**RESÍDUOS DE BIFENTRINA EM LARANJA DETERMINADOS POR
CROMATOGRAFIA A GÁS**

GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA*

GERALDO PAPA**

MARIA DE L. S. FUSTAINO***

Foram avaliadas a ocorrência e persistência de resíduos de bifentrina para estabelecimento de limite máximo de resíduos (tolerância) e intervalo de segurança (carência) em frutas cítricas. O inseticida/acaricida foi aplicado em pulverização nas seguintes dosagens (g i.a./ha): A=0 (testemunha); B=25; C=37,5; D=50; E=75 e F=100. Analisou-se 72 amostras (três repetições de cada tratamento) colhidas no primeiro, terceiro, sétimo e décimo dias após a aplicação. Os resíduos foram extraídos com acetona, a limpeza dos extratos foi feita em coluna de florisil, sendo a eluição efetuada com mistura de hexano/éter metil-t-butil. Utilizou-se cromatógrafo a gás equipado com detector de captura de elétrons para as análises quantitativas. O limite de detecção do método foi 0,01 mg/kg (ppm), e sua recuperação $86 \pm 4\%$. Os resíduos de bifentrina foram detectados por todo o período de amostragem nos tratamentos E e F (valores máximos de 0,08 e 0,15 ppm, respectivamente), sendo reduzidos a 1/4 durante o período de colheita das amostras. Em todos os outros tratamentos os resíduos não foram detectados até o final do período (menores do que 0,01 ppm). Com base nestes resultados, entre outros, a legislação brasileira estabeleceu limite máximo de resíduos de 0,04 mg/kg (ppm) para bifentrina em citros e intervalo de segurança de sete dias após a aplicação. Na dosagem recomendada (36 g i.a./ha), os resíduos de bifentrina ficaram abaixo da tolerância estabelecida após o intervalo de segurança.

* Professor Titular, Departamento de Entomologia, ESALQ/USP, Piracicaba-SP.

** Professor Assistente, Departamento de Fitotecnia, FEIS/UNESP, Ilha Solteira-SP.

*** Mestre em Entomologia, FMC do Brasil, Indústria e Comércio Ltda, Campinas-SP.

1 INTRODUÇÃO

A importância crescente da citricultura no Brasil aumentou o interesse científico em vários aspectos da cultura, incluindo a pesquisa em resíduos de pesticidas, tanto com respeito às exportações, como também para o consumo interno.

Devido a alguns problemas de pragas na região sudeste, especialmente ácaros (da falsa-ferrugem, da leprose e da gema), moscas-das-frutas, cochonilhas, pulgões, além de doenças, as culturas são regularmente tratadas com o propósito de se impedir os danos que podem ser causados por esses agentes nocivos.

Pelos prejuízos que podem causar em frutos, ramos e folhas o ácaro-da-leprose, *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939) (Acari, Tenuipalpidae) tem recebido grande atenção dos especialistas, sendo seu controle feito com o uso de acaricidas/inseticidas.

Com a busca de novos pesticidas, em substituição aos antigos carbamatos, organofosforados, etc, que fossem menos agressivos ao meio ambiente, aos animais e ao próprio homem, foram desenvolvidos os piretróides sintéticos de uso bastante variados na agricultura. Dentre estes, um dos mais recentes é o ingrediente ativo bifentrina, que tem se mostrado de uso versátil e vantajoso.

ARASHIRO et al (1988) relataram bons resultados obtidos com bifentrina (5,6 g i.a./100 L) no controle do ácaro-da-leprose com poder residual razoavelmente longo,

juntamente com cihexatín e binapacril. Ainda, resultados positivos no controle de outros ácaros, entre eles o ácaro rajado em algodão, foram relatados por DOMINGUES et al (1985), RAIZER et al (1985) e TAKAOKA et al (1985b), entre outros. Como inseticida no controle da lagarta rosada do algodoeiro, também resultados muito bons foram observados por FORNAZIER & NAKANO (1987), MARTINS et al (1988), bem como para a lagarta do cartucho do milho por CORTE et al (1985) e TAKAOKA et al (1985a).

WEI (1991) descreveu método rápido e conveniente para determinação de resíduos de bifentrina. Aplicada na dosagem de 36 g i.a./ha, em duas oportunidades, em cultura de abóbora, foi relatada contaminação máxima de 0,007 mg/kg (ppm) em amostra colhida 14 dias após a última aplicação.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência e persistência de resíduos de bifentrina em laranja, após o uso deste inseticida/acaricida no controle do ácaro-da-leprose. Justifica-se o presente estudo pela necessidade do conhecimento da contaminação residual do pesticida para fins de registro junto ao governo federal para uso no território nacional.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 EXPERIMENTO E TRATAMENTO

O experimento foi instalado no Sítio Campacci, no município de Piracicaba-SP, sendo usada a cultivar

Valencia, plantada em espaçamento de 7 x 7 m; delineamento experimental em blocos ao acaso com seis tratamentos e três repetições para um total de 18 parcelas; cada uma destas constituiu-se de quatro árvores em bom estado de desenvolvimento vegetativo.

O inseticida foi aplicado em 14/outubro/1986, em uma única oportunidade, com o uso da formulação concentrado emulsionável a 10% (Talstar 100 CE), gastando-se cerca de 7,5 litros de calda/planta (Tabela 1).

TABELA 1 - TRATAMENTOS E DOSAGENS

Tratamento	g i.a./ha	mL p.c./ha
A (testemunha)		
B	25	250
C	37,5	375
D	50	500
E	75	750
F	100	1000

2.2 AMOSTRAGEM E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras foram colhidas aos 1, 3, 7 e 10 dias após a aplicação, sendo contituídas de 20 frutas cada uma, que foram colhidas ao acaso, na periferia e região interna das árvores.

No laboratório, as amostras foram preparadas para determinação dos resíduos na fruta toda. Para isso, de cada

unidade amostrada foi retirada uma porção anelar central com cerca de 5 cm de espessura. O material resultante foi homogeneizado em aparelho tipo "omni-mixer", do qual foram tomadas as sub-amostras, embaladas em papel alumínio e mantidas em "freezer" a -18°C até o momento de serem preparadas para as análises, num total de 72 amostras.

A preparação das amostras (extração e limpeza do extrato) e análise dos resíduos foram baseadas em método fornecido pela FMC do Brasil Indústria e Comércio Ltda. (FMC CORPORATION, 1984), no qual analisam-se os resíduos tóxicos de bifentrina pela técnica de cromatografia em fase gasosa.

2.2.1 Extração

Para processamento das amostras, foram pesados 40 g do material, que foram transferidos para copo de vidro de liquidificador, ao qual se juntaram 200 mL de acetona, sendo o material homogeneizado por 3-4 minutos em alta rotação.

Após filtragem a vácuo, em funil de Büchner, forrado com papel de filtro para um quitassato, os conteúdos do copo e os do funil foram lavados com acetona suficiente para obtenção de 250 mL do extrato no quitassato; na sequência, tomou-se alíquota de 50 mL (correspondente a 10 g do material), que foi transferida para um funil de separação, ao qual se juntaram 50 mL de n-hexano, cerca de

10 g de NaCl e 75 mL de água deionizada. Após agitação vigorosa por 30 segundos, o funil foi deixado em repouso para a separação das fases.

A camada aquosa inferior foi transferida para um bequer e a orgânica superior para um balão redondo de fundo chato, sendo esta filtrada através de 50 g de Na_2SO_4 suspenso em um funil de vidro; a camada aquosa foi retornada para o mesmo funil de separação e extraída com mais 150 mL de n-hexano; a seguir, a camada aquosa foi descartada e a de n-hexano transferida para o balão, sendo filtrada através do mesmo Na_2SO_4 .

O extrato foi, então, concentrado em banho de temperatura constante a 45-50°C em evaporador rotativo a vácuo, até 2-5 mL, sendo o solvente remanescente removido com auxílio de vácuo.

2.2.2 Limpeza

Para limpeza do extrato tomou-se uma coluna cromatográfica de 20 x 300 mm, provida com torneira de teflon a qual se adicionou 5 g de florisil, desativado com 5% de água, em certo volume de n-hexano, já contido no interior da coluna, a fim se assegurar um empacotamento uniforme e adequado; acima do florisil foi colocada uma camada de Na_2SO_4 com cerca de 1 cm de altura. A amostra foi introduzida pelo topo da coluna com duas lavagens de 5 mL

de n-hexano cada uma, sucedendo a outra após completa penetração da anterior na camada de Na_2SO_4 .

A coluna foi eluída com 50 mL da mistura n-hexano + éter metil-t-butil (45+5) e o eluído coletado em outro balão redondo de fundo chato. Na sequência, o extrato foi novamente concentrado em evaporador rotativo a vácuo, conforme descrito anteriormente e dissolvido em um volume conhecido de n-hexano (usualmente, 5 mL), sendo recolhido em um tubo de centrífuga graduado, para a análise.

2.3 ANÁLISE

As amostras foram analisadas por técnica de cromatografia em fase gasosa, em aparelho equipado com detector de captura de elétrons (Ni^{63}) e coluna cromatográfica de vidro de 180 cm de comprimento, 2 mm de diâmetro interno, fase líquida de 5% QF1, suporte Chromosorb W, AW-DMCS 60/80 mesh. A coluna foi operada a 190°C, com fluxo de nitrogênio de 35 mL/min; as temperaturas do vaporizador e do detector foram 200°C e 260°C, respectivamente. Nestas condições, o tempo de retenção da bifentrina foi de 5 minutos e 10 segundos; a quantificação foi feita por comparação das áreas dos picos das amostras e padrões.

Através de estudos de fortificação o método analítico foi considerado adequado para limite de detecção de 0,01 mg/kg (ppm), com recuperação média de 86±4%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados acham-se no Quadro 1.

QUADRO 1 - RESÍDUOS DE BIFENTRINA EM 72 AMOSTRAS DE LARANJA - PIRACICABA, SP

Dias após a aplicação	Tratamentos	Repetições (mg/kg) (ppm)			Média (mg/kg) (ppm)
		1	2	3	
1	A	ND*	ND	ND	ND
	B	0,02	0,03	0,03	0,027±0,006
	C	0,04	0,04	0,05	0,043±0,006
	D	0,06	0,05	0,04	0,050±0,010
	E	0,08	0,08	0,08	0,08
	F	0,15	0,12	0,10	0,123±0,025
3	A	ND	ND	ND	ND
	B	ND	ND	ND	ND
	C	ND	ND	ND	ND
	D	0,03	0,03	0,02	0,027±0,006
	E	0,04	0,05	0,05	0,046±0,006
	F	0,08	0,07	0,07	0,073±0,006
7	A	ND	ND	ND	ND
	B	ND	ND	ND	ND
	C	ND	ND	ND	ND
	D	ND	ND	ND	ND
	E	0,03	0,03	0,04	0,033±0,006
	F	0,05	0,03	0,05	0,043±0,012
10	A	ND	ND	ND	ND
	B	ND	ND	ND	ND
	C	ND	ND	ND	ND
	D	ND	ND	ND	ND
	E	0,02	0,01	0,02	0,017±0,006
	F	0,03	0,03	0,04	0,033±0,006

* ND = não detectável ou resíduos inferiores a 0,01 (mg/kg) (ppm).

Com os dados do Quadro 1 foram construídas as Figuras 1, 2, 3 e 4. Cromatogramas típicos de amostras de campo e de padrões são mostrados na Figura 5.

FIGURA 1 - RESÍDUOS DE BIFENTRINA EM LARANJA VALÊNCIA 1 DIA APÓS A APLICAÇÃO

FIGURA 2 - RESÍDUOS DE BIFENTRINA EM LARANJA VALÊNCIA 3 DIAS APÓS A APLICAÇÃO

FIGURA 3 - RESÍDUOS DE BIFENTRINA EM LARANJA VALÊNCIA 7 DIAS APÓS A APLICAÇÃO

FIGURA 4 - RESÍDUOS DE BIFENTRINA EM LARANJA VALÊNCIA 10 DIAS APÓS A APLICAÇÃO

FIGURA 5 - CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE AMOSTRAS. I - LARANJA (75 g i.a./ha, AMOSTRA DE 3 DIAS); II - TESTEMUNHA (AMOSTRA DE 1 DIA). CROMATOGRAMAS TÍPICOS DE PADRÕES; III - 0,2 NG; IV - 0,5 NG

Os resíduos de bifentrina foram detectados por todo o período de colheita das amostras nos tratamentos E e F (75 e 100 g i.a./ha) com valores máximos de 0,08 e 0,15 mg/kg (ppm), respectivamente, sendo reduzidos a 1/4 durante o período desde a primeira até a última amostragem. Os demais tratamentos indicaram resíduos não detectáveis (inferiores a 0,01 ppm) antes do final do período de colheita das amostras.

Na dosagem recomendada (36 g i.a./ha) os resíduos não foram detectados já aos 3 dias após a aplicação.

4 CONCLUSÃO

À vista dos resultados encontrados pode-se concluir que:

* método analítico empregado foi muito satisfatório para as análises dos resíduos, tendo limite de detecção de 0,01 mg/kg (ppm).

* Os resíduos de bifentrina na dosagem recomendada tornaram-se inferiores ao limite de detecção do método (menores do que 0,01 ppm) já após 3 dias decorridos da aplicação.

Com base nestes resultados, entre outros, a legislação brasileira estabeleceu limite máximo de resíduo (LMR) para bifentrina em citros em 0,04 mg/kg e intervalo de segurança (período de carência) de 7 dias após a última aplicação.

Abstract

The occurrence and persistence of bifenthrin residues were evaluated as bases for the establishment of official maximum residue level (tolerance) and confidence limits in citrus crops. The insecticide/acaricide was used in one spray application at the following dosages (g a.i./ha): A 0 (control), B 25, C 37.5, D 50, E 75 and F 100. Samples were collected at 1, 3, 7 and 10 days after application; 72 samples were analysed (three replications of each treatment). Samples were extracted with acetone; clean-up of the extracts was made through a Florisil column, and elution accomplished with a mixture of hexane/methyl-t-butyl ether. Quantitative estimates were determined in a Chromatographer equipped with an electron capture detector (Ni^{63}). The detection limit of the method was 0.01 mg/kg

(ppm), and the recovery $86 \pm 4\%$. Residues were detected through the entire sampling period in E and F treatment (maximum values of 0.08 and 0.15 ppm, respectively), being reduced to 1/4 during the collecting period. All other treatments indicated no detectable residues (below 0.01 ppm) before the end of that period. Based on these results, among others, Brazilian legislation has established maximum residue level of 0.04 mg/kg (ppm) for bifenthrin in citrus and confidence limits of 7 days after application. At recommended dosage (36 g a.i./ha) bifenthrin residues were below tolerance level after confidence limits.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ARASHIRO, F.Y., RAIZER, A.J., SUGAHARA, C.A., MOTTA, R., SILVA, J.M., MARICONI, F.A.M. Novo ensaio de combate químico ao ácaro da leprose dos citros, *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939) em laranjeiras. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, v. 45, n. 1, p. 67-78, 1988.
- 2 CORTE, C.R., ALMEIDA, S.L., TAKAOKA, M., BLANCO JR., R., GODOY, J.M.T., MARICONI, F.A.M. Combate à lagarta do cartucho, *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith, 1797), em plantação de milho. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, v.42, n. 1, p. 119-129, 1985.
- 3 DOMINGUES, R.G., BLANCO JR, R., TONIOLO, S.R., TAKAOKA, M., ALMEIDA, S.L., KATO, W.Y., MARICONI, F.A.M. Defensivos químicos no combate ao "ácaro rajado", *Tetranychus urticae* Koch, 1836, em algodão. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, v. 42, n. 1, p.143-152, 1985.
- 4 FMC CORPORATION. Determination of FMC 54800 residues in/on cottonseed processing products. Richmond, 1984. 17 p.
- 5 FORNAZIER, M.J., NAKANO, O. Eficiência de produtos químicos no controle da lagarta rosada do algodoeiro com a utilização de nova metodologia experimental. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 22, n. 9-10, p. 923-927, 1987.
- 6 MARTINS, J.C., VALÉRIO, M.A., MOREIRA, L.A., BERTUCCHI, P.C.D. Formulações ECD no controle da lagarta rosada, *Pectinophara gossypiella* (Saunders, 1844) (Lepidoptera, Gelechiidae) na cultura do algodão. Anais da Sociedade Entomológica do Brasil, Porto Alegre, v. 17, n. 2, p. 389-396, 1988.

- 7 RAIZER, A.J., SILVA, J.M., TAKAOKA, M., MOTTA, R., KATO, W.Y., MARICONI, F.A.M. Defensivos químicos (especialmente novos produtos) no combate ao ácaro rajado, *Tetranychus urticae* Koch, 1836, em cultura de algodão. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, v. 42, n. 2, p.585-598, 1985.
- 8 TAKAKOKA, M., DOMINGUES, R.G., MEDINA, C.L., BLANCO JR, R., KATO, W.Y., TONIOLO, S.R., ALMEIDA, S.L., MARICONI, F.A.M. Eficiência de alguns produtos químicos sobre a "lagarta do cartucho do milho", *Spodoptera frugiperda* (J.E. Smith, 1797). Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, v. 42, n. 1, p. 131-141, 1985 a.
- 9 TAKAOKA, M., SILVA, J.M., RAIZER, A.J., MOTTA, R., KATO, W.Y., MARICONI, F.A.M. Combate ao ácaro rajado, *Tetranychus urticae* Koch, 1836 e ao bicudo do algodão, *Anthonomus grandis* Boheman, 1843. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, v. 42, n. 2, p. 571-584, 1985 b.
- 10 WEI, L.Y. Determination of bifenthrin in pumpkins by gas chromatography and mass spectrometry. Pesticide Science, London, v. 32, n. 2, p. 141-145, 1991.