$\pm$ 1,88 aA
60	1,42	$\pm$ 1,14 abA	1,94	$\pm$ 0,67 aA	2,38	$\pm$ 0,61 aA
90	4,13	$\pm$ 1,69 abA	3,05	$\pm$ 0,68 aA	3,69	$\pm$ 1,84 aA
120	0,71	$\pm$ 0,43 bA	1,48	$\pm$ 0,47 aA	2,02	$\pm$ 0,51 aA
150	0,81	$\pm$ 0,47 bA	0,20	$\pm$ 0,20 aA	0,98	$\pm$ 0,52 aA
180	1,10	$\pm$ 1,10 abA	0,45	$\pm$ 0,23 aA	1,17	$\pm$ 0,82 aA
210	5,52	$\pm$ 1,73 abA	5,47	$\pm$ 4,41 aA	9,03	$\pm$ 7,43 aA
240	1,49	$\pm$ 0,78 abA	3,55	$\pm$ 1,69 aA	4,55	$\pm$ 3,33 aA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

A ocorrência de thiamethoxam nos três terços dos cafeeiros, até o final do experimento, também teria contribuído para o controle do bicho-mineiro entre 120 e 240 DAA, nas duas dosagens avaliadas. Porém, outros fatores não avaliados neste trabalho, poderiam também ter atuado sobre o bicho-mineiro, segundo pode ser observado no comportamento da testemunha na Figura 21.

Tabela 15. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Testemunha. Experimento I. Garça-SP, dezembro/2001-agosto/2002

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	8,90 $\pm$ 3,45	abA	8,78 $\pm$ 1,52	abA	6,90 $\pm$ 0,94	cdA
30	8,22 $\pm$ 1,82	abA	6,50 $\pm$ 2,52	abA	6,38 $\pm$ 1,20	dA
60	4,62 $\pm$ 0,64	bA	1,45 $\pm$ 0,21	bA	5,35 $\pm$ 0,59	dA
90	12,19 $\pm$ 1,71	abAB	5,68 $\pm$ 1,07	abB	12,46 $\pm$ 2,02	bcdA
120	16,64 $\pm$ 2,15	aA	12,99 $\pm$ 1,29	aA	12,10 $\pm$ 3,75	bcdA
150	12,19 $\pm$ 4,44	abA	10,80 $\pm$ 3,14	aA	15,05 $\pm$ 5,59	bcA
180	9,93 $\pm$ 2,80	abB	8,62 $\pm$ 3,21	abB	19,36 $\pm$ 6,70	bA
210	14,98 $\pm$ 2,67	aB	9,46 $\pm$ 0,99	abB	33,75 $\pm$ 7,57	aA
240	10,74 $\pm$ 2,93	abA	10,18 $\pm$ 4,33	aA	12,84 $\pm$ 3,34	bcdA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Fatores abióticos como temperatura, chuvas e umidade relativa e bióticos tais como predadores, parasitóides e entomopatógenos contribuem para o controle da praga. Reis & Souza (1986) verificaram que as condições climáticas que influenciam negativamente a população do bicho-mineiro são as chuvas e a umidade relativa, ao contrário da temperatura, cuja influência é positiva. As chuvas provocariam mortalidade de lagartas, pois lesões confluentes seriam rompidas quando estas saem para empupar (Villacorta, 1980). Desta forma, as abundantes chuvas ocorridas durante a execução do Experimento I (Figura 3), poderiam ter contribuído diretamente para o controle do bicho-mineiro, além de ter propiciado a absorção e translocação dos inseticidas testados para a parte aérea das plantas de café, mantendo baixo o nível populacional ao longo desse período. Por outro lado, dentre os fatores bióticos que colaboram para o controle do bicho-mineiro, podem ser mencionados os predadores, parasitóides e patógenos (Souza et al., 1998), destacando-se os primeiros como os mais importantes (Gravena, 1983; Tozatti & Gravena, 1988).

4.4 Experimento II

4.4.1 Resíduos de aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona em folhas de cafeeiros

Resíduos de aldicarb foram inferiores ao limite de quantificação de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, para todas as amostras; enquanto que resíduos dos metabólitos sulfóxido e sulfona não foram encontrados nas amostras testemunhas analisadas, para nenhuma data de avaliação.

Os resultados obtidos para aldicarb sulfóxido e sulfona, nos diferentes intervalos de tempo e alturas das plantas de café, são apresentados nas Tabelas 16 a 19.

Tabela 16. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 3 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
30	6,26	$\pm 1,26$ aA	5,17	$\pm 2,17$ aA	4,70	$\pm 2,16$ aA
60	2,84	$\pm 0,95$ bA	2,50	$\pm 0,45$ abA	2,39	$\pm 0,15$ abA
90	1,13	$\pm 0,10$ bA	0,73	$\pm 0,16$ bA	0,73	$\pm 0,10$ bA
120	-		0,79	$\pm 0,29$ bA	0,55	$\pm 0,05$ bA
150	-		0,51	$\pm 0,00$ b	-	
180	-		-		-	
210	-		-		-	
240	-		-		-	

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Tabela 17. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfóxido (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 6 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
30	8,28 $\pm$ 0,47	aAB	10,28 $\pm$ 1,49	aA	6,04 $\pm$ 1,82	aB
60	4,88 $\pm$ 1,09	bA	7,46 $\pm$ 0,64	aA	7,63 $\pm$ 0,66	aA
90	1,86 $\pm$ 0,12	bcA	1,45 $\pm$ 0,47	bA	1,22 $\pm$ 0,53	bA
120	0,98 $\pm$ 0,21	cA	1,40 $\pm$ 0,52	bA	1,59 $\pm$ 0,35	bA
150	0,52 $\pm$ 0,02	cA	0,55 $\pm$ 0,03	bA	-	
180	-		-		-	
210	-		-		-	
240	-		-		-	

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< 0,5 mg.kg^{-1} .

Resíduos de aldicarb sulfóxido foram encontrados até 120 e 150 DAA, nos terços superior e médio, respectivamente, para os dois tratamentos avaliados. Já no terço inferior, o metabólito foi observado até 90 e 150 DAA, para Temik 3 e 6 g i.a./cova, respectivamente (Tabelas 16 e 17). Os resultados obtidos para aldicarb sulfona foram similares àqueles correspondentes ao Experimento I, para as duas dosagens de Temik testadas. Assim, os resíduos do metabólito foram observados, nos três terços, até 120 DAA, para Temik 3 g i.a./cova e até 180 DAA, nos terços inferior e médio e até 150 DAA, no terço superior, para Temik 6 g i.a./cova (Tabelas 18 e 19). Desta forma, a ocorrência dos metabólitos nas folhas correspondentes aos terços inferior, médio e superior das plantas de café, indica a translocação do inseticida, desde as raízes até a parte aérea, da mesma forma ao constatado no Experimento I.

Tabela 18. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 3 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior	Terço da planta Médio		Superior		
30	0,93 $\pm$ 0,00 bA	1,03 $\pm$ 0,43 aA		1,15 $\pm$ 0,33 aA		
60	4,59 $\pm$ 1,57 aA	4,24 $\pm$ 0,52 aA		3,55 $\pm$ 0,19 aA		
90	2,44 $\pm$ 0,37 abA	2,10 $\pm$ 0,60 aA		1,45 $\pm$ 0,23 aA		
120	1,42 $\pm$ 0,70 abA	1,53 $\pm$ 0,77 aA		0,58 $\pm$ 0,03 aA		
150	-	-		-		
180	-	-		-		
210	-	-		-		
240	-	-		-		

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-) < 0,5 mg.kg^{-1} .

Por outro lado, a distribuição dos metabólitos nas três alturas das plantas de café resultou bastante uniforme. Já, quando os resíduos foram comparados ao longo do tempo, foi observado um nível de sulfóxido significativamente superior, 30 DAA, para o terço inferior dos dois tratamentos; enquanto que nos terços restantes, esse nível não diferiu daquele correspondente aos 60 DAA (Tabelas 16 e 17). Já para a sulfona, não foram observadas diferenças significativas nos terços médio e superior da menor dosagem testada; no entanto, o nível encontrado 60 DAA foi maior que o dos 30 DAA, para o terço inferior, sem diferir dos 90 e 120 DDA. Para Temik 6 g i.a./cova, os níveis de sulfona foram significativamente superiores 60 DAA, para as três alturas, porém, no terço inferior esse valor não diferiu dos 90 DAA (Tabelas 18 e 19). Desta forma, em geral, verificou-se uma redução gradual nos níveis de sulfóxido, a partir dos 30 DAA e de sulfona, a partir dos 60 DAA. De acordo com Lentza-Rizos & Tsioumplekou (2001),

nas plantas, o aldicarb é rapidamente metabolizado a sulfóxido, sendo este mais lentamente transformado em sulfona.

Tabela 19. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de aldicarb sulfona (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Temik 6 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
30	1,22 $\pm$ 0,39	bcA	2,17 $\pm$ 0,41	bcA	2,76 $\pm$ 0,97	bA
60	6,85 $\pm$ 1,29	aB	11,39 $\pm$ 1,12	aA	13,10 $\pm$ 1,52	aA
90	4,68 $\pm$ 0,49	abA	4,19 $\pm$ 1,21	bA	3,96 $\pm$ 1,55	bA
120	1,94 $\pm$ 0,31	bcA	2,57 $\pm$ 0,90	bcA	2,76 $\pm$ 0,62	bA
150	0,59 $\pm$ 0,07	cA	0,58 $\pm$ 0,08	cA	0,54 $\pm$ 0,04	bA
180	1,03 $\pm$ 0,19	cA	0,82 $\pm$ 0,19	bcA	-	
210	-		-		-	
240	-		-		-	

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

(-)< 0,5 mg.kg^{-1} .

Verificou-se também que, os níveis de resíduos foram maiores no tratamento que recebeu 6 g i.a./cova, sendo estes valores, em algumas datas, superiores ao dobro do tratamento com 3 g i.a./cova, e, em outros, menores do que o dobro, similar ao encontrado no Experimento I.

A análise de regressão polinomial entre resíduos dos metabólitos e períodos de amostragem, acusou efeito quadrático significativo para as médias de sulfóxido ($y = 10,99 - 4,46x + 0,47x^2$; $R^2 = 96,78$) e cúbico para as de sulfona ($y = -13,12 + 22,49x - 7,25x^2 + 0,65x^3$; $R^2 = 80,05$).

4.4.2 Resíduos de thiamethoxam em folhas de cafeeiros

Resíduos de thiamethoxam não foram encontrados nas amostras testemunhas analisadas, para nenhuma data de avaliação. Os resultados obtidos nos diferentes intervalos de tempo e alturas das plantas de café, são apresentados nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,20 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
30	0,09 $\pm$ 0,01	aA	0,16 $\pm$ 0,03	aA	0,17 $\pm$ 0,02	aA
60	0,13 $\pm$ 0,02	aA	0,21 $\pm$ 0,01	aA	0,17 $\pm$ 0,02	aA
90	0,15 $\pm$ 0,01	aA	0,19 $\pm$ 0,04	aA	0,18 $\pm$ 0,03	aA
120	0,05 $\pm$ 0,01	aA	0,09 $\pm$ 0,01	aA	0,08 $\pm$ 0,00	aA
150	0,07 $\pm$ 0,02	aA	0,10 $\pm$ 0,02	aA	0,11 $\pm$ 0,01	aA
180	0,13 $\pm$ 0,02	aA	0,14 $\pm$ 0,03	aA	0,12 $\pm$ 0,01	aA
210	0,12 $\pm$ 0,01	aA	0,12 $\pm$ 0,04	aA	0,11 $\pm$ 0,02	aA
240	0,07 $\pm$ 0,01	aA	0,10 $\pm$ 0,01	aA	0,10 $\pm$ 0,01	aA

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Resíduos de thiamethoxam foram encontrados até 240 DAA, nas três alturas das plantas de café, para as duas dosagens testadas, sendo os maiores níveis correspondentes ao tratamento que recebeu 0,40 g i.a./cova (Tabelas 20 e 21). Desta maneira, a ocorrência do inseticida nas folhas correspondentes aos terços inferior, médio e superior das plantas de café, indica a translocação, desde as raízes até a parte aérea, da mesma forma que observado para o Experimento I.

Tabela 21. Médias ($\pm$ DPM) dos resíduos de thiamethoxam (mg.kg^{-1}) em folhas de cafeeiros, correspondentes ao tratamento Actara 0,40 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, janeiro-agosto/2003

Dias após aplicação	Resíduos (mg.kg^{-1})					
	Inferior	Terço da planta Médio		Superior		
30	0,33 $\pm$ 0,07 aB	0,44 $\pm$ 0,04 aAB		0,52 $\pm$ 0,09 aA		
60	0,32 $\pm$ 0,04 aA	0,42 $\pm$ 0,04 abA		0,38 $\pm$ 0,05 abA		
90	0,28 $\pm$ 0,04 abA	0,29 $\pm$ 0,02 bcA		0,25 $\pm$ 0,03 bcA		
120	0,14 $\pm$ 0,01 bA	0,18 $\pm$ 0,04 cA		0,15 $\pm$ 0,01 cA		
150	0,15 $\pm$ 0,03 bA	0,17 $\pm$ 0,02 cA		0,12 $\pm$ 0,02 cA		
180	0,26 $\pm$ 0,06 abA	0,25 $\pm$ 0,06 cA		0,26 $\pm$ 0,09 bcA		
210	0,22 $\pm$ 0,03 abB	0,23 $\pm$ 0,07 cAB		0,35 $\pm$ 0,07 bA		
240	0,17 $\pm$ 0,02 bA	0,20 $\pm$ 0,07 cA		0,25 $\pm$ 0,10 bcA		

Médias de três repetições.

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Quando os níveis de resíduos foram analisados nas diferentes alturas dos cafeeiros, numa mesma data de avaliação, constatou-se uma concentração significativamente maior, no terço superior do tratamento Actara 0,40 g i.a./cova, 30 e 210 DAA, quando comparado com o terço inferior (Tabela 21). No tratamento Actara 0,20 g i.a./cova, não foram encontradas diferenças significativas entre os níveis de resíduos nas três alturas (Tabela 20). Assim sendo, a distribuição do thiamethoxam nas três alturas das plantas de café foi bastante uniforme durante todo o período de avaliação, como constatado no Experimento I.

Quando os resíduos foram avaliados ao longo do tempo, níveis máximos de thiamethoxam foram obtidos aos 30 e 60 DAA, para o terço inferior, porém sem diferir significativamente de 90, 180 e 210 DAA, para a maior dosagem. Nos terços médio e superior, o maior nível do inseticida foi encontrado 30 DAA, sem se diferenciar dos 60

DAA. Para a menor dosagem, não se registraram diferenças significativas ao longo do experimento, nas três alturas estudadas (Tabelas 20 e 21).

A análise de regressão polinomial entre resíduos de thiamethoxam e períodos de amostragem, acusou efeito quadrático significativo para a média das duas dosagens testadas ($y = 0,37 - 0,07x + 0,006x^2$; $R^2 = 66,25$).

4.4.3 Infestação de bicho-mineiro

A porcentagem de folhas minadas antes da aplicação dos inseticidas, não apresentou diferenças significativas entre os cinco tratamentos, sendo portanto, a infestação inicial do bicho-mineiro considerada uniforme. Entre os 30 e 120 DAA, todos os tratamentos avaliados apresentaram uma infestação da praga estatisticamente inferior àquela correspondente à testemunha. O mesmo foi observado 150 DAA, com exceção para o tratamento Temik 3 g i.a./cova. Já a partir dos 180 DAA e até o final do experimento, apenas os tratamentos com Actara se diferenciaram significativamente da testemunha quanto à porcentagem de folhas minadas (Figura 22).

A análise de regressão polinomial entre infestação do bicho-mineiro e períodos de amostragem, acusou efeito cúbico significativo para os tratamentos testemunha ($y = 18,73 + 21,79x - 6,56x^2 + 0,47x^3$; $R^2 = 88,94$) Actara 0,40 g i.a./cova ($y = 44,40 - 18,01x + 2,40x^2 - 0,10x^3$; $R^2 = 97,77$) e, efeito quadrático para Actara 0,20 g i.a./cova ($y = 38,34 - 10,61x + 0,79x^2$; $R^2 = 96,12$), Temik 3 g i.a./cova ($y = 40,76 - 13,84x + 1,33x^2$; $R^2 = 93,85$), e Temik 6 g i.a./cova ($y = 40,81 - 15,96x + 1,58x^2$; $R^2 = 92,26$).

Figura 22 - Porcentagem média de folhas minadas. Experimento II. Garça-SP, no período de dezembro de 2002 a agosto de 2003. Barras seguidas de mesma letra, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$)

A infestação de bicho-mineiro foi significativamente inferior daquela correspondente à testemunha, entre os 30 e 120 e 30 e 150 DAA, para Temik 3 e 6 g i.a./cova, respectivamente. Entretanto, com Actara, nas duas dosagens testadas foi observado controle da praga desde a avaliação realizada 30 DAA, até o final do experimento. O controle mais rápido do bicho-mineiro, quando comparado com o Experimento I, poderia estar relacionado às maiores dosagens usadas neste Experimento, em comparação com o anterior. Por outro lado, as chuvas, ocorridas em menor quantidade que no decorrer do Experimento I (Figura 4), teriam favorecido maiores níveis populacionais da praga, que facilitaram sua avaliação, em comparação com a testemunha, assim como também a absorção e translocação dos inseticidas. Fatores bióticos e abióticos que não foram avaliados neste trabalho, e que regulam a população do bicho-mineiro, poderiam também ter influenciado os níveis populacionais.

Os resultados obtidos para a infestação da praga, nos diferentes intervalos de tempo e alturas das plantas de café, são apresentados nas Tabelas 22 a 26, para cada tratamento.

Tabela 22. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 3 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	17,45 $\pm$ 2,56	abcB	26,70 $\pm$ 5,54	aAB	34,12 $\pm$ 4,44	aA
30	20,08 $\pm$ 0,83	abA	25,18 $\pm$ 1,45	abA	23,69 $\pm$ 5,38	abA
60	9,18 $\pm$ 1,93	abcA	11,35 $\pm$ 1,12	bcdA	8,15 $\pm$ 2,33	cA
90	4,33 $\pm$ 2,56	cA	4,58 $\pm$ 1,82	dA	5,38 $\pm$ 1,05	cA
120	4,83 $\pm$ 2,27	cA	4,85 $\pm$ 1,87	dA	7,09 $\pm$ 0,27	cA
150	7,63 $\pm$ 1,59	bcA	8,43 $\pm$ 3,07	cdA	4,83 $\pm$ 1,45	cA
180	8,30 $\pm$ 1,97	abcA	5,97 $\pm$ 1,50	cdA	11,04 $\pm$ 4,45	bcA
210	8,60 $\pm$ 0,18	abcB	9,77 $\pm$ 3,36	cdB	23,79 $\pm$ 4,77	abA
240	22,15 $\pm$ 5,85	aAB	19,85 $\pm$ 6,52	abcB	32,46 $\pm$ 2,87	aA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Quando a infestação foi comparada nas três alturas das plantas de café, diferenças significativas foram constatadas na pré-contagem e aos 210 e 240 DAA, para os tratamentos Temik 3 e 6 g i.a./cova. Assim, para a pré-contagem, a infestação foi superior nos ponteiros das plantas, porém sem diferir significativamente do terço médio, para a menor dosagem testada. Aos 210 DAA, a porcentagem de folhas minadas foi maior no terço superior, para os dois tratamentos. Já aos 240 DAA, a infestação foi significativamente maior no terço superior, porém sem diferir do inferior, para Temik 3 g i.a./cova. Para Temik 6 g i.a./cova, a infestação nos terços superior e médio foi significativamente maior que a do inferior, nessa data (Tabela 22 e 23). Para Actara 0,20 e 0,40 g i.a./cova, o terço superior apresentou maior infestação na pré-contagem, porém sem diferir significativamente com o inferior, no último tratamento. Aos 240 DAA, a porcentagem de folhas minadas foi também maior no topo das plantas, sem diferir dos baixeiros, para a menor dosagem (Tabelas 24 e 25). Quanto à

testemunha, a infestação resultou significativamente maior no terço superior, aos 30, 210 e 240 DAA, quando comparada com os terços restantes. Resultado similar foi observado na pré-contagem, porém sem diferir do terço médio (Tabela 26).

Tabela 23. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Temik 6 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003

Dias	Folhas minadas (%)							
	Inferior			Terço da planta		Superior		
				Médio				
0	26,65 ± 6,03	aB		24,54 ± 1,76	abB	38,33 ± 5,69	aA	
30	8,12 ± 1,40	bA		10,59 ± 1,19	bcA	11,70 ± 2,49	bcA	
60	4,48 ± 0,07	bA		5,16 ± 2,59	cA	8,03 ± 2,61	cA	
90	5,00 ± 1,79	bA		3,23 ± 2,06	cA	0,32 ± 0,32	cA	
120	4,97 ± 2,18	bA		5,08 ± 2,19	cA	4,45 ± 4,03	cA	
150	2,28 ± 0,36	bA		3,30 ± 1,95	cA	2,59 ± 1,52	cA	
180	2,16 ± 1,20	bA		5,23 ± 0,38	cA	5,99 ± 1,38	cA	
210	6,14 ± 2,18	bB		9,32 ± 1,24	cB	24,57 ± 8,04	abA	
240	14,99 ± 3,17	abB		30,67 ± 2,47	aA	33,43 ± 12,57	aA	

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Tabela 24. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,20 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	18,35 $\pm$ 2,17	abB	23,26 $\pm$ 3,52	aB	36,03 $\pm$ 3,14	aA
30	22,14 $\pm$ 2,21	aA	28,36 $\pm$ 7,70	aA	20,57 $\pm$ 1,65	bA
60	11,96 $\pm$ 1,25	abcA	20,20 $\pm$ 4,84	aA	12,47 $\pm$ 1,04	bcA
90	8,83 $\pm$ 1,15	abcA	5,63 $\pm$ 0,26	bA	8,80 $\pm$ 1,39	bcA
120	4,74 $\pm$ 0,94	bcA	4,75 $\pm$ 3,31	bA	1,20 $\pm$ 0,79	cA
150	3,60 $\pm$ 0,82	cA	2,40 $\pm$ 1,54	bA	3,36 $\pm$ 1,26	cA
180	1,62 $\pm$ 0,66	cA	1,71 $\pm$ 0,49	bA	1,14 $\pm$ 0,29	cA
210	1,88 $\pm$ 1,12	cA	4,77 $\pm$ 1,19	bA	8,64 $\pm$ 1,30	bcA
240	5,75 $\pm$ 2,51	bcAB	1,97 $\pm$ 0,99	bB	12,60 $\pm$ 5,08	bcA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Quando a infestação foi comparada ao longo do tempo, não se observaram diferenças significativas com a correspondente à pré-contagem, para o terço inferior da menor dosagem de Temik testada. Para Temik 6 g i.a./cova, a menor infestação foi registrada entre os 30 e 210 DAA. Já para Actara 0,20 e 0,40 g i.a./cova, a menor infestação foi registrada entre os 150 e 210 DAA, quando comparada com aquela correspondente à pré-contagem e entre 60 e 240 DAA, respectivamente. Para a testemunha, não se observaram diferenças estatísticas da pré-contagem ao longo do experimento, para o terço inferior. No terço médio das plantas de café, a menor infestação foi encontrada entre 60 e 210 DAA, quando comparada com a pré-contagem, para Temik 3 e 6 g i.a./cova. Para Actara, a menor porcentagem de folhas minadas, neste terço, foi observada entre 90 e 240 DAA e 60 e 240 DAA, para a menor e maior dosagem testadas, respectivamente, comparadas com a pré-contagem. Na testemunha, a maior infestação correspondeu aos 30 DAA, porém sem diferir significativamente dos 60 DAA, no terço médio. No terço superior, os tratamentos

Temik 3 e 6 g i.a./cova apresentaram menor infestação, entre 60 e 180 DAA e entre 30 e 180 DAA, diferindo significativamente das observadas na pré-contagem, respectivamente. Quanto aos tratamentos que receberam aplicação de Actara, a infestação no terço superior foi significativamente inferior entre 30 e 240 DAA e entre 60 e 240 DAA, quando comparados com a pré-contagem, para a menor e maior dosagem avaliadas, respectivamente. Na testemunha, a infestação 30 DAA foi estatisticamente superior, quando comparada com as datas restantes, nos ponteiros das plantas de café (Tabelas 22, 23, 24, 25 e 26).

Tabela 25. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Actara 0,40 g i.a./cova. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	26,94 $\pm$ 1,39	aAB	22,45 $\pm$ 3,64	aB	33,97 $\pm$ 1,20	aA
30	15,98 $\pm$ 5,14	abA	22,83 $\pm$ 3,72	aA	20,80 $\pm$ 4,53	abA
60	4,67 $\pm$ 1,70	bcA	6,87 $\pm$ 2,47	bA	8,37 $\pm$ 3,36	bcA
90	7,22 $\pm$ 2,71	bcA	3,43 $\pm$ 2,23	bA	5,11 $\pm$ 5,11	cA
120	1,25 $\pm$ 0,34	cA	0,91 $\pm$ 0,01	bA	0,57 $\pm$ 0,57	cA
150	1,15 $\pm$ 0,75	cA	0,56 $\pm$ 0,56	bA	2,27 $\pm$ 0,29	cA
180	0,00 $\pm$ 0,00	cA	0,00 $\pm$ 0,00	bA	2,77 $\pm$ 1,98	cA
210	0,58 $\pm$ 0,29	cA	1,58 $\pm$ 0,67	bA	3,89 $\pm$ 0,46	cA
240	0,33 $\pm$ 0,33	cA	1,67 $\pm$ 1,67	bA	5,22 $\pm$ 2,63	cA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Tabela 26. Médias ($\pm$ DPM) de folhas minadas (%), correspondentes ao tratamento Testemunha. Experimento II. Garça-SP, dezembro/2002-agosto/2003.

Dias	Folhas minadas (%)					
	Inferior		Terço da planta Médio		Superior	
0	24,95 $\pm$ 3,12	abB	30,81 $\pm$ 6,53	bcAB	36,33 $\pm$ 6,06	bA
30	32,09 $\pm$ 4,78	aC	48,82 $\pm$ 5,08	aB	61,85 $\pm$ 6,20	aA
60	34,09 $\pm$ 4,95	aA	35,11 $\pm$ 1,48	abA	39,58 $\pm$ 3,84	bA
90	32,89 $\pm$ 6,94	aA	27,23 $\pm$ 6,92	bcdA	28,51 $\pm$ 4,21	bcA
120	20,79 $\pm$ 3,34	abA	19,59 $\pm$ 0,98	cdA	20,50 $\pm$ 3,40	cdA
150	16,23 $\pm$ 2,99	bA	17,66 $\pm$ 3,21	cdA	10,74 $\pm$ 2,86	dA
180	15,55 $\pm$ 3,54	bA	14,49 $\pm$ 5,74	dA	11,27 $\pm$ 4,56	dA
210	14,95 $\pm$ 2,33	bB	13,98 $\pm$ 1,87	dB	28,60 $\pm$ 6,59	bcA
240	23,66 $\pm$ 6,25	abB	20,89 $\pm$ 6,41	cdB	35,25 $\pm$ 10,03	bA

Médias seguidas de mesma letra minúscula, na coluna, e mesma letra maiúscula, na linha, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$).

Desta forma, por meio das análises de resíduos, a sulfona foi encontrada nas três alturas dos cafeeiros, até 120 DAA, quando Temik foi aplicado na dosagem de 3 g i.a./cova, e o sulfóxido até 90, 150 e 120 DAA, no terços inferior, médio e superior, respectivamente. Quando o Temik foi aplicado na dosagem de 6 g i.a./cova, o sulfóxido foi encontrado até 150 DAA nos terços inferior e médio e até 120 DAA nos ponteiros; e a sulfona até 180 DAA, no inferior e médio e 150 DAA no superior. Assim sendo, os metabólitos teriam contribuído para o controle do bicho-mineiro entre os 30 e 120 DAA e 30 e 150 DAA, para a menor e maior dosagem de Temik testadas. Por outro lado, a ocorrência de thiamethoxam, nas três alturas dos cafeeiros, até o final do experimento, nas duas dosagens avaliadas, teria contribuído para o controle do bicho-mineiro entre 30 e 240 DAA.

Assim sendo, o controle do bicho-mineiro com thiamethoxam, assim como seus resíduos foram observados até o final do experimento, enquanto com Temik, cujos

metabólitos não foram encontrados até o final do experimento, o período de controle do inseto foi mais reduzido.

De maneira similar ao observado no Experimento I, os inseticidas contribuíram para o controle do bicho-mineiro. Entretanto, no Experimento II, os maiores níveis populacionais da praga permitiram observar diminuições mais pronunciadas na infestação, quando cada altura foi considerada separadamente e nos tratamentos completos, após a aplicação dos inseticidas, principalmente nas maiores dosagens avaliadas. No entanto, na testemunha também foi observada uma queda na infestação, após os 30 da aplicação, razão pela qual, outros fatores bióticos ou abióticos poderiam também ter interferido nos níveis populacionais da praga.

5 CONCLUSÕES

Nas condições experimentais, e com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Os níveis de resíduos encontrados nas três alturas estudadas (terço inferior, médio e superior), não demonstram a ocorrência de translocação preferencial de aldicarb e thiamethoxam, para alguma delas, o que indica uma distribuição bastante uniforme dos inseticidas nas plantas de café.
- Os metabólitos sulfóxido e sulfona de aldicarb foram encontrados nas folhas dos cafeeiros entre três e seis meses após a aplicação de Temik 150, no mês de dezembro.
- O thiamethoxam foi encontrado nas folhas dos cafeeiros até oito meses após a aplicação de Actara 10 GR, no mês de dezembro.
- O controle do bicho-mineiro do cafeeiro, no Experimento I, foi constatado mais rapidamente com Temik 150, porém somente nos tratamentos com Actara 10 GR se estendeu até oito meses após a aplicação.
- O controle do bicho-mineiro do cafeeiro, no Experimento II, foi constatado a partir dos 30 DAA, para os dois inseticidas, porém somente nos tratamentos com Actara 10 GR se estendeu até oito meses após a aplicação.

- Os inseticidas Temik 150 e Actara 10 GR contribuíram para o controle do bicho-mineiro do cafeeiro, porém fatores bióticos e abióticos não avaliados nos experimentos, também poderiam ter atuado sobre a praga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. <http://www.anvisa.gov.br> (22 out. 2004).

ALBELDA, C.; PICO, Y.; MOLTO, J.C.; FONT, G.; MAÑES, J. Evaluation of the fate of aldicarb and its metabolites in oranges. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.58, n.1/4, p.315-326, 1995.

AL-JBOORY, I.J.; AL-SAMMARIAE, A.I.; WHAIB, J.F.; AHMED, W.A. Evaluation of thiamethoxam in a different application techniques to control Dubas bugs (*Ommatissus binotatus lybicus* DeBerg). **Arab Journal of Plant Protection**, v.19, n.2, p.107-112, 2001.

ALMEIDA, P.R. de; ARRUDA, H.V.; PEREIRA, L.C.E. Eficiência de alguns inseticidas sistêmicos, granulados, no controle ao "bicho mineiro" - *Perileuoptera coffeella* (Guérin-Mèn., 1842) - do cafeeiro. **O Biológico**, v.43, p.29-31, 1977.

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**, v.14, n.2, p.261-267, 1985.

- 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**, v.21, n.6, p.593-596, 1986.
- BEARZOTI, E.; AQUINO, L.H. Plano de amostragem seqüencial para avaliação de infestação de bicho-mineiro (Lepidoptera: Lyonetiidae) no sul de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 29, n.5, p.695-705, 1994.
- BROADBENT, A.B.; CHIBA, M.; MCGARVEY, B.D. Aldicarb on greenhouse chrysanthemum in Ontario: Efficacy for control of *Liriomyza trifolii* (Burgess) (Diptera: Agromyzidae) and residues in foliage. **The Canadian Entomologist**, v.118, p.789-795, 1986.
- CHALAM, M.S.V.; RAO, G.R.C.; CHINNABBAI, C. Insecticide resistance and its management in cotton aphid, *Aphis gossypii* Glover in Guntur District, Andhra Pradesh. **Annals of Plant Protection Sciences**, v.11, n.2, p.228-231, 2003.
- CHAMBERLIN, J.R.; TODD, J.W.; FARROW, J.M.; MULLINIX, B.G. Aldicarb residues persistence in leaf terminals of 'Florunner' peanut. **Journal of Economic Entomology**, v.85, n.4, p.1072-1078, 1992.
- GALOUX, M.; DE PROFT, M.; BERNES, A. Aldicarb in edible potato crops: Agronomic interest and residues in tubers during growth and after cooking. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, v.40, n.1, p.139-141, 1992.
- GRAVENA, S. Estratégias de manejo integrado do bicho mineiro do cafeeiro *Perileucoptera coffeella* (Guérin-Mènev.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 8., Campos de Jordão, 1980. **Resumos**. Rio de Janeiro: IBC/GERCA, 1980. p.118-120.

GRAVENA, S. Táticas de manejo integrado do bicho mineiro do cafeeiro *Perileucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842): II-Amostragem da praga e de seus inimigos naturais. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v.12, n.2, p.273-281, 1983.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE. <http://www.ich.org> (23 set. 2004).

IWATA, Y.; WESTLAKE, W.E.; BARKLEY, J.H.; CARMAN, G.E.; GUNTHER, F.A. Aldicarb residues in oranges, citrus by-products, orange leaves, and soil after an aldicarb soil-application in an orange grove. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, v.25, n.4, p.933-937, 1977.

KALRA, V.K.; SAINI, R.K.; ROHILLA, H.R.; JAGLAN, R.S.; CHAUHAN, R.; SHARMA, S.S.; SINGH, R. Occurrence of insecticide resistance in leafhopper, *Amrasca biguttula biguttula* (Ishida) on okra. **Journal of Entomological Research**, v.25, n.4, p.263-265, 2001.

KATHPAL, T.S.; SINGH, G.; YADAV, G.S.; JAGLAN, R.S.; MALIK, Y.S. Aldicarb residues in soil and their translocation into potato (*Solanum tuberosum*) tubers. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v.58, n.11, 868-870, 1988.

KRAUSE, M.; LOUBSER, J.T.; BEER, P.R. Residues of aldicarb and fenamiphos in soil, leaves, and fruit from a treated vineyard. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, v.34, n.4, p.717-720, 1986.

LENTZA-RIZOS, CH.; TSIIOUMPLEKOU, M. Residues of aldicarb in oranges: a unit-to-unit variability study. **Food Additives and Contaminants**, v.18, n.10, p.886-897, 2001.

- MAIENFISCH, P.; GSELL, L.; RINDLISBACHER, A. Synthesis and insecticidal activity of CGA 293'343 - a novel broad spectrum insecticide. **Pesticide Science**, v.55, p.351-355, 1999.
- MAIENFISCH, P.; ANGST, M.; BRANDL, F.; FISCHER, W.; HOFER, D.; KAYSER, H.; KOBEL, W.; RINDLISBACHER, A.; SENN, R.; STEINEMANN, A.; WIDMER, H. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, v.57, p.906-913, 2001.
- MAITLEN, J.C.; POWELL, D.M. Persistence of aldicarb in soil relative to the carry-over of residues into crops. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, v.30, n.3, p.589-592, 1982.
- MASON, G.; RANCATI, M.; BOSCO D. The effect of thiamethoxam, a second generation neonicotinoid insecticide, in preventing transmission of tomato yellow leaf curl geminivirus (TYLCV) by the whitefly *Bemisia tabaci* (Gennadius). **Crop Protection**, v.19, p.473-479, 2000.
- McGARVEY, B.D.; CHIBA, M.; BROADBENT, A.B. Simplified cleanup and capillary gas chromatographic analysis of residues of aldicarb and its oxidation products in chrysanthemum leaves. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 69, n.5, p.852-855, 1986.
- MEHER, H.C.; AGNIHOTRI, N.P.; SETHI, C.L. Persistence of aldicarb residues in cowpea (*Vigna unguiculata*) and soil under tropical conditions. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v.59, n.12, p.771-777, 1989.
- NANTES, J.F.D.; PARRA, J.R.P. Avaliação de danos causados por *Perileucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842) (Lepidoptera: Lyonetiidae), em três variedades de café (*Coffea* spp.). **O solo**, v.69, n.2, p.26-29, 1977.

NEVES, P.M.O.J.; KOGUISHI, L.; OKUMURA, A.S.K.; NISHIMURA, M.; TRAMONTINA, D.; OLIVEIRA, R.C. Avaliação da eficiência de diferentes manejos da cultura do cafeeiro no controle químico do bicho-mineiro *Perileuoptera coffeella* (Lepidoptera: Lyonetiidae). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 19., Manaus, 2002. **Resumos**. Manaus: INPA, 2002. p.115.

NISHIMURA, M.; BIANCO, R.; ARAMAKI, P. Controle do bicho mineiro, *Perileuoptera coffeella* (Lepidoptera: Lyonetiidae), mediante aplicação do thiamethoxam GR, no solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 19., Manaus, 2002. **Resumos**. Manaus: INPA, 2002. p.135.

NOVARTIS CROP PROTECTION AG REM 179.03. Determination of CGA 293343 and CGA 322704 by HPLC, 1998. 46p.

OLIVEIRA, M.A.C.; IGARASHI, S. Agronomical efficacy of the products cyproconazole and thiamethoxam in the control of *Hemileia vastatrix*, *Perileuoptera coffeella* and *Quesada gigas*, through application in the soil. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF ENTOMOLOGY, 21., Foz do Iguaçu, 2000. **Abstracts**. Londrina: SEB/EMBRAPA Soja, 2000. p.700.

OMOTO, C. Modo de ação de inseticidas e resistência de insetos a inseticidas. In: GUEDES, J.C.; COSTA, I.D. DA; CASTIGLIONI, E. (Ed.). **Bases e técnicas do manejo de insetos**. Santa Maria: UFSM/CCR/DFS, 2000. cap. 2, p.30-49.

PAULINI, A.E.; D'ANTONIO, A.M.; GUIMARÃES, P.M.; FERREIRA, A.J. Teste de inseticidas granulados sistêmicos no controle ao bicho mineiro do café *Perileuoptera coffeella*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 12., Caxambu, 1985. **Trabalhos Apresentados**. Rio de Janeiro: SEPRO/DEPET/DIPRO/IBC, 1985. p.22-23.

PORTILLO AVILÉS, D. Avaliação das populações do bicho-mineiro do cafeeiro *Perileuoptera coffeella* (Lepidoptera: Lyonetiidae) e de seus parasitóides e predadores: metodologias de estudo e flutuação estacional. Viçosa, 1991. 127 p. Dissertação (M.S.) - Universidade Federal de Viçosa.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C. Controle biológico do bicho-mineiro das folhas do cafeeiro. **Informe Agropecuário**, v.9, n.104, p.16-20, 1983.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C. Influência das condições do tempo sobre a população de insetos e ácaros. **Informe Agropecuário**, v.12, n.138, p.25-30, 1986.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C. Controle químico do bicho-mineiro das folhas do cafeeiro através da aplicação de inseticidas nas formulações granulada e líquida no solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 12., Belo Horizonte, 1989. **Resumos**. Belo Horizonte: SEB, 1989. p.335.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C. Efeito de inseticidas granulados e da época de aplicação sobre a produção de café. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 16., Espírito Santo de Pinhal, 1990. **Trabalhos Apresentados**. Rio de Janeiro: IBC, 1990. p.4-5.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C. Manejo integrado do bicho-mineiro, *Perileuoptera coffeella* (Guérin-Mèneville) (Lepidoptera: Lyonetiidae), e seu reflexo na produção de café. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v.25, n.1, p.77-82, 1996.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C. Manejo integrado das pragas do cafeeiro em Minas Gerais. **Informe Agropecuário**, v.19, n.193, p.17-25, 1998.

REIS, P.R.; SOUZA, J.C.; MELLES, C.C.A. Pragas do cafeeiro. **Informe Agropecuário**, v.10, n.109, p.3-57, 1984.

RIGITANO, R.L.O. **Translocação de inseticidas em plantas**. s.n.t.

RIGITANO, R.L.O.; SOUZA, J.C.; MORAES, M.L. Resíduos de aldicarbe e seus metabólitos tóxicos em café. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.24, n.8, p.955-959, 1989.

RIGITANO, R.L.O.; SOUZA, J.C.; TONHASCA, A. Ocorrência de aldicarbe em folhas do cafeeiro e seu efeito no controle do bicho-mineiro *Perileuoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842). **Ciência e Prática**, v.17, n.1, p.43-48, 1993.

RIGITANO, R.L.O.; SOUZA, J.C.; REIS, P.R.; GARCIA, L.D.; BOSQUE, J.J. Translocação do inseticida thiamethoxam em cafeeiros, em função de sua modalidade de aplicação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 20., Gramado, 2004. **Programa e Resumos**. Gramado: SEB/EMBRAPA, 2004. p.331.

SENN, R.; FISCHER, W.; WYSS, P.; MORCOS, A. Thiamethoxam: new innovative application opportunities for a systemic product. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF ENTOMOLOGY, 21., Foz do Iguaçu, 2000. **Abstracts**. Londrina: SEB/EMBRAPA, 2000. p.320.

SMELT, J.H.; HOUX, N.W.H.; LEXMOND, TH.M.; NOLLEN, H.M. Residues of aldicarb and its oxidation products in potato tubers after field application. **Agriculture and Environment**, v.3, p.337-347, 1977.

SOUZA, J.C.; REIS, P.R. Efficiency of thiamethoxam 10 GR in the control of the coffee leaf miner. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF ENTOMOLOGY, 21., Foz do Iguaçu, 2000. **Abstracts**. Londrina: SEB/EMBRAPA, 2000. p.714.

SOUZA, J.C.; RIGITANO, R.L.O. Época de aplicação do inseticida granulado sistêmico dissulfotom (Solvirex) 10 G no solo no controle do bicho-mineiro das folhas do cafeeiro (Lepidoptera-Lyonetiidae). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 16., Espírito Santo de Pinhal, 1990. **Trabalhos Apresentados**. Rio de Janeiro: IBC, 1990. p.63-64.

SOUZA, J.C.; BERTI FILHO, E.; REIS, P.R. Levantamento, identificação e eficiência dos parasitos e predadores do "bicho-mineiro" das folhas do cafeeiro, *Perileuoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842) (Lepidoptera-Lyonetiidae) no estado de Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 8., Campos de Jordão, 1980. **Resumos**. Rio de Janeiro: IBC/GERCA, 1980. p.121-122.

SOUZA, J.C.; REIS, P.R.; RIGITANO, R.L.O. **Bicho-mineiro do cafeeiro**: biologia, danos e manejo integrado. Belo Horizonte: EPAMIG, 1998. 48p.

SOUZA, J.C.; REIS, P.R.; RIGITANO, R.L.O. Eficiência de thiamethoxam WG aplicado sequencialmente em "drench" e filete, só ou em mistura com cyproconazole, no controle do bicho-mineiro em cafeeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 20., Gramado, 2004. **Programa e Resumos**. Gramado: SEB/EMBRAPA, 2004. p.332.

SOUZA, J.C.; REIS, P.R.; RIGITANO, R.L.O.; CIOCIOLA, A.I. Eficiência de thiamethoxam 250 WG aplicado em diferentes modalidades no controle do bicho-mineiro do cafeeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 28., Caxambú, 2002. **Trabalhos Apresentados**. Rio de Janeiro, 2002. p.343-345.

SYNGENTA. **ACTARA®: The insecticide tailored to fit all crops**. <http://www.syngenta.com> (01 out. 2001).

TOMLIN, C. **The Pesticide Manual**. 10 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995. 1341 p.

- TOZATTI, G.; GRAVENA, S. Fatores naturais de mortalidade de *Perileuoptera coffeella*, Guérin-Mèneville (Lepidoptera - Lyonetiidae), em café, Jaboticabal. **Científica**, v.16, n.2, p.179-187, 1988.
- VILLACORTA, A. Alguns fatores que afetam a população estacional de *Perileuoptera coffeella* Guérin-Mèneville, 1842 (Lepidoptera: Lyonetiidae) no norte de Paraná, Londrina, PR. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v.9, n.1, p.23-32, 1980.
- VINCHI, R.R.; MATUO, T.K.; RAETANO, C.G. Formulações e técnicas de aplicação do inseticida thiamethoxam no controle do bicho-mineiro do cafeeiro (*Leucoptera coffeellum*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 28., Caxambú, 2002. **Trabalhos Apresentados**. Rio de Janeiro, 2002. p.271-273.
- WIESNER, P.; KAUFMANN, L.; SCHUERMANN, F.; KAYSER, H. Mode de action of thiamethoxam, a novel ligand of nicotinic acetylcholine receptors. A comparative study of neonicotinoids and insects. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF ENTOMOLOGY, 21., Foz do Iguaçu, 2000. **Abstracts**. Londrina: SEB/EMBRAPA Soja, 2000. p.309.