

RODRIGO DINIZ SILVEIRA

**EFEITO DA TEMPERATURA DO GRÃO, NO MOMENTO DA
PULVERIZAÇÃO, SOBRE A DEGRADAÇÃO E A EFICÁCIA
BIOLÓGICA DO BIFENTRIN E PIRIMIFÓS-METIL EM MILHO**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Entomologia,
para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2002

RODRIGO DINIZ SILVEIRA

**EFEITO DA TEMPERATURA DO GRÃO, NO MOMENTO DA
PULVERIZAÇÃO, SOBRE A DEGRADAÇÃO E A EFICÁCIA
BIOLÓGICA DO BIFENTRIN E PIRIMIFÓS-METIL EM MILHO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Entomologia, para obtenção do título de “Doctor Scientiae”.

APROVADA: 12 de março de 2002.

Maria Eliana Lopes R. de Queiróz
(Conselheira)

Mauri Martins Teixeira
(Conselheiro)

Luiz Alexandre Peternelli

Arienilmar Araújo Lopes da Silva

Lêda Rita D’Antonino Faroni
(Orientadora)

A Deus.

Aos meus pais,

José Otaviano da Silveira e Maria da Conceição A. Silveira (“in memoriam”).

Aos meus irmãos Toninho, Cássia, Evandro, Cláudia e Carla.

A todos os meus familiares.

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Biologia Animal, pela oportunidade de realizar este curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo suporte financeiro.

À Profa. Dra. Lêda Rita D'Antonino Faroni, pela sua orientação, pela confiança e por toda a dedicação para a concretização desta tese.

Aos Professores conselheiros, Dra. Maria Eliana Lopes R. de Queiróz e Dr. Mauri Martins Teixeira, pela paciência, pelas sugestões e pelos ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Luiz Alexandre Peternelli, pela preciosa ajuda nas avaliações estatísticas, pela participação e pelas sugestões.

Ao Dr. Arienilmar Araújo Lopes da Silva, pela participação e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Raul Narciso Carvalho Guedes, pela atenção e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Norivaldo dos Anjos Silva, pelo incentivo, pelos ensinamentos, pela confiança, pela amizade e pelo exemplo de profissionalismo.

Aos professores vinculados ao setor de Entomologia da UFV, que compartilharam suas experiências profissionais para o meu crescimento profissional.

À Secretária do Curso de Entomologia, Maria Paula Aparecida da Costa, pela dedicação e presteza.

Ao Professor Ângelo, pela “socorro” prestado.

Aos meus estagiários, André, Daniel, Guilherme e Marco Aurélio, pela dedicação na coleta dos dados e, em especial, pela amizade.

Ao Prof. Ernani, ao Fernando e ao Carlindo, pela concessão do milho.

Ao Prof. Demuner e aos funcionários do LASA, Antônio Carlos e Ricardo, pela importante ajuda.

Ao Dani e ao Danilo, pelas fotos dos insetos.

Aos amigos do setor de Química, “Mãezinha” Eliana, “Tio” Toninho “Malvadeza”, Elenice, Fábio, Flávia, Guilherme, Raquel e Robson, pela paciência, pela ajuda e pelo companheirismo.

Aos companheiros do Departamento de Engenharia Agrícola: André, Edivan, Ernandis, Flávio, Ivânio, Jean, Marco Aurélio, Silas, Wederson, Werner e demais funcionários, pela preciosa ajuda.

Às funcionárias do Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), Eliana Hooper Amaral e Ilka Maria Fernandes Fioravante Altoé, pela ajuda na análise de resíduo dos inseticidas.

À querida Aline (“Tia Aine Eite”) e à Luciana, pelo carinho e pela paciência.

Aos amigos da República “Os Morangueiros”, Adenir, André, Beto, Harley e Luciano, pelo companheirismo e pela paciência.

Aos amigos do insetário e de curso, Adrian, Adriana, Alexandre, Ana Margareth, Cléa, Carolina, Eduardo José, Eduardo Nascimento, Eduardo P10, Genésio, Hamilton, Harley, Harvey, Helena Sarlo, João Alfredo, Jorge “Bacana”, José Eduardo, Júnior, Márcio, Moisés, Mônica, Nayara, Onice, Paula, Pedro, Ritinha, Tereza, Toninho, Ulysses e Prof. Zanuncio, pela colaboração e agradável convivência durante todos os momentos.

Aos amigos do Rotaract Club de Viçosa, Ana Luíza, André, Alexandre, Daniel, Fred, Harvey, Helô, Gisele, Pierre, Marina, Sheila, e todos os outros que por lá passaram, pela amizade e oportunidade de fazermos um mundo melhor.

Aos amigos de Viçosa, Adriana, Ana, Chicão, Cristina, Dércio, Karina, Rita “do Campo”, Rita “Nativa”, Rogério, Sheila e Walkyria, pelo companheirismo, pelas quartas “light” e por todos os bons momentos nesta cidade.

Às amigas Helena Nasser e Marília Mendonça, pelo carinho e por toda a ajuda prestada.

Aos funcionários do insetário, Antonio Cipriano, Antônio “Fundão”, Camilo Lelis, Geraldo, José Cláudio, Manuel e Tomé, pela amizade e ajuda em inúmeros trabalhos.

Aos amigos Raphael, Verônica, Gabriela e Felipe, pela confiança.

Aos meus alunos da FAOP, pela amizade, paciência e oportunidade de crescimento profissional.

Ao Clausius pela “força” na gravação do CD.

Ao meu pai José e à minha madrastra Muriel; aos meus irmãos Carla, Cássia, Cláudia, Evandro e Toninho; aos meus sobrinhos Ricardo, Flávia, Sílvia, Rafael, Ana, Débora e Alice; aos meus cunhados Ricardão, Ricardo, Cassinha e Inês (Tia Inês), e a todos os meus “amigos do peito”, que acreditaram no meu trabalho e me ajudaram nos momentos mais difíceis.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

RODRIGO DINIZ SILVEIRA, filho de José Otaviano da Silveira e Maria da Conceição Aparecida Silveira, nasceu no dia 2 de fevereiro de 1969, em Curvelo, MG.

Em março de 1987, ingressou no Curso de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, concluindo-o em agosto de 1992. No período de 1988 a 1992, desenvolveu trabalho de iniciação científica no Departamento de Biologia Geral da UFRV.

Em setembro de 1992, iniciou o Curso de Mestrado em Entomologia na mesma Instituição, concluindo-o em dezembro de 1995. Durante o Mestrado, foi Monitor, nível II, da disciplina BAN-160 - Entomologia Geral.

Em setembro de 1998, iniciou o Curso de Doutorado em Entomologia na UFV, concluindo-o em fevereiro de 2002. Em 2000, foi professor convidado da Fundação de Arte de Ouro Preto.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Efeito da Umidade	5
2.1.1. Efeito da umidade do grão na degradação do inseticida	5
2.1.2. Efeito da umidade do ar ambiente na degradação do inseticida	7
2.2. Efeito da Temperatura na Degradação do Inseticida	8
2.2.1. Efeito da temperatura do ambiente na degradação do inseticida	8
2.2.2. Efeito da temperatura do grão na degradação do inseticida	10
2.2.3. Efeito da temperatura do ar de secagem na degradação do inseticida	10
2.3. Efeito da Aeração na Temperatura e Umidade do Grão Armazenado	11
3. MATERIAL E MÉTODOS	12
3.1. Criação de Insetos	12
3.2. Avaliação de Bicos Hidráulicos	14
3.3. Avaliação dos Efeitos Imediato e Latente da Temperatura do Grão de Milho sobre a Persistência dos Inseticidas Bifentrin e do Pirimifós-metil	16
3.3.1. Análise de resíduo do bifentrin e do pirimifós-metil em grãos de milho	16
3.3.2. Preparo das soluções-padrão	17
3.3.3. Condições de análise	17
3.3.4. Limite de detecção e linearidade de resposta do detector para o bifentrin e para o pirimifós-metil	19
3.3.5. Extração dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil	19
3.3.6. Quantificação do bifentrin e do pirimifós-metil	20

3.4. Efeito da Temperatura do Grão de Milho, no Momento do Pulverização, sobre a Eficácia Biológica do Bifentrin, do Pirimifós-metil e da Mistura deles	21
3.4.1. Histórico da cultura	21
3.4.2. Secagem	21
3.4.3. Correia transportadora de grãos com equipamento de pulverização	22
3.4.4. Inseticidas	23
3.4.5. Pulverização	24
3.4.6. Ventilação	25
3.4.7. Armazenagem	25
3.4.8. Eficácia biológica do bifentrin, do pirimifós-metil e da mistura deles, pulverizados sobre grãos de milho em diferentes temperaturas, sobre os insetos <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i>	26
3.5. Análise Estatística	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Avaliação de Bicos Hidráulicos	28
4.1.1. Vazão dos bicos hidráulicos	28
4.1.2. Perfil de distribuição de líquido dos bicos hidráulicos	29
4.1.3. Ângulo do bico hidráulico	31
4.2. Avaliação do Efeito da Temperatura do Grão de Milho sobre a Persistência dos Inseticidas Bifentrin e Pirimifós-metil	34
4.2.1. Análise cromatográfica	34
4.2.2. Limite de detecção e linearidade de resposta do detector ao bifentrin e ao pirimifós-metil	35
4.2.3. Eficiência da extração do bifentrin e do pirimifós-metil	39
4.2.4. Efeito imediato e latente de cinco temperaturas dos grãos de milho, no momento da pulverização, sobre a degradação dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil	39
4.3. Efeito Imediato e Latente da Temperatura do Grão, no Momento da Pulverização, sobre a Eficácia dos Inseticidas Bifentrin, Pirimifós-metil e da Mistura Deles sobre <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i>	45
4.3.1. Efeito do resíduo do inseticida bifentrin sobre a mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i>	45
4.3.2. Efeito imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia do inseticida bifentrin sobre <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i>	49
4.3.3. Efeito do resíduo do inseticida pirimifós-metil sobre a mortalidade de <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i> ...	52
4.3.4. Efeito da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia do inseticida pirimifós-metil sobre <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i>	54

4.3.5. Efeito imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia da mistura dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil, sobre <i>Sitophilus zeamais</i> e <i>Tribolium castaneum</i>	58
5. RESUMO E CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
APÊNDICE	71

RESUMO

SILVEIRA, Rodrigo Diniz, D.S.; Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2002. **Efeito da Temperatura do Grão, no Momento da Pulverização, sobre a Degradação e a Eficácia Biológica do Bifentrin e Pirimifós-Metil em Milho.** Orientadora: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Conselheiros: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiróz e Mauri Martins Teixeira.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito imediato e latente da temperatura do grão, durante o processo de pulverização, sobre a degradação residual e a eficácia biológica dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil, no controle dos insetos *Sitophilus zeamais* Motschulsky, 1865, e *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797). Para tal, pulverizaram-se os grãos de milho com os inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e a mistura deles, quando os grãos se apresentavam nas temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Otimizou-se a aplicação dos inseticidas, escolhendo bicos hidráulicos que apresentavam menor coeficiente de variação de distribuição de líquido. Para a avaliação do nível de resíduo presente nas amostras pulverizadas, utilizou-se uma técnica de extração otimizada a partir da técnica de multirresíduos de LUKE, a qual permitiu rendimento de extração dos princípios ativos acima de 86%. As extrações foram feitas logo após e a cada 30 dias, até 90 dias da pulverização. Para avaliação da eficácia biológica, 20 insetos adultos de *S. zeamais* e de *T. castaneum* foram

colocados em uma placa de Petri, contendo grãos tratados, e mantidos em câmaras do tipo B.O.D., em condições ideais (27 °C). Após 24 e 48 horas de exposição dos insetos, logo após a pulverização e a cada 15 dias, até 90 dias, foram feitas as avaliações. Os dados obtidos nestas avaliações foram corrigidos com base nos das amostras-testemunha, através da fórmula de Abbot. Observou-se que os resíduos do bifentrin e do pirimifós-metil nos grãos de milho reduziram-se ao longo do tempo de armazenamento e que o aumento da temperatura do grão de milho, no momento da pulverização com bifentrin ou com pirimifós-metil, resultou em maior degradação dos inseticidas. Quanto à eficácia biológica dos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e da mistura deles, aplicados sobre grãos de milho, observou-se que esta também reduziu-se ao longo do período de armazenamento e que o aumento da temperatura do grão, no momento da pulverização, contribuiu para a redução da eficácia destes inseticidas. Observou-se, ainda, que o inseticida pirimifós-metil foi o mais eficaz no controle dos insetos das espécies *S. zeamais* e *T. castaneum* e que estes últimos apresentaram maior sensibilidade aos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e a mistura deles que os da espécie *S. zeamais*.

ABSTRACT

SILVEIRA, Rodrigo Diniz, D.S., Federal University of Viçosa, February 2002.
Effect of Corn Grain Temperature During Spraying on Degradation and Biological Effectiveness of Bifentrin and Pirimifos-methyl. Adviser: Lêda Rita D'Antonino Faroni. Committee Members: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiróz and Mauri Martins Teixeira.

The objective of this research was to evaluate immediate and latent effect of grain temperature during spraying on residual degradation and biological effectiveness of the insecticides bifentrin and pirimifos-methyl against *Sitophilus zeamais* Motschulsky, 1865, and *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797). Corn grains were sprayed with the insecticides bifentrin, pirimifos-methyl and with a mixture of them with grain temperatures at 25, 30, 35, 40 and 45 °C. The application of these insecticides was optimized using hydraulic beaks with low coefficient variation of liquid distribution. An extraction technique which was optimized from the that of multirresidues of LUKE was used to evaluate levels of residue present. This technique allowed an extraction of active ingredients above 86%. Extraction was made soon after spraying and every 30 days until 90 days from spraying. Twenty adults of *S. zeamais* and of *T. castaneum* were put in Petri dishes with grain treated and maintained in B.O.D. camera type in ideal conditions (27 °C) to evaluate biological effectiveness of the insecticides.

Evaluations were made after 24 and 48 hours of exhibition of insects, soon after spraying and every 15 days, up to 90 days. Data obtained were corrected based on the control with the formula of Abbott. Residues of bifentrin and pirimifos-methyl were reduced along storage time and temperature increase of corn grain during spraying with bifentrin or pirimifos-methyl. This resulted in higher degradation of the insecticides. Biological effectiveness of bifentrin, pirimifos-methyl and its mixture was also reduced with storage period and temperature increase of corn grain during spraying what contributed to reduction on their effectiveness. The insecticide pirimifos-methyl was more efficient against *S. zeamais* and *T. castaneum* and this last species presented higher sensibility to bifentrin, pirimifos-methyl and to its mixture than *S. zeamais*.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil espera colher, na safra de 2001/2002, cerca de 98.516.500 toneladas de grãos, sendo 71,1% armazenados a granel e 28,9% na forma convencional (CONAB, 2002). Todavia, a massa de grãos, quando armazenada, comporta-se como um ecossistema em que a deterioração é o resultado da interação entre fatores bióticos (os próprios grãos, os insetos e a microflora presente) e fatores abióticos, dentre os quais as condições do ar ambiente (POMERANZ, 1992).

Em geral, distinguem-se dois tipos de perdas na massa de grãos: a quantitativa e a qualitativa. A primeira ocorre quando o produto sofre uma quebra de peso ou de volume e não retrata a degradação nutricional, principalmente devido ao ataque de insetos e roedores. A segunda ocorre quando as qualidades intrínsecas dos grãos são alteradas pela ação de fungos na viabilidade das sementes, na fermentação e nas modificações organolépticas (alteração de gosto e cheiro), ocorrendo conseqüentemente a diminuição nutricional do produto (PEDERSEN, 1992; POMERANZ, 1992). Os produtos já processados também estão sujeitos a perdas, porém o pior dano é a contaminação dos grãos armazenados por insetos, vivos ou mortos, ou em qualquer uma de suas fases de desenvolvimento. Não apenas os insetos, mas também seus produtos metabólicos e outros aspectos do seu processo de vida, tais como excrementos e exúvias, são considerados importantes contaminantes (PEDERSEN, 1992).

Embora não se encontrem dados concretos sobre perdas causadas somente por pragas em estruturas modernas e tradicionais de armazenamento de grãos, estima-se que, em países desenvolvidos, esta perda seja insignificante quando comparada com a de muitos países em desenvolvimento (valores superiores a 15%). As perdas de alimentos em níveis toleráveis estão abaixo de 5% (FARONI e SILVA, 2000).

Prevenção e controle de insetos em produtos armazenados são importantes e, por isso, indispensáveis, porém, em muitas circunstâncias, o mais fácil, rápido e econômico método para controlar insetos é o uso de inseticidas (WHITE e LEESCH, 1996). Ainda de acordo com esses autores, a aplicação de inseticidas na forma líquida, com finalidade protetora, é realizada diretamente sobre os grãos, quando em movimento na correia transportadora. Segundo SALYANI (1994), a aplicação de defensivos tem possibilidade de melhorias através do uso de equipamentos apropriados, da seleção de bicos hidráulicos, da calibração correta e de boas condições climáticas. No entanto, a degradação dos inseticidas começa tão logo eles sejam sintetizados e purificados. Durante o processo de transporte e armazenamento, a degradação dos componentes ativos pode ocorrer devido às condições adversas do ambiente ou ao prolongado período de armazenamento (COATS, 1991). Uma vez preparada a solução, a degradação do inseticida pode ocorrer devido às interações químicas entre as moléculas do inseticida e a água ou outro inseticida utilizado.

Após sua aplicação, o inseticida é exposto a numerosos agentes capazes de transformá-lo em vários outros compostos. A umidade e a temperatura do ambiente e do grão, o estado físico dos grãos, a luz ultravioleta e a luz do sol, a ação microbológica e o pH da água utilizada na preparação da solução inseticida ou do meio onde vão ser armazenados os grãos também podem aumentar a razão de quebra do inseticida em compostos não-tóxicos (CROSBY et al., 1965; KILGORE e LI, 1976; LARKIN e DAY, 1985; MATSUMURA, 1985; COATS, 1991; ARTHUR et al., 1992; WINTERSTEEN e FOSTER, 1992; WHITE e LEESCH, 1996).

De acordo com SAMSON et al. (1988), a taxa de degradação do inseticida aumenta consideravelmente quando o grão está com a umidade em torno de 14%, em equilíbrio com 70% de umidade relativa do ar ou mais. Elevados teores de umidade podem acelerar a degradação de muitos inseticidas devido ao aumento da atividade enzimática das sementes, sendo a reação de hidrólise a principal responsável por essa degradação (ROWLANDS, 1975; ORTH e MINETT, 1975). Além disso, segundo SAMSON et al. (1987), uma outra possível explicação para a redução da eficácia dos inseticidas em grãos com alto teor de umidade é o fato de o inseticida penetrar no interior do grão e então tornar-se indisponível para os insetos pelo simples contato; este processo não é reversível após a secagem do grão tratado.

Altas temperaturas geralmente resultam em rápida degradação do inseticida, embora os insetos estejam mais susceptíveis nesse caso, devido a sua maior atividade metabólica (SUBRAMANYAM e CUTKOMP, 1987). Segundo ROWLANDS (1975) e ORTH e MINETT (1975), altas temperaturas dos grãos causam rápida degradação de muitos inseticidas por estimularem a atividade enzimática destes, que degradam o inseticida principalmente por hidrólise. De acordo com WINTERSTEEN e FOSTER (1992) e HAMACHER et al. (2002), altas temperaturas do ar, no momento da aplicação do inseticida, provavelmente volatilizam o veículo do inseticida, o que leva a significativa influência na perda da sua eficácia, pois, quando o veículo evapora, o princípio ativo do inseticida forma pequenas partículas sólidas que permanecem em suspensão no ar, não atingindo a superfície do grão. Segundo COATS (1991), as baixas temperaturas, especialmente durante o processo de congelamento, também podem contribuir ocasionalmente para a degradação do inseticida, se a sua formulação não for resistente a essa condição ambiental.

Visando reduzir o consumo de energia, aumentar a capacidade de secagem e reduzir os danos térmicos causados pela exposição dos grãos, por longo período, a altas temperaturas, tem-se utilizado um sistema modificado de secagem de grãos conhecido como seca-aeração. Nesse sistema, o grão quente é removido do secador, com até 2,5% de umidade acima do teor recomendado para

o armazenamento. Em seguida, o grão é transferido para um silo onde permanece em descanso por cerca de quatro a dez horas, para que o calor residual redistribua a umidade no seu interior, facilitando a retirada do excesso de umidade quando for aplicada a aeração, num processo que pode durar de seis a doze horas, até o grão atingir a umidade final. Entretanto, se os grãos permanecerem no mesmo silo, após o descanso e a aeração, receberão o tratamento protetor contra insetos no transporte entre o secador e o silo, quando a temperatura do grão poderá estar entre 48 e 60 °C (BROOKER et al., 1978).

Considerando a possibilidade de redução da eficácia do inseticida em razão da alta temperatura do grão, no momento da sua pulverização, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito imediato e latente da temperatura do grão, durante o processo de pulverização, sobre a degradação residual e a eficácia dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil no controle dos insetos *Sitophilus zeamais* Motschulsky, 1865, e *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797).

2. REVISÃO DE LITERATURA

São vários os fatores que podem contribuir para a degradação dos inseticidas utilizados no controle de insetos em grãos armazenados, em compostos não-tóxicos. Dentre esses fatores, a umidade e a temperatura do grão e do ambiente são os principais e, por isso, são os mais estudados (COATS, 1991; ARTHUR et al., 1992; WINTERSTEEN e FOSTER, 1992; WHITE e LEESCH, 1996; HAMACHER et al., 2002).

2.1. Efeito da Umidade

O efeito da alta umidade do grão e do ar intergranular na degradação de inseticidas, aplicados em grãos armazenados, tem sido estudado por diversos autores, como KADOUM e LA HUE (1979), SAMSON et al. (1988) e ZHONG et al. (1995).

2.1.1. Efeito da umidade do grão na degradação do inseticida

Trabalhando com milho e trigo, com 10, 12, 14 e 16% de umidade, KADOUM e LA HUE (1979) observaram que, um dia após a aplicação do organofosforado malation, os grãos com 14 e 16% de umidade apresentaram significativa redução na concentração de resíduo, 27 e 53% no milho e 23 e 36% no trigo, quando comparados com os grãos com teores de umidade de 10 e 12%, que apresentaram redução de 3 e 8% no milho e 4% no trigo. Após 365 dias,

foram encontrados 41, 21, 7 e 3% do resíduo aplicado inicialmente no milho e 34, 24, 8 e 5% do resíduo aplicado no trigo, que possuíam 10, 12, 14 e 16% de umidade, respectivamente. Segundo LEAHEY e CURL (1982), o pirimifós-metil pulverizado no arroz e trigo, a 13% de umidade, apresentou lenta degradação após 24 semanas de armazenamento, conservando pelo menos 70% do resíduo inicial. No entanto, nos grãos com 20% de umidade, a degradação do inseticida foi muito mais rápida, alcançando mais de 52%.

SAMSON et al. (1987) observaram que a atividade do fenitrothion em diversas espécies de Coleoptera foi 15 vezes menor quando a umidade do milho aumentou de 10% para 24%, sendo o limiar para a perda de eficácia quando o milho atingiu cerca de 13 a 14% de umidade. Esses autores ainda observaram que, quando o inseticida foi aplicado no grão seco (12% de umidade) ou úmido (19%) e estes continuaram com o mesmo teor de umidade até o final do bioensaio, a potência relativa do inseticida foi de 1,00 e 0,12 para o resíduo de 7,3 e 5,3 mg kg⁻¹, respectivamente. Quando os grãos, inicialmente a 12 e 19% de umidade, receberam o inseticida após entrarem em equilíbrio a 13 e 14%, respectivamente, apresentaram potências relativas do inseticida no bioensaio de 1,00 e 0,66 para o resíduo de 8,1 e 8,0 mg kg⁻¹, respectivamente. Quando o inseticida foi aplicado no grão com 12 e 19% de umidade e entraram em equilíbrio com cerca de 13% de umidade, antes do bioensaio, a potência do inseticida foi 1,00 e 0,14%, respectivamente, apresentando resíduos de 6,1 e 5,4 mg kg⁻¹. Isso prova que a alta umidade do grão no momento da aplicação do inseticida compromete a sua eficácia por deixá-lo indisponível para o inseto; que a perda de eficácia do inseticida é irreversível (mesmo se secar o grão após a aplicação do inseticida); e que a umidade entre 13 e 14% é o limite para a perda de eficácia do fenitrothion.

Em outro trabalho realizado por SAMSON et al. (1988), foi verificado que o resíduo das três formulações de fenitrothion diminuiu em proporção similar ao aumento do teor de umidade (10, 14 e 18%) dos grãos de milho. Esses autores também observaram que, entre cinco inseticidas organofosforados testados, fenitrothion foi o mais afetado e o clorpirifós-metil o menos afetado pelo aumento

do teor de umidade (14 e 18%) do milho, sendo todos mais afetados do que o piretróide deltametrina. Os inseticidas à base de piretróide também foram menos afetados pela variação de umidade no grão do que o inseticida à base de carbamato (carbaril). Ao contrário do ocorrido com os organofosforados, que são muito afetados pela umidade do milho, os piretróides foram relativamente insensíveis à variação de umidade. De acordo com ARTHUR et al. (1992), existe relação entre a umidade do grão de trigo (11,2, 12,1 e 13,7%) e a temperatura do ambiente na degradação do inseticida clorpirifós-metil. Os autores observaram, ao final de dois meses, que, na temperatura ambiente de 15 °C, o inseticida sofre degradação apenas nos grãos com teor de umidade acima 13,6%. Para as demais temperaturas avaliadas, sempre houve um aumento da degradação do inseticida com o aumento da umidade do grão, seja no segundo ou no décimo mês de avaliação.

WHITE et al. (1997) observaram que a umidade do trigo tratado com clorpirifós-metil a 1 metro de profundidade manteve-se constante com cerca de 14%, enquanto a umidade dos grãos da superfície variou, durante os 18 meses de armazenamento, entre 12 e 15%. Os pesquisadores acreditam que esse fator pode ter contribuído para a redução dos resíduos dos grãos da superfície, 51%, quando comparados aos 38% dos grãos a 1 metro de profundidade. No trabalho realizado por AFRIDI et al. (2001), os autores mostraram que o efeito da umidade, 10 e 13%, em trigo tratado com clorpirifós-metil e pirimifós-metil, apesar de ser menor do que o efeito da temperatura, foi significativo na degradação desses inseticidas. Neste trabalho, também verificou-se que a umidade do grão pouco influencia na degradação do inseticida permetrina, variando de 68,4 a 73,6%, após 13 semanas, e 44,2 a 41,4%, após 52 semanas, nos grãos com 10 e 13% de umidade, respectivamente, mantidos a 25 °C.

2.1.2. Efeito da umidade do ar ambiente na degradação do inseticida

As atividades do fenitrothion, do clorpirifós-metil e do pirimifós-metil no controle de *T. castaneum* foram similarmente afetadas quando a umidade do milho entrou em equilíbrio com a umidade relativa do ar ambiente a 70%. A

partir desse valor, considerado crítico pelos pesquisadores (SAMSON et al., 1988), a perda da eficácia dos inseticidas aumentou com o aumento da umidade relativa do ar. Confirmando o efeito da umidade do ar na degradação de inseticida, ZHONG et al. (1995) observaram a recuperação de 67% do inseticida carbaril 60 dias após a aplicação em casca de *Picea glauca* (Moench) Voss, quando a umidade do ar era de 97%; e recuperação de 97% quando a umidade do ar era de 33%, ambas a 25 °C.

Foi observado por LESSARD et al. (1998) que o aumento da umidade do grão de trigo de 13,1 para 16,3% teve correlação direta com a diminuição de resíduo de clorpirifós-metil, em todas as temperaturas estudadas, já a partir do momento da pulverização, com redução de 23,4% do resíduo. Essa redução foi mais acentuada no final do experimento, aos 126 dias, com cerca de 86,9% de degradação.

2.2. Efeito da Temperatura na Degradação do Inseticida

Assim como a umidade relativa do ar e a umidade dos grãos, altas temperaturas também podem ser responsáveis pela degradação dos inseticidas aplicados em grãos armazenados, seja a temperatura do ambiente, seja a dos grãos durante a pulverização ou durante a sua secagem (ARTHUR et al., 1992; WINTERSTEEN e FOSTER, 1992; LESSARD et al., 1998; e HAMACHER et al., 2002).

2.2.1. Efeito da temperatura do ambiente na degradação do inseticida

O efeito de várias temperaturas do ambiente, 15, 20, 25, 30 e 35 °C, foi associado ao efeito da umidade do grão de trigo na degradação de clorpirifós-metil. ARTHUR et al. (1992) verificaram que, quanto maior a temperatura do ambiente, maior é a degradação desse inseticida, podendo ser observado esse efeito já nos final do segundo mês de armazenamento, quando as perdas chegaram a atingir 72,9%, quando o trigo, com 13,7% de umidade, foi mantido a 35 °C. Ao final de 10 meses de armazenamento, os grãos mantidos a 20 °C e em alta umidade (13,7%), ou mantidos em qualquer temperatura superior a 25 °C e

qualquer umidade, apresentaram níveis de resíduos de clorpirifós-metil insuficientes (<1,4 ppm) para causar qualquer mortalidade em *S. oryzae* (L.).

De acordo com LESSARD et al. (1998), a temperatura do ambiente tem grande influencia na degradação do clorpirifós-metil aplicado em trigo, pois, ao final de 126 dias, o trigo com 13,1% de umidade, mantido a 16 °C, possuía 11,5 e 102,7% a mais de resíduo do que o trigo mantido a 23 e 30 °C, respectivamente. No trabalho realizado por AFRIDI et al. (2001), foi avaliado o efeito de diferentes temperaturas do ambiente, 25, 30, 35 e 40 °C, e de dois diferentes teores de umidade do grão de trigo, sobre a degradação dos inseticidas clorpirifós-metil, pirimifós-metil e permetrina, durante o período de 52 semanas. Os autores observaram que o efeito termal teve significativa influência na degradação destes inseticidas, sendo a permetrina a mais estável e o clorpirifós-metil o mais degradável. Os resíduos de clorpirifós-metil, pirimifós-metil e permetrina restantes nos grãos de trigo a 10% de umidade variaram de 11,8 a 3,6%, 59,3 a 5,4%, e 68,4 a 40,7%, nas temperaturas de 25 e 40 °C, respectivamente, após 13 semanas de aplicação. Já após a 52ª semana, os resíduos dos mesmos inseticidas variaram de 1,8 a 0,0, 7,8 a 0,0 e 44,2 a 3,0% nas mesmas condições de temperatura do ambiente e da umidade do grão.

Em recentes estudos, HAMACHER et al. (2002) verificaram o efeito de diferentes temperaturas do ambiente, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 °C, no momento da pulverização do pirimifós-metil no milho, na degradação do resíduo desse inseticida. Os pesquisadores verificaram que o resíduo deste inseticida diminuiu com o período de armazenamento e com a temperatura do ar durante a pulverização, variando de 11,0 a 4,8 ppm, logo após a pulverização a 25 e 50 °C, e de 3,9 a 1,1 ppm, 90 dias depois da pulverização a 25 e 50 °C, respectivamente. A mesma tendência foi observada na mortalidade de *S. zeamais*, que variou de 98,7 a 26,2%, no período entre a pulverização a 25 °C e 90 dias após, e de 95,4 a 2,5% quando pulverizado a 50 °C, durante o mesmo período de 90 dias.

2.2.2. Efeito da temperatura do grão na degradação do inseticida

O único trabalho disponível relacionando o efeito da temperatura do grão, no momento da pulverização, na degradação do inseticida foi o de WINTERSTEEN e FOSTER (1992), que observaram que diferentes temperaturas do grão de milho (grão quente: 48 ou 71 °C; e grão frio: 21 °C), no momento da pulverização com malation, não reduzem, significativamente, o resíduo desse inseticida, embora o milho a 71 °C tenha apresentado menor quantidade de resíduo que os demais 15 dias após a pulverização.

2.2.3. Efeito da temperatura do ar de secagem na degradação do inseticida

Foi observado, por WINTERSTEEN e FOSTER (1992), que a temperatura do ar no processo de secagem acelerou a degradação do inseticida malation quando este foi aplicado no milho úmido. Os autores observaram que o milho seco a 21, 38 ou 71 °C conservavam, após a secagem, 53, 47 e 25% do inseticida aplicado inicialmente. Estes pesquisadores avaliaram, também, o efeito da temperatura, ao longo do armazenamento, na degradação do inseticida malation. Observaram que os grãos tratados e secos nas temperaturas de 21, 48 e 71 °C quando armazenados a 3 °C, por quatro meses, mantiveram os mesmos níveis de resíduos do malation. Todavia, quando armazenados por sete meses, a 16 °C, à medida que se aumentou a temperatura do ar de secagem, maior foi a degradação do inseticida.

Por fim, WINTERSTEEN e FOSTER (1992) verificaram que diferentes tipos de formulações reagem diferentemente à degradação pelo efeito da temperatura, quando aplicadas no milho antes da secagem. Independentemente da temperatura de secagem, 21, 48 ou 71 °C, o milho tratado com formulação em pó apresentou maior nível de malation do que os grãos tratados com formulação concentrada emulsionável. Porém, com o tempo de armazenamento, o decréscimo de resíduo nas duas formulações não diferiram significativamente.

2.3. Efeito da Aeração na Temperatura e Umidade do Grão Armazenado

O efeito da aeração em milho tratado ou não com pirimifós-metil foi observado por ARTHUR e THRONE (1994). Os autores observaram que o milho não-aerado sempre atingiu maiores temperaturas e maiores teores de umidade do que o aerado. Com isso, observaram que o pirimifós-metil no milho não aerado degradou-se mais rapidamente e que o milho não-tratado e não-aerado apresentou maior quantidade de insetos e maior porcentagem de grãos danificados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para a avaliação do efeito imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a degradação e eficácia biológica dos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e da mistura deles em grãos de milho, o trabalho foi desenvolvido em quatro etapas. Na primeira etapa, multiplicou-se a criação dos insetos *Sitophilus zeamais* Motschulsky, 1865, e *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797) para a realização dos ensaios de eficácia biológica; na segunda etapa, ensaiou-se o conjunto pulverizador, de forma a garantir uma pulverização uniforme sobre os grãos de milho; na terceira, determinou-se o nível de resíduo dos inseticidas presente nos grãos de milho pulverizados nas diferentes temperaturas; e, na quarta etapa, avaliou-se a eficácia biológica dos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e da mistura, pulverizados em grãos de milho, nas temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C, sobre os insetos *S. zeamais* e *T. castaneum*.

3.1. Criação de Insetos

Os insetos adultos utilizados nos ensaios biológicos pertencem às espécies *S. zeamais* e *T. castaneum* (Figuras 1a e b), todos provenientes de criações de laboratório. Os insetos foram criados em frascos de vidro, com aproximadamente 30 cm de altura e 15 cm de largura. Dentro destes frascos, cerca de um quilo de milho, a 13% de umidade base úmida (b.u.), foi oferecido

como alimento, utilizando-se grão inteiro para *S. zeamais* e grão moído para *T. castaneum*.



Figura 1 – Adultos das espécies *Sitophilus zeamais* (a) (Esc. 17:1) e *Tribolium castaneum* (b) (Esc. 20:1).

As populações de *T. castaneum* e *S. zeamais* foram mantidas em câmara climática de 8 m³ (Figura 2) à temperatura de 27±1 °C e 55±5% de umidade relativa (UR), condições ótimas para as espécies em estudo (REES, 1996).



Figura 2 – Vista frontal da câmara climática utilizada na criação dos insetos (Esc. 1:50).

Os insetos, não-sexados e de idades variadas, foram coletados aleatoriamente para cada ensaio.

3.2. Avaliação de Bicos Hidráulicos

No mercado, existem vários tipos de bicos hidráulicos que fornecem vazão nominal específica à pressão de 2,8 bar, podendo produzir resultados diferentes, em função da pressão de trabalho. Dessa forma, foram testados os bicos hidráulicos XR8001, TP650067 e TP800067, todos do tipo leque, marca Teejet. De cada vazão nominal, foram testados cinco bicos hidráulicos, coletados aleatoriamente em um lote de dez. A avaliação destes bicos hidráulicos foi realizada no Laboratório de Mecanização Agrícola, do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), da Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa (MG). Utilizou-se um banco de ensaio para bicos hidráulicos constituído de calhas de 5 cm de largura e 5 cm de altura, com barra porta-bicos de altura regulável (Figura 3a). O equipamento de pulverização é constituído por uma bomba hidráulica de pistão acionada por um motor elétrico, uma válvula reguladora de pressão, um manômetro, uma barra porta-bicos e um reservatório com água (Figura 3b) (MATUO, 1990; TEIXEIRA, 1997).



(a)



(b)

Figura 3 – Banco de ensaio de bicos hidráulicos (a) (Esc. 1:35) e equipamento de pulverização (b) (Esc. 1:32).

Tomando-se como referência a crista entre duas canaletas, acima do qual se encontra o bico hidráulico, considerou-se como posição negativa as canaletas localizadas à esquerda e como posição positiva as localizadas à direita da crista.

Inicialmente, foi coletada a vazão individual de cada bico durante um minuto, com cinco repetições para cada pressão recomendada pelo fabricante (1, 2, 3 e 4 bar), para se verificar a similaridade da vazão dos bicos.

Para avaliar o perfil de distribuição dos bicos hidráulicos, combinou-se cada pressão de pulverização (1, 2, 3 e 4 bar) com as alturas da barra porta-bicos (10, 15 e 20 cm), em três repetições para cada combinação. Para a avaliação, instalou-se apenas um bico na barra, de tal forma que o seu jorro ficasse paralelo à barra. Em seguida, o sistema foi ligado por 1 minuto. Feita a pulverização, a água de cada calha foi coletada numa proveta graduada. Este procedimento foi repetido com os cinco bicos hidráulicos de cada vazão nominal.

Com os valores médios de cada combinação, calculou-se o coeficiente de variação (CV) dos volumes coletados pela Equação 1. De acordo com TEIXEIRA (1997), o coeficiente de variação é o critério adotado para se avaliar a uniformidade de distribuição do bico hidráulico. Dessa forma, obteve-se, para cada bico hidráulico, a uniformidade de distribuição de inseticida na faixa de cobertura. Calculou-se, também, a vazão total à direita e à esquerda de cada bico, para se conhecer a simetria da distribuição do líquido, ou seja, o volume de líquido distribuído em cada lado do jato do bico:

$$CV = 100 \left(\frac{\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\frac{\sum x_i}{n}} \right) \quad \text{Eq.(1)}$$

sendo CV = coeficiente de variação (%)

x_i = volume na posição i (L)

\bar{x} = volume médio (L)

i = posição no banco de ensaio

n = número de amostras

Os bicos hidráulicos foram testados novamente nos ângulos de 20, 40, 60 e 70° em relação ao eixo da barra (Figura 4), nas alturas de 10, 15 e 20 cm, tendo em vista a diminuição do coeficiente de variação da distribuição de líquido, desde que não alterasse a faixa de cobertura de 20 cm de largura.

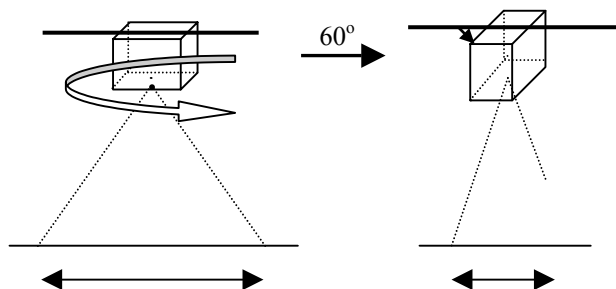


Figura 4 – Esquema do giro do bico hidráulico na barra porta-bicos, com redução da largura da faixa de pulverização.

3.3. Avaliação dos Efeitos Imediato e Latente da Temperatura do Grão de Milho sobre a Persistência dos Inseticidas Bifentrin e do Pirimifós-metil

Os experimentos para avaliar os efeitos imediato e latente da temperatura do grão sobre a persistência dos inseticidas bifentrin e do pirimifós-metil em milho foram realizados no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Departamento de Química, localizado no Campus da UFV.

3.3.1. Análise de resíduo do bifentrin e do pirimifós-metil em grãos de milho

A identificação do bifentrin e do pirimifós-metil nos extratos das amostras foi feita por cromatografia gasosa, comparando-se, nas condições de análise otimizada, o tempo de retenção da solução-padrão com o da amostra.

Usando a cromatografia gasosa, determinou-se o nível de resíduo do bifentrin e do pirimifós-metil presente nas amostras de milho, após a pulverização (tempo zero) e a cada trinta dias, até completar 90 dias.

Os ensaios foram realizados em triplicatas, tanto para as amostras pulverizadas com inseticidas como para aquelas pulverizadas apenas com água.

As testemunhas foram necessárias para garantir que o milho não tivesse sido previamente contaminado com os inseticidas e que não houvesse interferentes com o mesmo tempo de retenção dos inseticidas nas condições cromatográficas otimizadas.

Em todas as análises, foram empregados solventes específicos para análise de resíduos (p.a.r.).

3.3.2. Preparo das soluções-padrão

A solução estoque de bifentrin ($100,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) foi preparada a partir do padrão, com 92,2% de pureza, fornecido pela FMC[®] do Brasil, sendo 0,01084 g dissolvido e diluído em hexano, para 100,0 mL. Foram preparadas soluções-padrão de bifentrin nas concentrações de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 3,0; e $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, a partir da solução estoque de $100,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, e $0,00001 \mu\text{g mL}^{-1}$ a partir da solução-padrão de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

A solução estoque de pirimifós-metil ($1.000,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) foi preparada a partir do inseticida-padrão, com 91,5% de pureza, fornecido pela Zeneca do Brasil, sendo 0,11 mL diluído para 100,0 mL, em hexano. A partir da solução estoque de $1.000,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, prepararam-se soluções-padrão nas concentrações de 0,2; 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0; 25,0; 50,0; e $100,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.3.3. Condições de análise

Na análise por cromatografia gasosa, as condições analíticas como temperatura, vazão dos gases e escolha do tipo de coluna cromatográfica são fatores importantes que devem ser considerados, para garantir melhor eficiência da análise (LOPES, 2000).

A identificação e quantificação dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil em cromatografia gasosa foram realizadas usando-se um detector de captura de elétrons (ECD) e um detector de ionização em chama (FID) para os respectivos inseticidas. As condições ideais de análise foram estabelecidas em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-17A, utilizando-se o sistema manual

de injeção para a análise do bifentrin e o automático de injeção para análise do pirimifós-metil.

Para a análise cromatográfica do bifentrin, as condições analíticas adotadas foram otimizadas a partir das utilizadas pelo Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA):

- Coluna SGE HT5, com fase estacionária composta por siloxano-carborano (equivalente a 5% de fenilsiloxano), 25 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,1 μm .
- Temperatura da coluna: 240 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (1 min).
- Temperatura do injetor: 280 $^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura do detector (ECD): 300 $^{\circ}\text{C}$.
- Volume injetado: 1,0 μL .
- Vazão do gás de arraste: 1,2 mL min^{-1} .
- Gás de arraste: Nitrogênio.
- Divisão de fluxo (“razão split”): 1:5.

Na análise cromatográfica do pirimifós-metil, as condições analíticas adotadas foram adaptadas das utilizadas por HAMACHER (2000), sendo elas:

- Coluna BP-5, com fase estacionária composta por 95% de metilsiloxano e 5% de fenilsiloxano, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 1 μm .
- Temperatura da coluna: 220 $^{\circ}\text{C}$ (7 min).
- Temperatura do injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura do detector (FID): 300 $^{\circ}\text{C}$.
- Volume injetado: 1,0 μL .
- Vazão do gás de arraste: 1,2 mL min^{-1} .
- Gás de arraste: Nitrogênio.
- Divisão de fluxo (“razão split”): 1:5.

3.3.4. Limite de detecção e linearidade de resposta do detector para o bifentrin e para o pirimifós-metil

A avaliação da resposta do detector para determinado composto consiste na determinação do limite de detecção, ou quantidade mínima detectável, deste composto e da linearidade de resposta do detector, sendo esta última medida por meio da curva de linearidade (LOPES, 1999).

O limite de detecção do bifentrin e do pirimifós-metil foi obtido injetando-se soluções-padrão em concentrações decrescentes até que o sinal fosse igual a duas vezes o ruído de fundo do detector (COLLINS et al., 1997). Injetaram-se soluções-padrão nas concentrações de 5,0; 3,0; 1,0; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1; e 0,00001 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de bifentrin e concentrações de 100,0; 50,0; 25,0; 10,0; 8,0; 5,0; 3,0; 1,0; e 0,2, $\mu\text{g mL}^{-1}$ de pirimifós-metil.

Avaliou-se a linearidade de resposta do detector, injetando soluções-padrão de bifentrin nas concentrações crescentes de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 3,0; e 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, e pirimifós-metil nas concentrações de 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0; 25,0; 50,0; e 100,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. De posse das áreas dos picos obtidos e das respectivas concentrações, construiu-se a curva analítica (área x concentração em $\mu\text{g mL}^{-1}$) e avaliou-se a linearidade de resposta (R^2). De acordo com LOPES (1999), a curva analítica é utilizada para verificar a linearidade de resposta do detector. Isto é muito importante, pois assim podem-se estabelecer as faixas de concentração em que as respostas do detector são lineares, o que permite selecionar curvas analíticas adequadas para as análises dos produtos de interesse.

3.3.5. Extração dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil

Para a extração do bifentrin e do pirimifós-metil, adotou-se uma metodologia otimizada pelo Laboratório de Química Analítica e Ambiental/UFV, baseada na utilizada pelo IMA, ambas adaptadas a partir da técnica de extração de multirresíduos descrita por LUKE et al. (1975). Nesse processo de otimização, foram testadas diferentes combinações de volumes de hexano, acetona e diclorometano, quantidades de milho e tempos de agitação.

A eficiência da técnica de extração dos inseticidas em milho foi testada mediante a adição de quantidade conhecida de bifentrin (1,0 mL da solução-padrão de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) e de pirimifós (1,0 mL da solução-padrão de $100,0 \mu\text{g mL}^{-1}$). Após fortificação, os princípios ativos foram extraídos das amostras e analisados por cromatografia gasosa. Em seguida, avaliou-se a taxa de recuperação dos inseticidas.

A metodologia de extração do bifentrin e do pirimifós-metil adotada foi aquela que forneceu melhor taxa de recuperação, sendo descrita a seguir: uma amostra de cerca de 10,0 g de milho foi misturada a 25,0 mL de acetona, 10,0 mL de hexano e 15,0 mL de diclorometano em um erlenmeyer, e agitada por 30 minutos em um agitador de bandeja. O extrato foi filtrado através de funil de Buchner, que continha papel-de-filtro e sulfato e sódio. O erlenmeyer foi lavado com 15,0 mL de diclorometano, que, após filtrado, misturou-se com o extrato anterior. Em seguida, o extrato foi transferido para um balão de fundo redondo e, em um rota-vapor, foi concentrado a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, fez-se a recuperação do extrato para cerca de 4,0 mL, transferindo o produto de duas lavagens do balão com hexano para um balão volumétrico de 10,0 mL. Depois de o volume do balão volumétrico ser aferido com hexano, retirou-se $1,0 \mu\text{L}$ para se injetar no cromatógrafo. Até esse momento, as amostras foram mantidas em geladeira.

3.3.6. Quantificação do bifentrin e do pirimifós-metil

A concentração dos produtos de interesse nas amostras foi determinada a partir de uma curva analítica, que relaciona as respectivas concentrações das soluções-padrão com as áreas dos picos nos cromatogramas. Obteve-se, por regressão linear, a equação da reta que permitiu calcular a concentração do produto na amostra, a partir do valor da área do pico no cromatograma. Esta concentração foi corrigida em função da taxa de recuperação do método de extração.

3.4. Efeito da Temperatura do Grão de Milho, no Momento da Pulverização, sobre a Eficácia Biológica do Bifentrin, do Pirimifós-metil e da Mistura deles

Os experimentos realizados para avaliar o efeito da temperatura do grão de milho, no momento da pulverização, sobre a eficácia biológica do bifentrin, do pirimifós-metil e da mistura deles foram realizados no Setor de Pré-Processamento de Produtos Agrícolas do DEA da UFV.

3.4.1. Histórico da cultura

Foram utilizados grãos de milho (*Zea mays* L.) da variedade AG-1051, colhidos mecanicamente no Campo Experimental do Departamento de Fitotecnia da UFV, situado no município de Coimbra – MG, com teor de umidade em torno de 20% b.u. A área dessa cultura recebeu apenas tratamentos com herbicida, cujo princípio ativo foi o ácido glifosate.

3.4.2. Secagem

Os grãos de milho recém-colhidos foram mantidos em câmara climática a 10 °C até o início do processo de secagem.

A secagem foi realizada em um secador experimental de camada delgada (Figura 5), de 58 cm de diâmetro e 60 cm de altura, de forma que, no final do processo, lotes de 21 kg de grãos de milho atingissem umidade final de 15% b.u. e temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Os grãos de milho foram distribuídos sobre uma bandeja de chapa perfurada, até a altura de 10 cm. A velocidade do ar de secagem foi mantida em 1 m s^{-1} , por meio da regulagem do diafragma acoplado na entrada do ventilador. Através de um termostato, regulava-se a temperatura do ar de secagem.

Para o monitoramento do teor de umidade dos grãos durante o processo de secagem, três amostras de 33 g foram acondicionadas em sacos de tela de algodão, distribuídos no meio da massa. Conhecendo-se o teor de umidade inicial, as amostras foram pesadas, periodicamente, durante o processo de

secagem, visando acompanhar a perda de peso, até a obtenção de umidade final de 15% b.u.



Figura 5 – Vista lateral do secador experimental utilizado para a secagem dos grãos (Esc. 1:43).

3.4.3. Correia transportadora de grãos com equipamento de pulverização

Para simular as condições de um graneleiro, no momento do seu carregamento, com a pulverização dos grãos de milho, dimensionou-se e construiu-se uma correia transportadora, na qual acoplou-se um sistema de pulverização. A correia transportadora possui 1,00 m de comprimento e 0,20 m de largura, e é acionada por um motor de indução trifásico de 1 c.v., acoplado a um inversor de frequência que permite ajustar a velocidade da correia. A capacidade de transporte desta correia foi regulada para 8,25 toneladas por hora. Para a alimentação da correia, construiu-se uma moega com regulagem de vazão, de forma a permitir fluxo uniforme de grãos, formando uma camada fina em toda a extensão da correia transportadora (Figuras 6a e b).



(a)



(b)

Figura 6 – Correia transportadora de grãos utilizada nos ensaios: vista lateral (a) (Esc. 1:33) e vista frontal (b) (Esc. 1:36).

O sistema de pulverização utilizado, que consiste de um depósito da calda, bomba de pressão constante a gás (dióxido de carbono), manômetros, conjunto de mangueiras, filtro e bico de pulverização (Figura 7), foi regulado de forma a fornecer uma vazão de calda com o inseticida igual a 12,37 litros por hora.



Figura 7 – Sistema utilizado na pulverização dos grãos de milho (Esc. 1:12).

3.4.4. Inseticidas

Utilizaram-se um inseticida piretróide, um organofosforado e, ainda, uma combinação de ambos.

O inseticida pertencente ao grupo dos piretróides foi o Prostore 25 CE. Seu princípio ativo é o bifentrin, seu nome químico é 2-metil(1,1-bifenil)-3-il metil-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propenil)-2,2-dimetilciclopropano carboxilato e sua fórmula bruta é $C_{23}H_{22}O_2F_3Cl$. As características físico-químicas do bifentrin são: densidade $1,21 \text{ g mL}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e solubilidade em água menor que $0,1 \text{ ppb}$ (FMC, s/d).

O bifentrin age por contato e ingestão e apresenta DL_{50} oral de $1710 \text{ mg kg}^{-1} \text{ pv}^{-1}$. O período de carência em trigo e milho é de 30 dias (ANDREI, 1999; FMC, s/d).

Já o inseticida pertencente ao grupo dos organofosforados foi o Actellic 500 CE, cujo princípio ativo é o pirimifós-metil. Seu nome químico é 0-2-dietilamino-6-metilpirimidin-4-il-0,0-dimetil fosforotionato e sua fórmula bruta é $C_{11}H_{20}N_3O_3PS$. As características físico-químicas do pirimifós-metil são: densidade igual a $1,17 \text{ g mL}^{-1}$, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$; solubilidade em água igual a 5 ppm , a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e miscível na maioria dos solventes orgânicos; e pressão de vapor igual a $1,1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (ICI, s/d).

O pirimifós-metil age por contato e ingestão e apresenta DL_{50} oral de 1.415 mg kg^{-1} por peso vivo (pv). O período de carência em trigo e milho, segundo o fabricante, é de 30 dias (ANDREI, 1999; ICI, s/d).

A dosagem utilizada de bifentrin e de pirimifós-metil foi de 1,5 litro de calda por tonelada de grão, sendo a calda preparada na dosagem recomendada pelo fabricante, isto é, 16 mililitros do produto comercial para 1,5 litro de água. Na calda preparada com a mistura dos dois inseticidas, utilizaram-se oito mililitros de cada produto para 1,5 litro de água. Estas dosagens de inseticidas fornecem a concentração de $0,40 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de bifentrin e $4,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de pirimifós-metil, quando aplicados isoladamente, e a metade destas concentrações quando aplicados juntos na mistura.

3.4.5. Pulverização

Para avaliação da eficácia e persistência do bifentrin, do pirimifós-metil e da mistura deles, os inseticidas foram pulverizados sobre grãos de milho nas

temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Em cada temperatura, foram pulverizados 10,5 mL do inseticida sobre a massa de 7 kg de grãos. Depois da pulverização de cada inseticida, teve-se o cuidado de lavar, com água e sabão neutro, a correia transportadora; para a limpeza do conjunto de mangueiras, filtros e bico hidráulico, pulverizou-se com água pura por um período não inferior a 5 minutos.

3.4.6. Ventilação

Em seguida à pulverização, os grãos de milho foram homogeneizados manualmente e mantidos em repouso pelo tempo mínimo de 6 horas. Depois do repouso, o lote foi ventilado com ar ambiente, por um período de 12 horas, quando atingiu o teor de umidade em torno de 13% b.u. A velocidade do ar, durante o processo de ventilação, foi mantida em $0,30 \text{ m s}^{-1}$. Essa prática é conhecida como seca-aeração (BROOKER et al., 1978). Para a aeração dos grãos, utilizou-se um secador de grãos sem o sistema de aquecimento do ar, cuja camada de secagem tem 1,00 m de diâmetro e 0,20 m de altura. Para se evitar a mistura dos grãos que receberam diferentes inseticidas, a câmara foi dividida em seis sessões, devidamente isoladas com massa de calafetação (Figura 8).



Figura 8 – Sistema de ventilação utilizado no processo de seca-aeração (Esc. 1:29).

3.4.7. Armazenagem

Para as análises dos níveis de resíduos dos inseticidas, amostras de 0,3 kg de grãos de todos os tratamentos foram acondicionadas em sacos de polietileno

fechados e armazenadas em câmara climática a 27 °C e com umidade relativa de 55%, exceto aquelas que seriam analisadas após o processo de secagem. Essas amostras foram colocadas em um freezer, a -18 °C, até o momento das análises. O restante das amostras, acondicionadas também em sacos de polietileno, foram armazenadas na câmara climática até o momento das análises de eficácia.

3.4.8. Eficácia biológica do bifentrin, do pirimifós-metil e da mistura deles, pulverizados sobre grãos de milho em diferentes temperaturas, sobre os insetos *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

Com o objetivo de avaliar a eficácia biológica do inseticida bifentrin, do pirimifós-metil e da mistura deles aplicados sobre os grãos de milho, em cinco temperaturas, no momento da pulverização, foram realizados bioensaios logo após a pulverização e a cada 15 dias, até 90 dias após os tratamentos.

Amostras de, aproximadamente, 50 g de milho tratadas com o inseticida, em quatro repetições, foram distribuídas em placas de Petri. Em seguida, foram colocados sobre os grãos 20 insetos adultos de *S. zeamais* ou de *T. castaneum*. Após este procedimento, as placas foram colocadas em câmaras climatizadas, do tipo B.O.D., reguladas a 27 °C e 55% de UR, condições ideais para o seu desenvolvimento (REES, 1996).

Após 24 e 48 horas da inoculação dos insetos, as placas foram avaliadas, contando-se o número de insetos mortos. Os dados obtidos nesta contagem foram correlacionados com os das amostras-testemunha, pulverizadas apenas com água, nas mesmas condições de temperatura do grão e do ambiente, utilizando-se a fórmula de ABBOT (1925) (Equação 2):

$$\text{Eficácia (\%)} = \frac{\text{mortalidade (\%)} (\text{tratamento}) - \text{mortalidade (\%)} (\text{testemunha})}{100 - \text{mortalidade (\%)} (\text{testemunha})} \quad \text{Eq.(2)}$$

3.5. Análise Estatística

Para as análises estatísticas, utilizou-se o programa SAS, versão 8.0 e, para a geração dos gráficos, o programa Sigma-Plot, versão 4.0. Para análise dos dados de eficácia biológica, utilizou-se regressão, levando-se em conta os dados de eficácia com 24 e 48 horas (variável dependente), o número de dias após a pulverização e a temperatura do grão no momento da pulverização (variáveis independentes). A mesma metodologia foi adotada para análise dos resultados de resíduo presente na amostra, porém substituindo-se os dados de eficácia pelos de resíduo. Foi realizada, ainda, uma correlação entre os níveis de resíduo e os de eficácia biológica de 24 horas e de 48 horas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação de Bicos Hidráulicos

A avaliação dos bicos hidráulicos foi realizada de acordo com TEIXEIRA (1997), que recomenda avaliar, entre os vários itens, a variação da vazão em função da pressão, o perfil de distribuição do jato, a uniformidade de distribuição transversal dos bicos e o ângulo de pulverização.

4.1.1. Vazão dos bicos hidráulicos

Os bicos hidráulicos apresentaram vazões com baixo desvio-padrão, o que demonstra que estas vazões são muito próximas entre si. SMITH et al. (2000) mencionaram que, se o bico hidráulico apresentar variação na vazão de 5% acima ou abaixo da média, deve-se descartá-lo; porém, neste estudo, nenhum ultrapassou esse limite. De acordo com TEIXEIRA (1997), a similaridade na vazão nominal é um indicativo de que os bicos possuem a mesma característica técnica de funcionamento.

Pelos cálculos preliminares, o bico a ser utilizado na pulverização do milho, na esteira de 20 cm de largura, deveria apresentar uma vazão em torno de $0,21 \text{ L min}^{-1}$. Os bicos que apresentaram vazões mais próximas da recomendada foram os XR8001 na pressão de 1 bar (cerca de $0,216 \text{ L min}^{-1}$) e os TP650067 e TP800067 na pressão de 2 bar (cerca de $0,204$ e $0,216 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente) (Quadro 1). De acordo com TEIXEIRA (1997), a variação da pressão no bico

hidráulico pode afetar a qualidade da aplicação, pois pode alterar a vazão do produto, o tamanho das gotas produzidas e a forma do jato.

Quadro 1 – Vazões médias dos bicos hidráulicos em diferentes pressões

Pressão (bar)	Vazão nominal (L min ⁻¹)		
	XR 8001	TP650067	TP800067
1	0,216	0,154	0,154
2	0,305	0,204	0,216
3	0,394	0,259	0,255
4	0,455	0,298	0,297

4.1.2. Perfil de distribuição de líquido dos bicos hidráulicos

De acordo com o Quadro 2A, a altura da barra pulverizadora com os bicos XR8001 e TP800067, não deve ultrapassar 10 cm, enquanto que com o TP650067 não deve ultrapassar 15 cm, pois, acima dessa altura, a faixa coberta pela pulverização ultrapassa os 20 cm de largura da correia transportadora.

O estudo do coeficiente de variação da distribuição do jato dos bicos hidráulicos, apresentado na Figura 9, nas pressões anteriormente determinadas, mostrou que os melhores bicos foram os TP650067, pois apresentam menor coeficiente de variação (39,92%). De acordo com TEIXEIRA (1997), uma boa uniformidade de distribuição de defensivos está diretamente relacionada com baixo coeficiente de variação do bico, o que pode estar relacionado à efetividade do tratamento. De acordo com a norma ECS prEN 12.761-2, o coeficiente de variação da distribuição do jato não deve ser abaixo de 7%, quando se trabalha com a sobreposição dos jatos de vários bicos instalados numa barra. No entanto, quando se trabalha com bicos individualizados, não se tem uma referência do limite do coeficiente de variação, sendo o melhor, nesse caso, o que apresenta menor coeficiente.

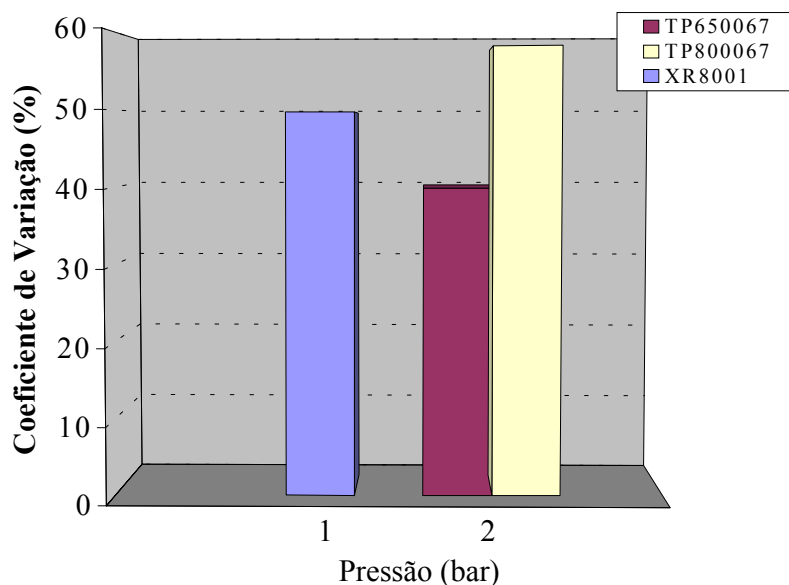


Figura 9 – Coeficiente de variação médio (%) da distribuição de líquido dos bicos hidráulicos XR8001, TP650067 e TP800067, a 15 cm de altura, montados individualmente na barra de ensaio.

Na Figura 10 é apresentado o perfil de distribuição de líquido dos bicos hidráulicos XR8001, TP650067 e TP800067, posicionados a 15 cm da bancada de ensaio, na pressão de 1 bar para o primeiro bico e 2 bar para os demais.

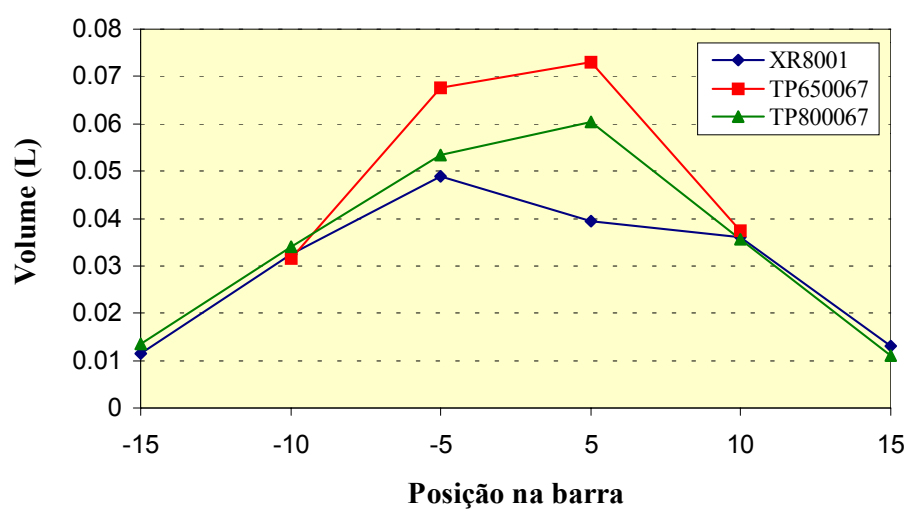


Figura 10 – Representação gráfica do perfil de distribuição de líquido dos bicos hidráulicos XR80001, a 15 cm de altura e com 1 bar de pressão, e TP650067 e TP800067 a 15 cm de altura e com 2 bar de pressão.

Observa-se, na Figura 9, que houve um abaulamento na parte central do perfil de distribuição dos bicos XR8001 e maior deposição de líquido na parte central do jorro, o que, de acordo com FIGUEIREDO (2000), é comum ocorrer em bico tipo leque.

Fazendo-se o estudo da simetria do jorro, isto é, a quantidade de líquido que foi pulverizado para o lado direito e para o lado esquerdo dos bicos hidráulicos, verifica-se, na Figura 11, a qualidade dos bicos estudados, pois há boa simetria dos jorros. As diferenças de volumes coletados foram de 0,0045 L para o XR8001, 0,0115 L para o TP650067 e 0,0060 L para o TP800067.

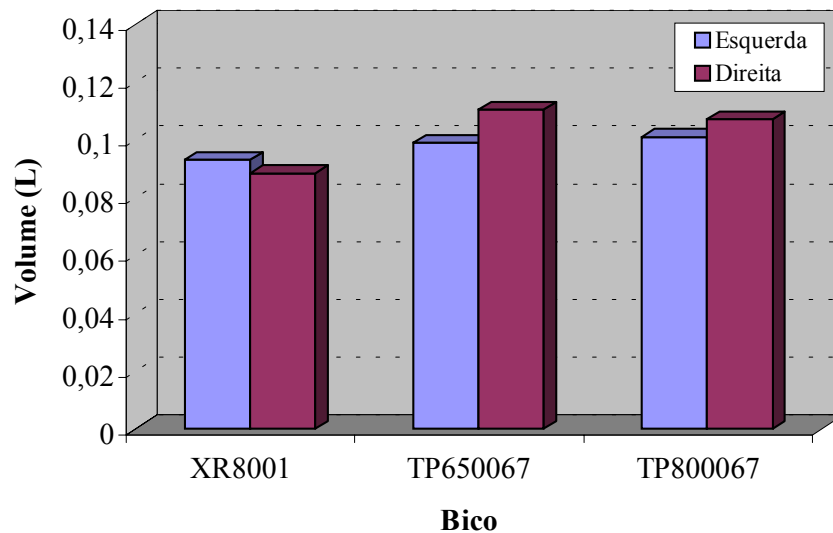


Figura 11 – Simetria do jorro dos bicos XR8001 na pressão de 1 bar e dos bicos TP650067 e TP800067, na pressão de 2 bar e altura da barra portabicos a 15 cm.

4.1.3. Ângulo do bico hidráulico

No Quadro 2, verifica-se que, variando o ângulo ou a altura do bico hidráulico, em relação ao eixo da barra, altera-se o coeficiente de variação do perfil de distribuição de líquido. O efeito do ângulo e da altura dos bicos hidráulico também foram verificados por SMITH et al. (2000). Esses autores

verificaram que, dando um giro de 45° nos 16 bicos hidráulicos de uma barra porta-bicos, tanto nos bicos com leque de 80 quanto nos de 110°, o coeficiente de variação reduziu-se 8,1%, quando comparado à posição inicial (0°), e que, elevando a barra de 33 para 61 cm, esse coeficiente reduziu-se em 16%.

Quadro 2 - Coeficiente de variação média (%) dos bicos hidráulicos, segundo altura da barra e ângulo de rotação do bico, na pressão de 1 bar para o bico XR8001 e 2 bar para os bicos TP650067 e TP800067

Bico	Altura da Barra													
	10 cm					15 cm					20 cm			
	0°	20°	40°	60°	70°	0°	20°	40°	60°	70°	0°	20°	40°	60°
XR8001	42,90	42,77	48,30	58,89	67,92	49,57	61,67	53,53	48,34	58,71	51,40	-	-	-
TP650067	-	-	-	-	-	39,92	42,21	49,28	82,10	-	63,10	69,25	78,24	49,14
TP800067	42,93	46,67	55,14	80,44	-	58,14	51,34	50,11	-	89,13	40,64	-	-	-

(-) Valor não estimado

Observa-se, no Quadro 2, uma tendência de aumento do coeficiente de variação quando se aumenta a altura de cada bico em relação à bancada de testes. Diferentemente, PERECIN et al. (1994) verificaram que, em um conjunto de dez bicos hidráulicos com ângulo de jorro de 110°, elevando-se os bicos de 20 para 44 cm, o coeficiente de variação diminuiu de 6,5 para 3,7.

No Quadro 3A, verifica-se que, quando a barra porta-bicos foi abaixada para 10 cm, os bicos XR8001 e TP800067 passaram a cobrir uma faixa de 20 cm.

Associando-se as informações dos Quadros 2 e 3, verifica-se que, para o bico hidráulico XR8001, os melhores ângulos do bico foram os de 0° e 20°, com altura do bico em relação à bancada de teste igual a 10 cm, pois apresentaram menor coeficiente de variação (42,90% e 42,77%, respectivamente). No entanto, nesses ângulos, a diferença de vazão entre os lados do bico foi maior do que nos demais (0,0140 e 0,0085 L, respectivamente). Já o bico hidráulico TP650067 apresentou menor coeficiente de variação (39,92%) quando estava posicionado sem nenhuma inclinação em relação à barra de pulverização e a 15 cm da mesa.

Por fim, a melhor posição para o bico hidráulico TP800067 é quando ele está a 10 cm da mesa e paralelo à barra pulverizadora, isto é, quando não há ângulo de inclinação, pois nessa situação obteve-se o menor coeficiente de variação (42,93%) para a largura da faixa de pulverização de 20 cm.

Quadro 3 – Diferença de vazão média ($L \text{ min}^{-1}$) entre os lados direito e esquerdo de cada bico, segundo sua altura e ângulo de rotação, na pressão de 1 bar para o XR8001 e 2 bar para os bicos TP650067 e TP800067

Bico	Altura da Barra													
	10 cm					15 cm					20 cm			
	0°	20°	40°	60°	70°	0°	20°	40°	60°	70°	0°	20°	40°	60°
XR8001	0,0140	0,0085	0,0035	0,0055	0,0040	0,0045	0,0240	0,0140	0,0105	0,0085	0,0410	-	-	-
TP650067	-	-	-	-	-	0,0115	0,0220	0,0190	0,0240	-	0,0120	0,0230	0,0220	0,0240
TP800067	0,0080	0,0035	0,0040	-	0,0110	0,0060	0,0005	0,0040	-	0,0040	0,0097	-	-	-

(-) Valor não estimado

Após todo este estudo, optou-se por pulverizar os grãos de milho com o bico TP650067, na altura de 15 cm em relação à bancada e sem inclinação em relação à barra, por ter apresentado menor coeficiente de variação (39,92%) na distribuição do líquido em relação aos demais; por cobrir a faixa desejada de 20 cm de largura, que é a largura da esteira utilizada; por apresentar boa simetria na distribuição de líquido; e por trabalhar com pressão de pulverização maior do que seria possível com o bico XR8001. De acordo com TEIXEIRA (1997), os bicos tipo leque operam melhor na pressão de 2 a 4 bar; logo, trabalhando-se com pressões mais baixas, pode haver uma perda de uniformidade na aplicação, pois o coeficiente de variação torna-se mais alto.

4.2. Avaliação do Efeito da Temperatura do Grão de Milho sobre a Persistência dos Inseticidas Bifentrin e Pirimifós-metil

4.2.1. Análise cromatográfica

Na análise cromatográfica do bifentrin, obteve-se o tempo de retenção entre 3,20 e 3,25 minutos. A Figura 12a apresenta um cromatograma representativo de uma solução-padrão de bifentrin na concentração de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, e a 12b representa o cromatograma do extrato de bifentrin, no tempo zero, obtido a partir do milho que recebeu a aplicação do produto comercial na dose de $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$, a 25°C .

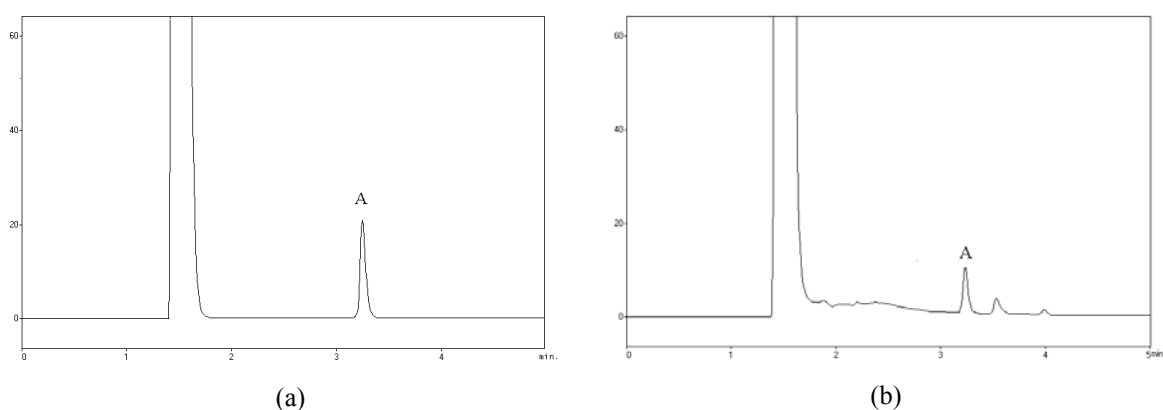


Figura 12 – (a) Cromatograma de uma solução-padrão de bifentrin a $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, em que A é o pico deste inseticida no $t_R = 3,24$ minutos, e (b) cromatograma do extrato do bifentrin recuperado a partir do produto aplicado em milho a 25°C , no tempo zero, em que A é o pico deste inseticida no $t_R = 3,22$ minutos; a concentração aplicada foi de $0,4 \mu\text{g mL}^{-1} \text{ t}^{-1}$.

Na análise cromatográfica do pirimifós-metil obteve-se o tempo de retenção entre 4,10 e 4,16 minutos. A Figura 13a apresenta um cromatograma representativo da solução-padrão de pirimifós-metil na concentração de $8,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, e 13b apresenta um cromatograma do extrato de pirimifós-metil,

obtido no tempo zero, a partir de milho que estava a 25 °C e que foi pulverizado com o produto comercial na concentração de 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

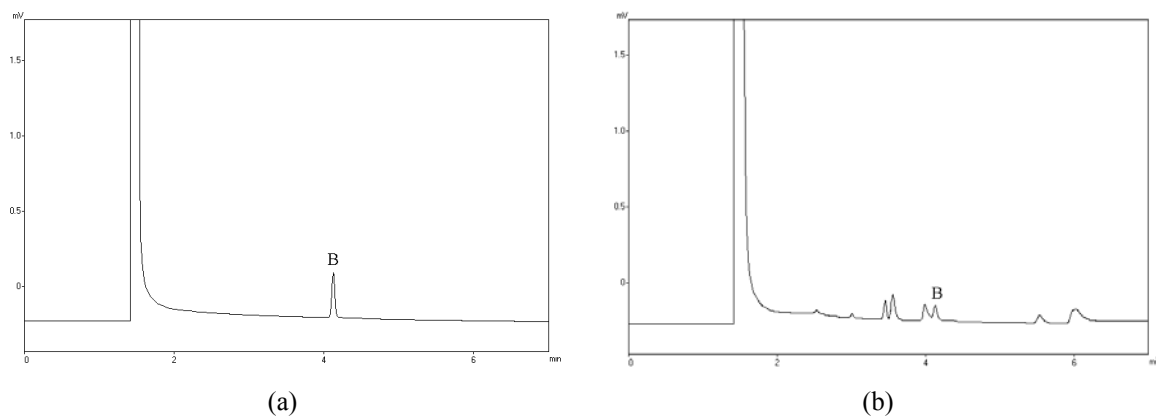


Figura 13 – (a) Cromatograma de uma solução-padrão de pirimifós-metil a 8 $\mu\text{g mL}^{-1}$, em que B é o pico deste inseticida no $t_R = 4,12$ minutos, e (b) cromatograma do extrato do pirimifós-metil recuperado a partir do produto aplicado em milho a 25°C, no tempo zero, em que B é o pico deste inseticida no $t_R = 4,13$ minutos; a concentração aplicada foi de 4 $\mu\text{g mL}^{-1} \text{ t}^{-1}$.

A identificação do bifentrin e do pirimifós-metil nos extratos das amostras foi feita comparando-se o tempo de retenção da solução-padrão com o da amostra.

4.2.2. Limite de detecção e linearidade de resposta do detector ao bifentrin e ao pirimifós-metil

Para as condições analíticas utilizadas, o limite de detecção do bifentrin foi obtido com a injeção de uma solução de concentração de $1,0 \times 10^{-4} \mu\text{g mL}^{-1}$ (1,0 ng mL^{-1}), que forneceu um pico com área média de 266,0 e desvio-padrão de 50,28. Já para o pirimifós-metil, o limite de detecção foi obtido com a injeção de um solução de concentração de 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$, que forneceu um pico com área média de 40,0 e desvio-padrão de 11,14. A diferença entre os limites de detecção é normal, pois, segundo COLLINS et al. (1997), o limite de detecção depende

das características do produto e principalmente do tipo de detector. Como o pirimifós-metil foi analisado no detector de ionização em chama (FID), que é semi-universal e responde, conseqüentemente, a várias classes de compostos, sua sensibilidade é menor. Já o bifentrin foi analisado em um detector de captura de elétrons (ECD), que é específico a poucos compostos, o que o torna mais sensível, propiciando maior precisão na detecção deste inseticida.

Pela curva de linearidade de resposta para o bifentrin (Figura 14), observa-se que não há boa linearidade entre as concentrações 0,1 e 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, o que pode ser observado pela mudança na inclinação da reta na concentração de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e confirmado pelo valor do R^2 da equação da reta da regressão linear. De acordo com MILLER e MILLER (1993), o coeficiente de determinação (R^2) próximo a 100% indica boa faixa de linearidade, o que possibilita uma extrapolação de dados mais segura.

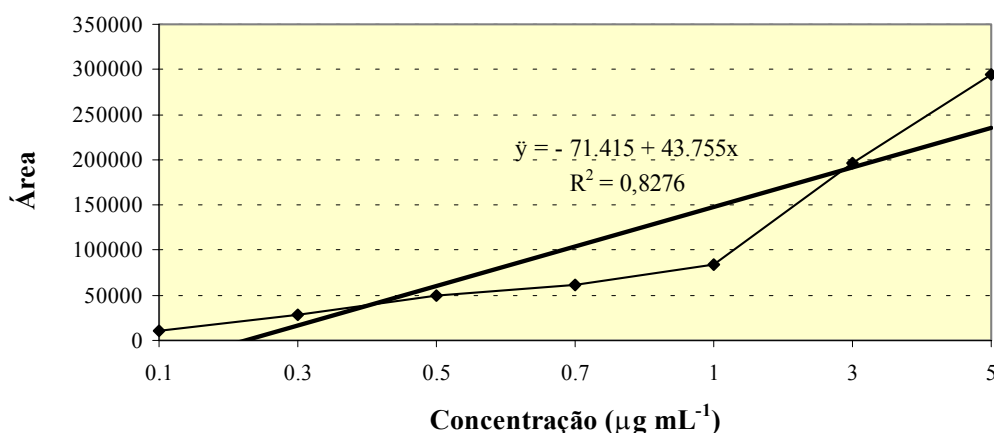


Figura 14 – Curva de linearidade de resposta para a solução-padrão do bifentrin na faixa de concentração entre 0,1 e 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Porém, quando se avalia a linearidade entre as concentração 0,1 e 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 15), que é a faixa de concentração encontrada após utilização da dosagem do produto comercial, observa-se boa linearidade, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9954. De acordo com LOPES (2000), com a curva

de linearidade é possível determinar as faixas de concentração em que as respostas dos detectores são lineares, facilitando, com isso, a quantificação das amostras.

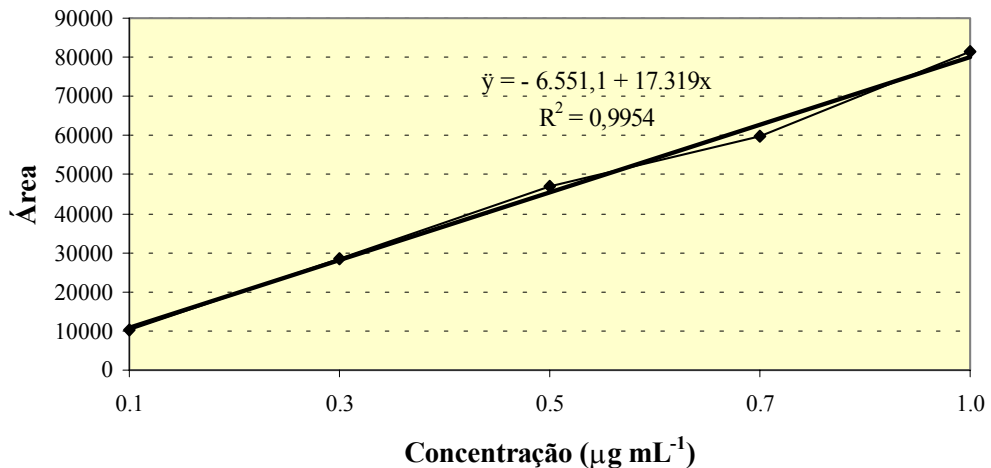


Figura 15 – Curva analítica do bifentrin na faixa de concentração entre 0,1 e 1 µg mL⁻¹.

A Figura 16 mostra que o pirimifós-metil, semelhantemente ao bifentrin, não apresenta linearidade na faixa de concentração estudada entre 1,0 e 100,0 µg mL⁻¹, o que é caracterizado pelas três mudanças de inclinação da reta e pelo coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,8074. De acordo com MILLER (1988), essa mudança na linearidade entre faixas de concentração está relacionada à sensibilidade do detector para diferentes concentrações. Após uma análise global das Figuras 15 e 17, pode-se inferir que a linearidade do bifentrin ocorre em uma faixa menor do que a do pirimifós-metil. Segundo COLLINS et al. (1997), os detectores devem responder de maneira linear a uma grande faixa de concentração do produto a ser analisado para facilitar a quantificação das amostras.

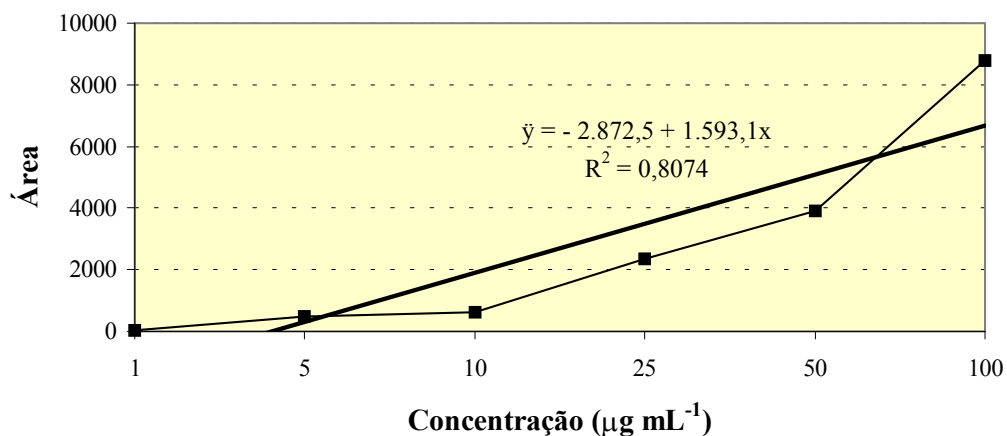


Figura 16 – Curva de linearidade de resposta para a solução-padrão do pirimifós-metil na faixa de concentração entre 1,0 e 100,0 µg mL⁻¹.

De acordo com a Figura 17, quando se trabalha com a faixa de concentração do pirimifós-metil entre 1,0 e 10,0 µg mL⁻¹, que é encontrada após utilização da dosagem do produto comercial, verifica-se boa linearidade, o que pode ser comprovado pelo coeficiente de determinação (R^2) superior a 99%, indicando que a resposta do detector é proporcional à concentração em toda a faixa de concentração estudada.

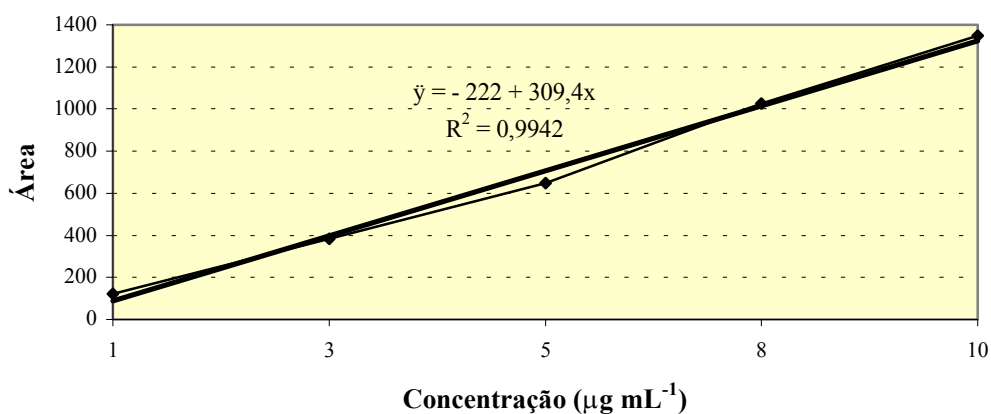


Figura 17 – Curva analítica do pirimifós-metil na faixa de concentração entre 1 e 10 µg mL⁻¹.

4.2.3. Eficiência da extração do bifentrin e do pirimifós-metil

Os testes de recuperação são necessários em qualquer procedimento analítico envolvendo métodos de extração, para que se tenha certeza da eficiência do método utilizado. Para isso, quantidades conhecidas da solução-padrão são adicionadas às amostras de mesma natureza das que serão analisadas e, no final, o resultado é avaliado verificando-se a percentagem de recuperação de cada concentração da solução-padrão na amostra (LOPES, 1999).

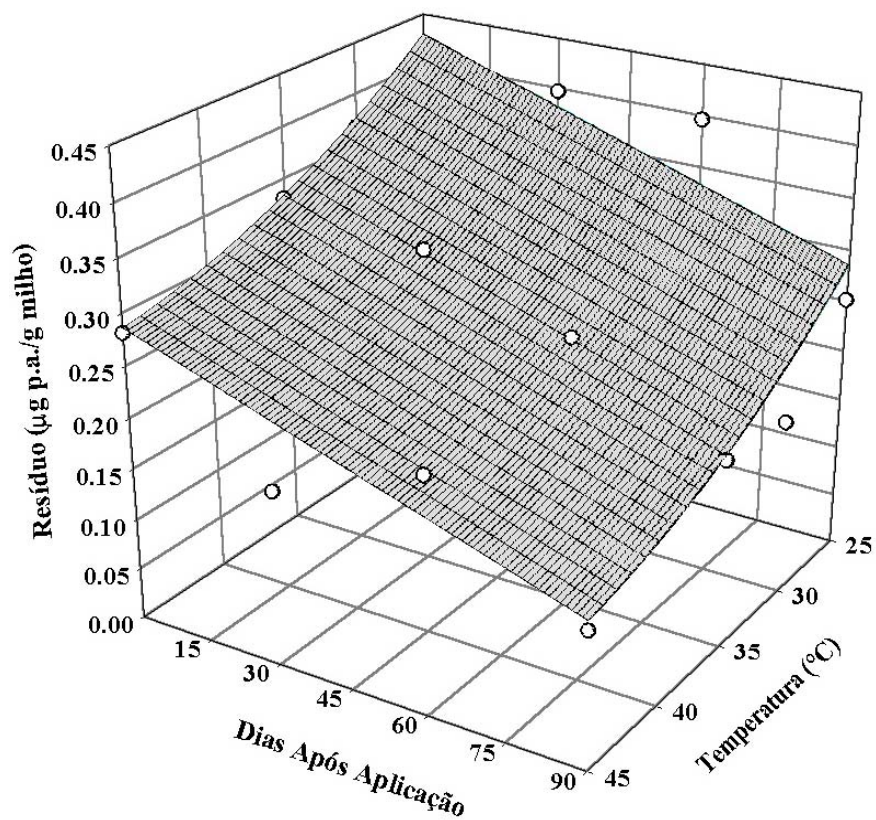
Deve-se ressaltar que tanto o bifentrin quanto o pirimifós-metil foram extraídos utilizando-se o mesmo processo, o que proporcionou agilidade no processo e economia de solvente, pois os dois inseticidas foram extraídos simultaneamente quando aplicados juntos sobre o milho. O resultado obtido com o teste de recuperação da solução fortificada de bifentrin foi de 86,2% e com a solução fortificada de pirimifós-metil foi de 86,1%, valor semelhante ao obtido por HAMACHER (2000). Por esses valores percentuais de recuperação, observa-se que o resultado obtido foi satisfatório, pois, segundo CLESCERI et al. (1989), os valores percentuais de recuperação de resíduos devem ser superiores a 80%.

4.2.4. Efeito imediato e latente de cinco temperaturas dos grãos de milho, no momento da pulverização, sobre a degradação dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil

Na Figura 18 é apresentado o efeito da temperatura do grão de milho, no momento da pulverização com bifentrin, e do tempo de armazenamento sobre o nível de resíduo encontrado nele. Observa-se que, independentemente da temperatura do grão, no momento da pulverização, ocorreu redução do resíduo de bifentrin no milho ao longo do período de armazenamento. Relata-se, por exemplo, que a quantidade de resíduo, após a pulverização com bifentrin nos grãos, à temperatura de 25 °C, foi, em média, 0,40 µg do princípio ativo (p.a.) por grama de milho e que, após 90 dias de armazenamento, a quantidade de resíduo encontrada nos grãos foi de 0,25 µg p.a. por grama de milho, significando uma redução de cerca de 37%. FRANKLIN et al. (1993/94) também observaram cerca de 80% de redução do resíduo de deltametrina aplicada em

milho 20 dias após a pulverização, a partir qual, esta concentração manteve-se estável até o final dos sete meses de armazenamento.

Analisando-se o efeito da temperatura do grão no momento da pulverização com bifentrin, verifica-se, também, que ocorreu redução na quantidade de resíduo encontrado nos grãos de milho, quando aumentou-se a temperatura dos grãos. O nível de resíduo encontrado nos grãos a 25 e 45 °C, logo depois da pulverização, foi de 0,40 e 0,28 µg p.a. por grama de milho, respectivamente. AFRIDI et al. (2001) observaram que, após 13 semanas de armazenamento, o trigo mantido a 25 e 40 °C perderam 31,6 e 59,3% do resíduo inicial do piretróide permetrina, respectivamente, e que após 26 semanas, a perda aumentou para 38,5 e 68%, respectivamente.



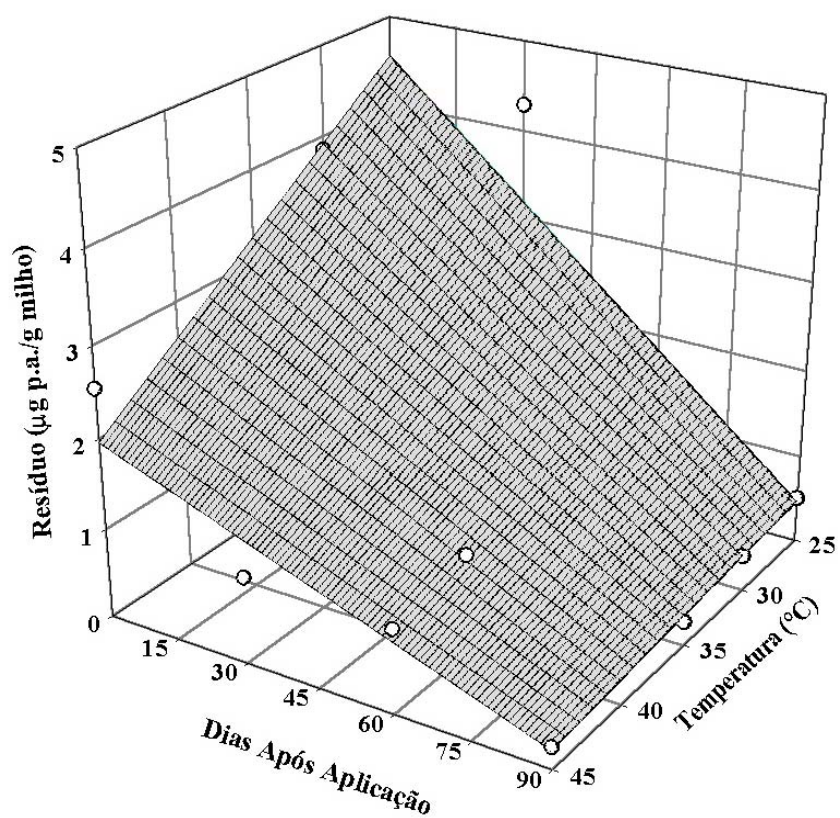
$$\bar{Y} = 0,87 - 0,002.X - 0,023.Z + 0,0002.Z^2 \quad (R^2_{\text{ajust.}} = 0,80; p < 0,0001; f = 21,63; \text{GLres} = 12)$$

Figura 18 - Efeito da temperatura dos grãos (Z), no momento da pulverização com bifentrin, e do tempo de armazenamento (X) no nível de resíduo (\bar{Y}) encontrado no milho.

O efeito imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a degradação do inseticida pirimifós-metil sobre o milho é apresentado na Figura 19. Em todas as temperaturas dos grãos, no momento da pulverização, verifica-se que há redução do resíduo de pirimifós-metil no milho, ao longo do período de armazenamento. Observou-se, a 25 °C, mais de 4,3 µg do princípio ativo de pirimifós-metil por grama de milho, logo depois da pulverização; no entanto, quando os grãos se encontravam a 45 °C, o nível de resíduo foi da ordem de 2,5 µg p.a. por grama de milho, significando uma redução de mais de 40% no nível de resíduo de pirimifós-metil. Resultados semelhantes foram obtidos por HAMACHER et al. (2002), quando analisaram o nível de resíduo do pirimifós-metil em grãos de milho pulverizados em diferentes temperaturas do ar ambiente. Os autores encontraram, após a pulverização, resíduo de 11,0 µg p.a. por grama de milho, quando os grãos foram pulverizados na temperatura ambiente de 25 °C, e a 50 °C, o nível de resíduo foi de 4,8 µg p.a.

Analisando-se o efeito do tempo de armazenamento na degradação do resíduo de pirimifós-metil, observa-se, também, que o nível de resíduo de pirimifós-metil reduz-se com o tempo, em qualquer uma das temperaturas iniciais dos grãos. A redução do nível de resíduo ainda é mais acentuada quando a temperatura do grão no momento da pulverização é mais elevada. Como exemplo, observa-se que após a pulverização do pirimifós-metil nos grãos que apresentavam temperaturas de 25 °C e 45 °C, foram encontrados 4,3 e 2,5 µg p.a. por grama de milho, respectivamente; no entanto, 90 dias depois da pulverização, nas mesmas temperaturas dos grãos, encontraram-se 0,5 e 0,2 µg p.a. de pirimifós-metil por grama de milho, respectivamente. Obtêm-se uma redução acima de 85 e 90% do resíduo de pirimifós-metil quando se avalia a quantidade de resíduo nos grãos de milho, pulverizados nas temperaturas de 25 e 45 °C, respectivamente, 90 dias depois da aplicação. BEASLEY et al. (1993) e AFRIDI et al. (2001) também observaram que o resíduo de pirimifós-metil, aplicado em trigo, reduz-se ao longo do armazenamento e que essa redução é mais rápida quando a temperatura do ar é mais alta. Por outro lado, BENGSTON et al. (1983) observaram que o resíduo de pirimifós-metil aplicado em sorgo permaneceu

praticamente constante durante 24 semanas de armazenamento, à temperatura de 25°C, o que pode ser devido às diferenças morfológicas das espécies de grãos. A diferença de quantidade de resíduo de pirimifós-metil encontrada em diferentes espécies de grãos também foi verificada por KADOUM e LAHUE (1979). Estes autores encontraram 6,7 e 7,5 mg de pirimifós-metil por quilo de milho e trigo, respectivamente, 60 dias após o armazenamento.



$$\bar{Y} = 7,81 - 0,078.X - 0,134.Z + 0,001.X.Z \text{ (R}^2\text{ajust.} = 0,67; p < 0,0001; f = 24,26; \text{GLres} = 31)$$

Figura 19 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com pirimifós-metil, e do tempo de armazenamento (X) no nível de resíduo (\bar{Y}) encontrado no milho.

4.3. Efeito Imediato e Latente da Temperatura do Grão, no Momento da Pulverização, sobre a Eficácia dos Inseticidas Bifentrin, Pirimifós-metil e da Mistura Deles sobre *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

Será apresentado e discutido a seguir o efeito imediato e latente de cinco temperaturas dos grãos, no momento da pulverização, sobre a eficácia dos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e da mistura deles nos insetos das espécies *S. zeamais* e *T. castaneum*. Sabe-se que a quantidade de resíduo presente nos grãos, depois da pulverização com um inseticida, é a principal responsável pela mortalidade dos insetos durante o período de armazenamento. Porém, a disponibilidade desses resíduos pode ser influenciada por diversos fatores, tendo como os mais importantes a temperatura e a umidade do ar ambiente e do grão (ARTHUR et al., 1992; WINTERSTEEN e FOSTER, 1992; WHITE e LEESCH, 1996; HAMACHER et al., 2002). Até então, tem-se dado ênfase ao efeito da temperatura da massa de grãos durante o armazenamento e do ar ambiente no momento da pulverização com inseticida sobre os grãos, porém somente um trabalho foi encontrado na literatura, em que se estudou o efeito da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a degradação do inseticida (WINTERSTEEN e FOSTER, 1992).

Nos itens seguintes, as superfícies de resposta geradas a partir das equações de regressão linear será considerada ausência de mortalidade, quando a curva atingir o valor percentual igual a zero ou menor do que zero, isto é, quando a curva desaparecer. Ainda, será considerado valor de mortalidade igual a 100% todas as vezes que a curva atingir esse nível ou quando ultrapassá-lo.

4.3.1. Efeito do resíduo do inseticida bifentrin sobre a mortalidade de *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

A Figura 20 mostra que, por meio de análise de regressão, foi possível ajustar equações de regressão entre o nível de resíduo de bifentrin e a mortalidade dos insetos *S. zeamais* (Figura 20a) e *T. castaneum* (Figura 20b), tanto 24 horas quanto 48 horas depois da exposição dos insetos sobre os grãos pulverizados. Na Figura 20a, observa-se que o melhor desempenho do bifentrin

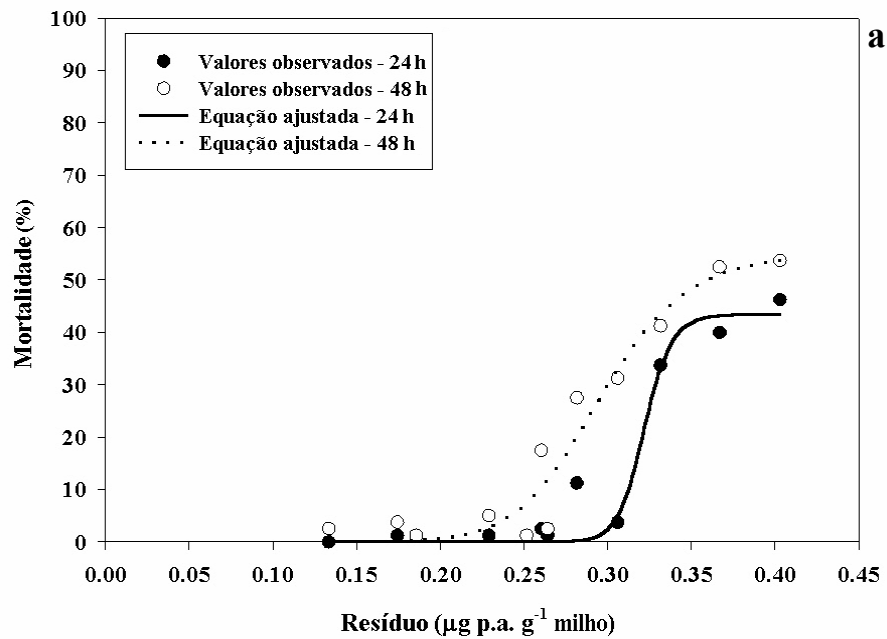
sobre o inseto *S. zeamais* ocorreu quando o nível de resíduo foi próximo de 0,40 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, embora a mortalidade tenha sido abaixo de 60%. Observa-se ainda que, em concentrações inferiores a 0,20 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, a mortalidade de *S. zeamais* é praticamente nula. De acordo com SANTOS e ABRANTES (1992), 0,50 ppm do piretróide deltametrina é a concentração mínima capaz de fornecer 100% de proteção ao milho durante 6 meses de armazenamento. BITRAN et al. (1991) também verificaram a ineficiência do piretróide deltametrina em trigo armazenado sobre *S. oryzae*, não obtendo mortalidade superior a 85% quando aplicaram a dosagem de 1,0 ppm desse inseticida.

A baixa eficácia do bifentrin sobre o inseto-praga *S. zeamais* também foi verificada pelo fabricante FMC (s/d), que, mesmo em condições ótimas de pulverização dos grãos de milho, a mortalidade foi de até 80%, 15 dias após a aplicação. Comparando-se os resultados obtidos com os do fabricante, pode-se inferir que a temperatura do grão, no momento da pulverização, pode ter contribuído para a redução da eficácia do bifentrin.

Na Figura 20b, verifica-se que há um incremento na mortalidade do *T. castaneum* quando os insetos são expostos por 48 horas. A mortalidade passou de 39% para 85% quando expostos por 24 e 48 horas, respectivamente. O aumento de mortalidade já era esperado, pois, segundo o fabricante FMC (s/d), o bifentrin é um inseticida de contato, logo quanto maior o tempo de exposição do inseto ao inseticida, maiores são as chances de mortalidade. ARTHUR (1997) não verificou redução na mortalidade de pupas, nem na emergência de adultos de *Plodia interpunctella* (Hübner), quando este inseto esteve em contato com deltametrina por 6, 12 ou 24 horas.

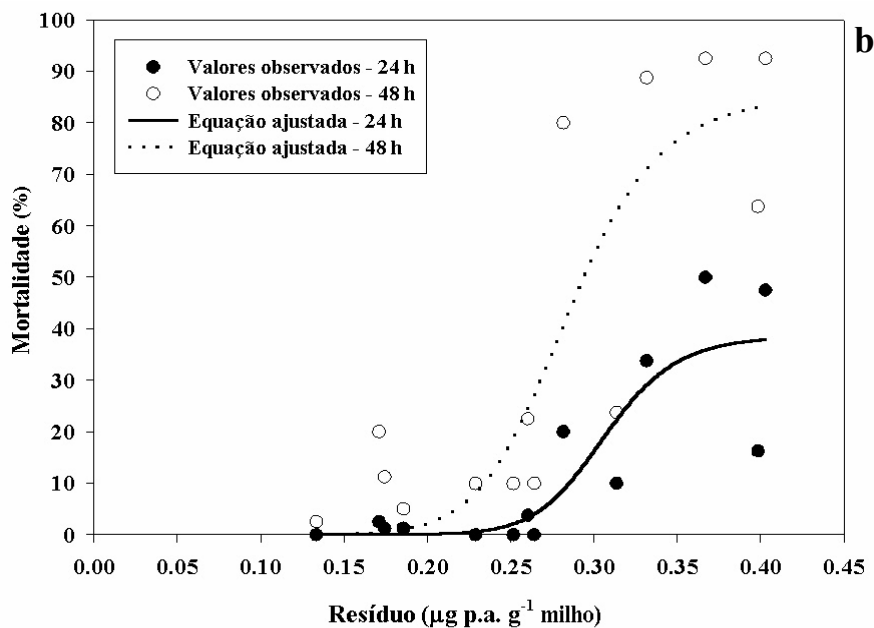
Observa-se, ainda, na Figura 20b, que aumentando-se a concentração de bifentrin de 0,35 para 0,4 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, a mortalidade passou de 78 para 85%, após 48 horas de exposição, a máxima estimada para esse inseticida nessas condições. Porém, quando se diminui a concentração na mesma proporção, verifica-se que a porcentagem de mortalidade diminui de 78 para 57%, indicando maior variação na taxa de resposta do inseticida.

Comparando a Figura 20a com a 20b, verifica-se que, quando o bifentrin atinge 40% da concentração inicial, isto é, $0,16 \mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, a mortalidade é nula para as duas espécies de insetos estudadas, independentemente do tempo de exposição; e que os insetos da espécie *T. castaneum* são mais sensíveis ao bifentrin do que os da espécie *S. zeamais*. ARTHUR (1994) também observou que a mortalidade do *T. castaneum* foi superior à do *S. zeamais*, quando estes insetos foram expostos ao piretróide deltametrina nas concentrações de 0,5; 0,75; e 1,0 ppm.



$$\bar{P}_{24h} = 43,39 / (1 + (x / 0,32)^{-39,92}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,95; p < 0,0001; F = 104,03; \text{GLres.} = 9)$$

$$\bar{P}_{48h} = 55,26 / (1 + (x / 0,30)^{-11,50}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,93; p < 0,0001; F = 77,68; \text{GLres.} = 9)$$



$$\bar{P}_{24h} = 38,62 / (1 + (x / 0,31)^{-14,35}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,70; p = 0,0005; F = 16,44; \text{GLres.} = 11)$$

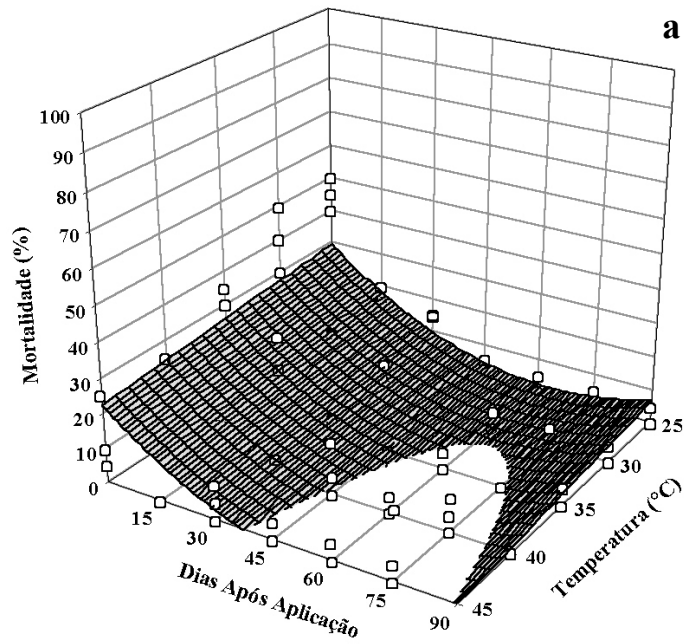
$$\bar{P}_{48h} = 85,33 / (1 + (x / 0,28)^{-10,41}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,70; p = 0,0005; F = 16,52; \text{GLres.} = 11)$$

Figura 20 – Efeito dos níveis de resíduo (x) de bifentrin nos grãos de milho sobre a mortalidade (\bar{P}) de *Sitophilus zeamais* (a) e *Tribolium castaneum* (b) após 24 e 48 horas de exposição.

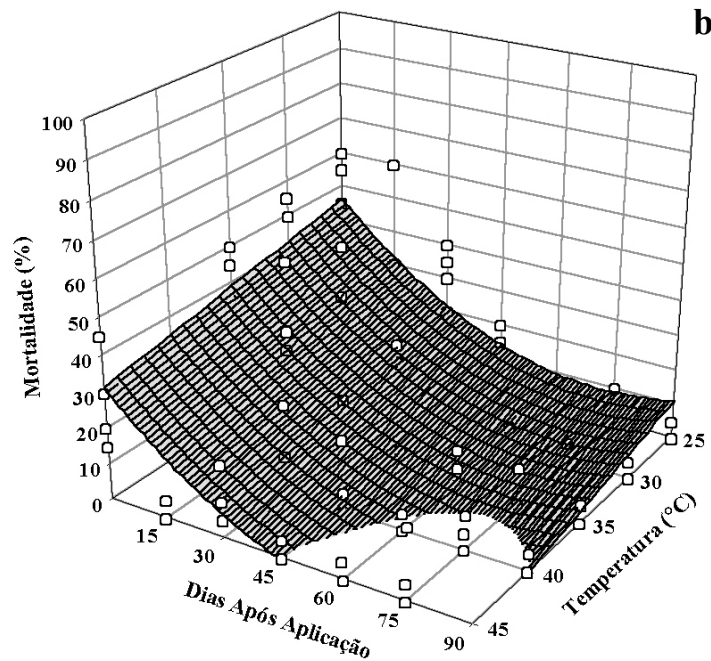
4.3.2. Efeito imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia do inseticida bifentrin sobre *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

O efeito da temperatura do grão, no momento da pulverização com bifentrin, sobre a mortalidade de *S. zeamais* e *T. castaneum* durante o armazenamento, é mostrado nas Figuras 21 e 22. Verifica-se, pela inclinação das curvas, que, à medida que se aumenta a temperatura do grão, no momento da pulverização, a mortalidade do *Sitophilus* e *Tribolium* diminui tanto 24 quanto 48 horas após a exposição dos insetos ao inseticida, notadamente com o período de armazenamento. O efeito da temperatura na degradação do piretróide permetrin também foi observado por AFRIDI et al. (2001), que constataram perda de mais de 40% do resíduo desse inseticida quando a temperatura de armazenamento aumentou de 25 para 40 °C, após 13 semanas. Nota-se, ainda, que a mortalidade é reduzida ao longo do período de armazenamento, independentemente da temperatura do grão no momento da pulverização (Figuras 21 e 22). Esta redução de mortalidade ao longo do armazenamento também foi verificado por ARTHUR (1994), quando pulverizou 0,5 ppm de deltametrina em milho; porém, quando aplicou 1,0 ppm, a mortalidade do *S. zeamais* não variou.

Numa análise global das Figuras 21 e 22, evidencia-se que o efeito da temperatura do grão, no momento da aplicação do bifentrin, favorece a degradação deste inseticida ao longo do tempo e a conseqüente redução de sua eficácia no controle de *S. zeamais* e *T. castaneum*. Vale ressaltar, no entanto, que a redução da eficácia do bifentrin foi bem mais acentuada para a espécie *T. castaneum* depois de 48 horas da exposição desse inseto ao inseticida. A mortalidade de 100% dos insetos, logo após a pulverização dos grãos à temperatura de 25 °C, foi reduzida para menos de 10%, na mesma temperatura do grão, 90 dias após a pulverização. Eficácia inicial semelhante foi obtida por ARTHUR (1994). Esse autor observou mortalidade superior a 80% quando adultos de *T. castaneum* foram colocados sobre grãos de milho tratados com 0,5 ppm de deltametrina, embora a mortalidade tenha se mantido ao longo de 10 meses de armazenamento.

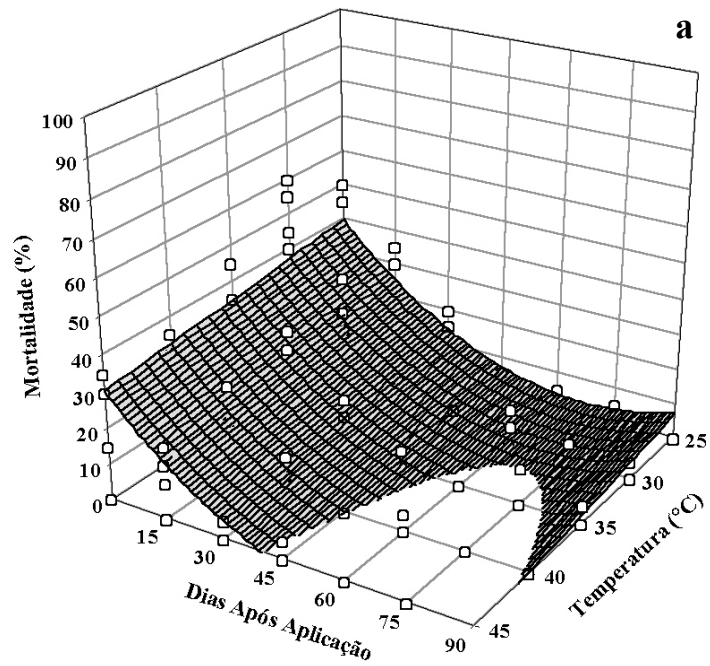


$$\bar{P}_{24h} = 37,93 - 0,86.X + 0,007.X^2 - 0,34.Z \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,67; p < 0,0001; F = 24,26; \text{GLres} = 31)$$

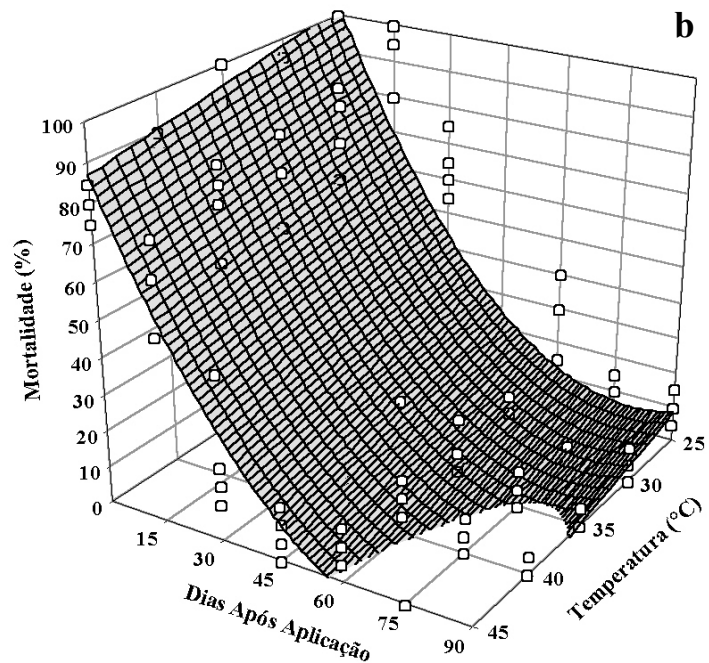


$$\bar{P}_{48h} = 64,76 - 1,04.X + 0,007.X^2 - 0,74.Z \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,79; p < 0,0001; F = 43,68; \text{GLres} = 31)$$

Figura 21 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com bifentrin, e do tempo de armazenamento (X) na mortalidade (\bar{P}) de *Sitophilus zeamais* após 24 (a) e 48 horas (b) de exposição ao inseticida.



$$\bar{Y}_{24h} = 51,03 - 1,09.X + 0,008.X^2 - 0,46.Z \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,87; p < 0,0001; F = 80,0; \text{GLres} = 31)$$



$$\bar{Y}_{48h} = 120,75 - 2,39.X + 0,015.X^2 - 0,75.Z \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,90; p < 0,0001; F = 106,57; \text{GLres} = 31)$$

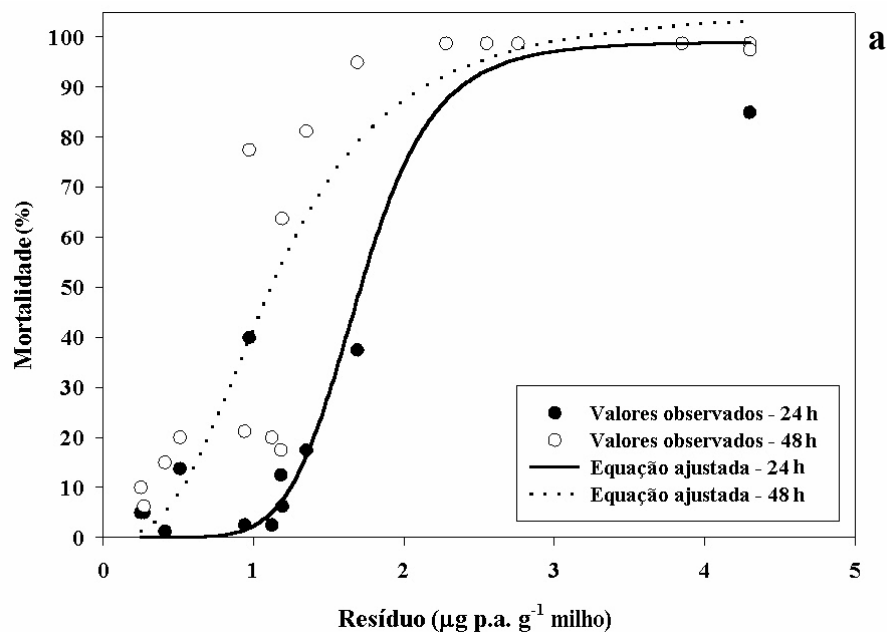
Figura 22 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com bifentrin, e do tempo de armazenamento (x) na mortalidade (\bar{Y}) de *Tribolium castaneum* após 24 (a) e 48 horas (b) de exposição ao inseticida.

4.3.3. Efeito do resíduo do inseticida pirimifós-metil sobre a mortalidade de *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

Apresentam-se, na Figura 23, as equações de regressão para o efeito entre níveis de resíduo de pirimifós-metil nos grãos de milho e a mortalidade de *S. zeamais* (Figura 23a) e de *T. castaneum* (Figura 23b), após 24 e 48 horas de exposição.

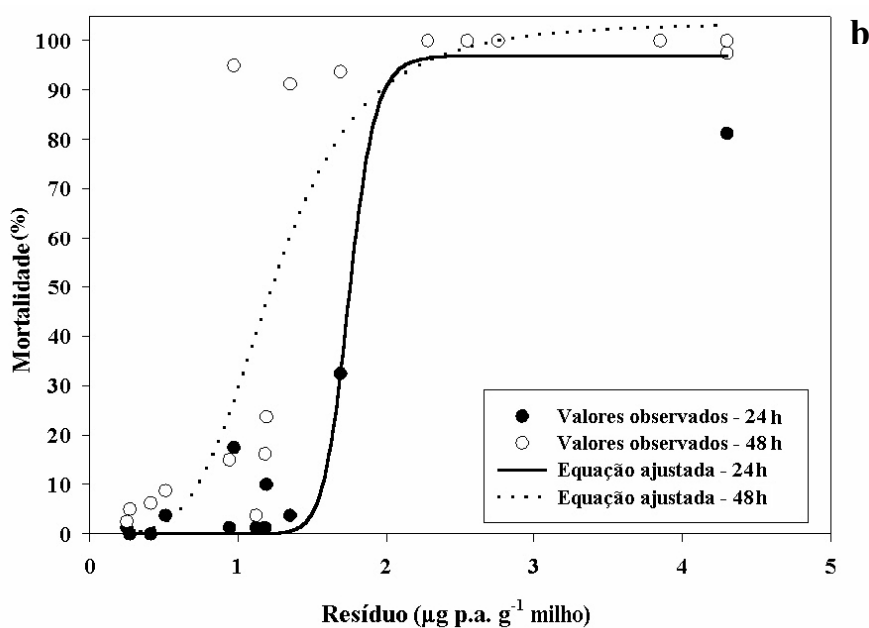
Na Figura 23a, observa-se que a mortalidade de *S. zeamais* aumentou acentuadamente até os níveis de resíduo de 2,2 e 1,8 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, nos períodos de exposição de 24 e 48 horas, respectivamente; a partir desses níveis, a mortalidade manteve-se praticamente constante, independentemente do nível de resíduo nos grãos de milho. Analisando-se ainda a Figura 23a, pode-se inferir que, a partir de 2,4 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, obtém-se uma mortalidade superior a 90% dos adultos de *S. zeamais*. HAMACHER et al. (2002) relatam que níveis de resíduo em torno de 4,0 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho foi suficiente para causar mortalidade superior a 80% dos insetos adultos de *S. zeamais*.

Comportamento semelhante ao do *S. zeamais* foi observado para *T. castaneum* (Figura 23b). Observa-se que a mortalidade desse inseto aumentou acentuadamente até os níveis de resíduos de 1,9 e 1,7 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, para os períodos de exposição de 24 e 48 horas, respectivamente; a partir desses níveis, a mortalidade manteve-se praticamente constante, independentemente do nível de resíduo nos grãos de milho. Do exposto, pode-se inferir, também, que a partir de 2,0 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de milho, obtém-se mortalidade superior a 90% dos adultos de *T. castaneum*. A eficácia do pirimifós-metil sobre *T. castaneum* também foi observada por COLLINS e BINNS (1996). Os autores verificaram que concentrações inferiores a 0,8 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de trigo não causaram mortalidade do inseto adulto de *T. castaneum*; todavia níveis de resíduo superiores a 1,4 $\mu\text{g p.a. g}^{-1}$ de trigo causaram 100% de mortalidade da espécie em estudo.



$$\bar{P}_{24h} = 99,07 / (1 + (x / 1,71)^{-6,95}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,93; p < 0,0001; F = 102,29; \text{GLres.} = 14)$$

$$\bar{P}_{48h} = 105,54 / (1 + (x / 1,16)^{-2,88}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,80; p < 0,0001; F = 32,35; \text{GLres.} = 14)$$



$$\bar{P}_{24h} = 96,95 / (1 + (x / 1,75)^{-20,05}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,98; p < 0,0001; F = 336,88; \text{GLres.} = 14)$$

$$\bar{P}_{48h} = 103,68 / (1 + (x / 1,25)^{-4,16}) \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,72; p < 0,0001; F = 21,58; \text{GLres.} = 14)$$

Figura 23 – Efeito dos níveis de resíduo (x) de pirimifós-metil, nos grãos de milho, sobre a mortalidade (\bar{P}) de *Sitophilus zeamais* (a) e *Tribolium castaneum* (b), após 24 e 48 horas de exposição.

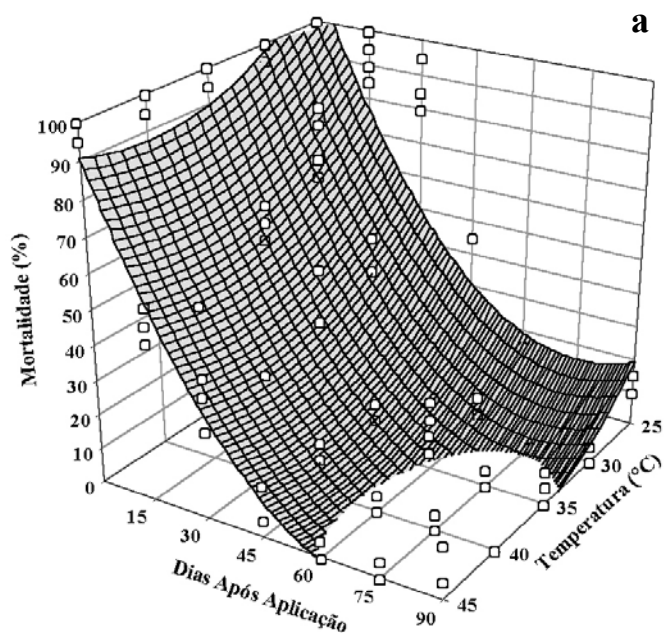
4.3.4. Efeito da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia do inseticida pirimifós-metil sobre *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

Nas Figuras 24 e 25, são mostrados os efeitos imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização com pirimifós-metil, na mortalidade de *S. zeamais* e *T. castaneum*, 24 e 48 horas após a exposição do inseto ao inseticida. Observa-se um decréscimo na eficácia do pirimifós-metil aplicado sobre os grãos, em todas as temperaturas dos grãos, com o período de armazenamento independente do tempo de exposição dos insetos ao inseticida. Analisando-se as temperaturas dos grãos no momento da pulverização, verifica-se que a mortalidade dos insetos adultos de *S. zeamais* e de *T. castaneum* decresceu com o aumento da temperatura, embora de forma menos acentuada de que com o prolongamento do período de armazenamento. LEAHEY e CURL (1982) observaram que o resíduo de 10,8 mg pirimifós-metil por quilo de trigo não se reduziu, após 12 semanas de armazenamento, à temperatura de 20 °C. A eficácia superior a 95% do pirimifós-metil, na dosagem de 4,6 mg kg⁻¹, sobre o inseto adulto de *T. castaneum*, por mais de 10 semanas, também foi verificada por MATTHEWS e MALIPHANT (1993), quando o inseticida foi aplicado em grãos de trigo armazenado a 20 °C. No entanto, AFRIDE et al. (2001) verificaram uma redução do resíduo de pirimifós-metil com o aumento da temperatura do ar e do tempo de armazenamento. Estes autores verificaram que o resíduo de pirimifós-metil reduziu-se de 40,2 para 94,6% com o aumento da temperatura do ar de armazenamento de 25 para 40 °C, após 13 semanas de armazenamento, e de 40,2 para 92,2%, após 13 e 52 semanas de armazenamento, à temperatura de 25 °C.

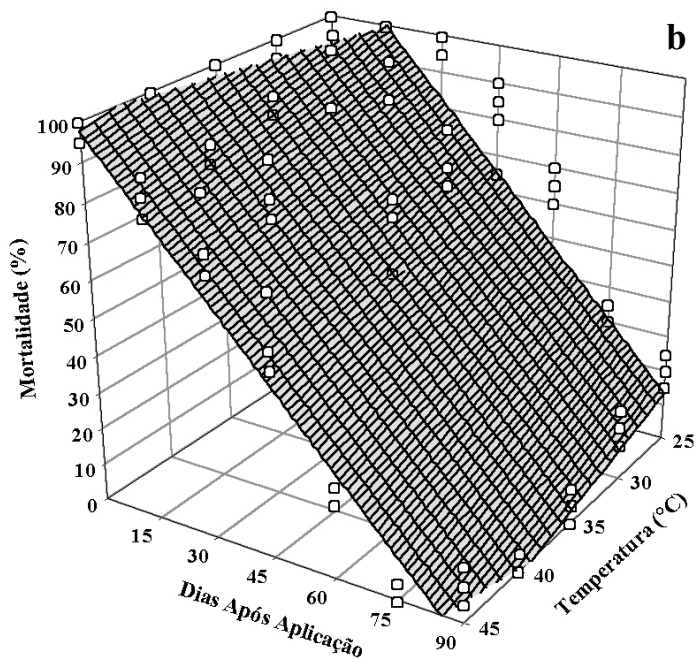
A mortalidade causada pela exposição dos insetos ao pirimifós-metil, após a aplicação e ao longo do período de armazenamento, confirmam o efeito imediato e latente da temperatura do grão na degradação desse inseticida (Figuras 24 e 25). HAMACHER et al. (2002) verificaram o efeito imediato e latente da temperatura do ar ambiente, no momento da pulverização com pirimifós-metil, na degradação do seu resíduo logo após a aplicação e ao longo do período de

armazenamento. De acordo com esses autores, a temperatura é um importante fator responsável pela degradação do pirimifós-metil.

O efeito de contato do pirimifós-metil foi observado nos bioensaios com *T. castaneum* e *S. zeamais*; aumentando-se o tempo de exposição dos insetos ao inseticida, obteve-se maior mortalidade. ARTHUR e ZETTLER (1992), estudando o efeito do contato de *T. confusum* Jacquelin du Val, 1868 sobre grãos tratados com malation, também observaram o aumento na mortalidade deste inseto, em função do aumento do período de exposição de 24 para 72 horas.

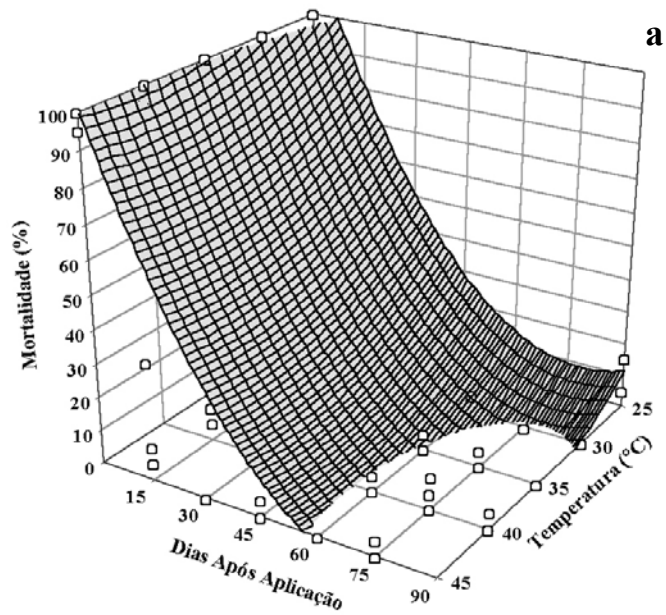


$$\bar{P}_{24h} = 260,44 - 2,55.X + 0,02.X^2 - 8,72.Z + 0,11.Z^2 \quad (R^2_{ajust.} = 0,88; p < 0,0001; F = 66,34; GLres = 30)$$

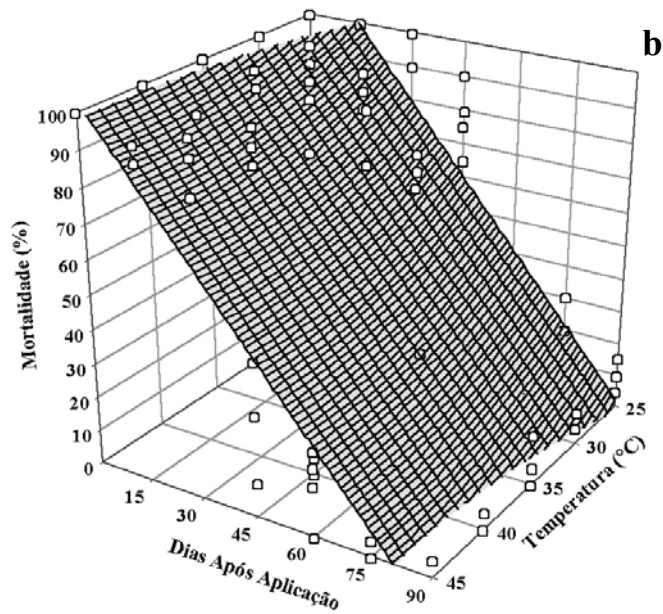


$$\bar{P}_{48h} = 141,65 - 1,15.X - 0,98.Z \quad (R^2_{ajust.} = 0,87; p < 0,0001; F = 116,96; GLres = 32)$$

Figura 24 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com pirimifós-metil, e do tempo de armazenamento (X) na mortalidade (\bar{P}) de *Sitophilus zeamais*, após 24 (a) e 48 horas (b) de exposição ao inseticida.



$$\bar{P}_{24h} = 230,02 - 2,83.X + 0,02.X^2 - 6,40.Z + 0,08.Z^2 \quad (R^2_{ajust.} = 0,89; p < 0,0001; f = 72,33; GL_{res} = 30)$$



$$\bar{P}_{48h} = 188,32 - 1,29.X - 3,95.Z + 0,05.Z^2 \quad (R^2_{ajust.} = 0,84; p < 0,0001; f = 62,91; GL_{res} = 31)$$

Figura 25 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com pirimifós-metil, e do tempo de armazenamento (X) na mortalidade (\bar{P}) de *Tribolium castaneum*, após 24 (a) e 48 horas (b) de exposição ao inseticida.

4.3.5. Efeito imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia da mistura dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil sobre *Sitophilus zeamais* e *Tribolium castaneum*

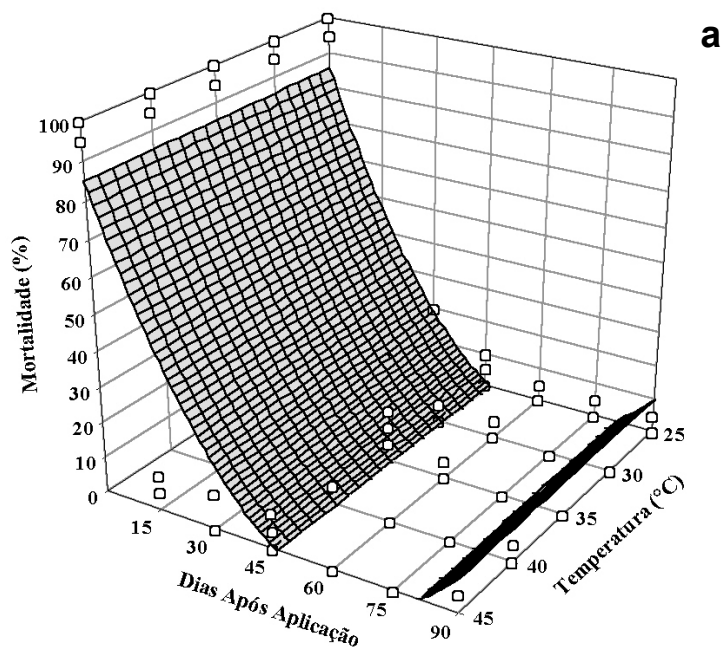
Considerando-se que a massa de grãos armazenados pode ser infestada por mais de uma espécie de inseto-praga e que a eficácia de determinado princípio ativo varia com o inseto-praga, conforme observado nas Figuras 21, 22, 24 e 25, as unidades armazenadoras e processadoras de grãos vêm adotando a mistura de inseticidas, geralmente um organofosforado e um piretróide, para a pulverização dos grãos. De fato, vários autores já estudaram os efeitos da aplicação conjunta de dois inseticidas sobre o controle de insetos-praga, em grãos armazenados (BITRAN et al., 1991, ARTHUR, 1994, DAGLISH, 1998, AFRIDI et al., 2001).

Em face do exposto, avaliou-se os efeitos imediato e latente da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia da mistura dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil sobre os insetos-praga *S. zeamais* e *T. castaneum* (Figuras 26 e 27). Observa-se que, independentemente da temperatura do grão, no momento da pulverização, e do tempo de contato dos insetos, 24 e 48 horas, sobre os grãos, a eficácia da mistura de bifentrin e pirimifós-metil sobre os insetos-praga, *S. zeamais* e *T. castaneum*, reduziu-se de forma acentuada com o período de armazenamento. Não obstante, DAGLISH (1998) obteve 96 e 100% de mortalidade dos insetos adultos de *S. oryzae* e *T. castaneum*, respectivamente, que tiveram contato por um período de 30 semanas com grãos de trigo tratados com uma mistura de 0,25 mg kg⁻¹ de deltametrina e 6 mg kg⁻¹ de pirimifós-metil ou 10 mg kg⁻¹ de clorpirifós-metil. O autor verificou, também, que os organofosforados, pirimifós-metil e clorpirifós-metil, quando aplicados isoladamente foram tão eficazes quanto à mistura com deltametrina; no entanto, o deltametrina aplicado isoladamente apresentou perda de eficácia a partir da sexta semana de armazenamento. Também foi verificado por ARTHUR (1994) que o deltametrina na concentração de 0,5 ppm em grãos de trigo não controla *S. oryzae*; porém, quando aplicado em mistura com 6 ppm de clorpirifós-metil, a eficácia foi de 100% em 10 meses de armazenamento. Ainda o mesmo autor relatou que, embora o clorpirifós-metil tenha controlado

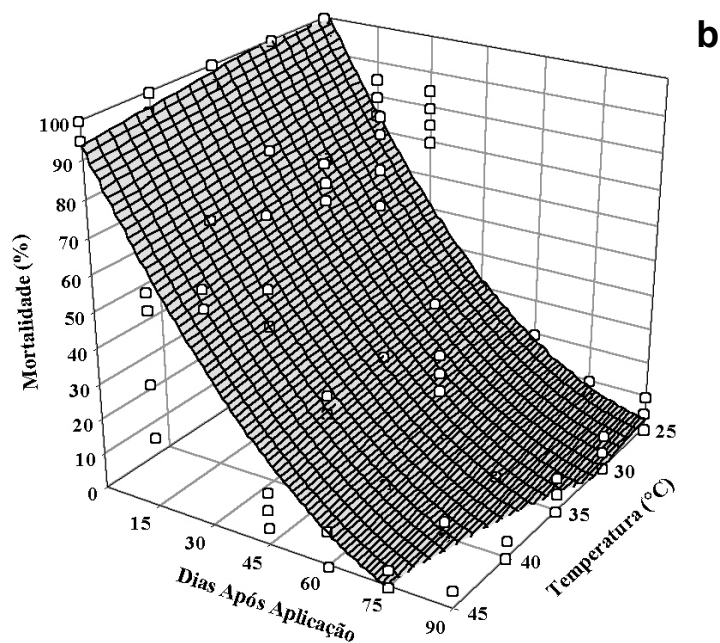
eficazmente a população de *S. oryzae*, em 10 meses de armazenamento, não foi eficaz para a população do inseto-praga *Rhyzopertha dominica* (F., 1792).

Analisando-se o efeito da temperatura do grão, no momento da pulverização, sobre a eficácia da mistura, bifentrin e pirimifós-metil, sobre os insetos-praga *S. zeamais* e *T. castaneum* (Figuras 26 e 27), ao longo do período de armazenamento, observa-se uma significativa redução da eficácia da mistura para as duas espécies de insetos-praga avaliadas, independente do tempo de contato, de 24 e 48 horas dos insetos com os grãos. Todavia, DAGLISH (1998) observou que eficácia da mistura de 10 mg kg⁻¹ de clorpirifós-metil com 0,25 mg kg⁻¹ de deltametrina foi superior a 95% por 30 semanas de armazenamento, a 30 °C.

Uma análise global das Figuras 26 e 27 permite inferir que a espécie *T. castaneum* é mais sensível à mistura de inseticidas, organofosforado e piretróide, que a espécie *S. zeamais*, confirmando, assim, os resultados obtidos por DAGLISH (1998) quando relatou que a mistura de deltametrina e pirimifós-metil foi mais eficaz para a espécie do inseto-praga *T. castaneum*.

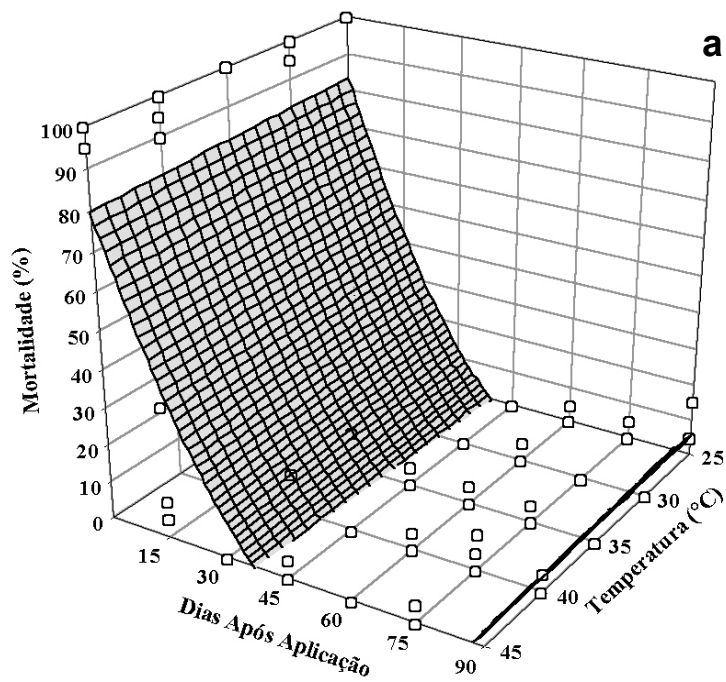


$$\bar{P}_{24h} = 86,00 - 2,91.X + 0,02.X^2 - 0,17.Z \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,78; p < 0,0001; F = 42,86; \text{GLres} = 31)$$

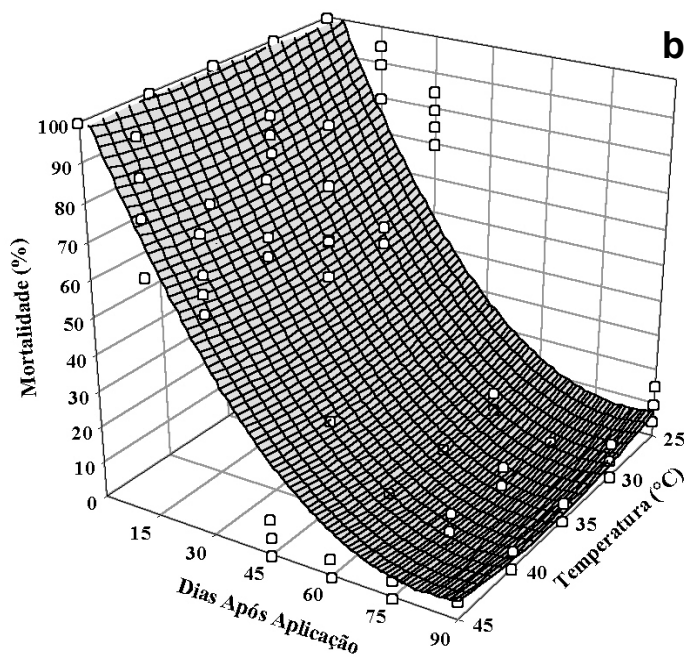


$$\bar{P}_{48h} = 102,47 - 1,09.X - 0,45.Z \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,84; p < 0,0001; F = 91,41; \text{GLres} = 32)$$

Figura 26 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com a mistura de bifentrin e pirimifós-metil, e do tempo de armazenamento (x) na mortalidade (\bar{P}) de *Sitophilus zeamais*, após 24 (a) e 48 horas (b) de exposição ao inseticida.



$$\bar{P}_{24h} = 87,97 - 3,14.X + 0,025.X^2 - 0,18.Z - 0,001.XZ \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,82; p < 0,0001; F = 40,08; \text{GLres} = 30)$$



$$\bar{P}_{48h} = 159,22 - 2,48.X + 0,01.X^2 - 3,05.Z + 0,04.Z^2 \quad (R^2 \text{ ajust.} = 0,90; p < 0,0001; F = 79,74; \text{GLres} = 30)$$

Figura 27 - Efeito da temperatura do grão (Z), no momento da pulverização com a mistura de bifentrin e pirimifós-metil, e do tempo de armazenamento (X) na mortalidade (\bar{P}) de *Tribolium castaneum*, após 24 (a) e 48 horas (b) de exposição ao inseticida.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Os experimentos foram realizados nos setores de Mecanização Agrícola e Pré-Processamento de Produtos Agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola e no Laboratório de Química Analítica e Ambiental do Departamento de Química, ambos localizados no Campus da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos imediato e latente da temperatura do grão, durante o processo de pulverização, sobre a degradação residual e a eficácia biológica dos inseticidas bifentrin e pirimifós-metil, no controle dos insetos *S. zeamais* e *T. castaneum*.

Para simular as condições de um graneleiro, no momento do seu carregamento, com pulverização dos grãos, dimensionou-se e construiu-se uma correia transportadora na qual acoplou-se um sistema de pulverização. O bico hidráulico utilizado na pulverização foi previamente selecionado levando-se em conta a uniformidade de distribuição dos inseticidas.

Grãos de milho, da variedade AG-1051, foram pulverizados com bifentrin, com pirimifós-metil e com a mistura deles, quando se apresentavam nas temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C.

Para comparação entre os tratamentos pulverizados com os inseticidas, foram utilizados tratamentos-testemunha, os quais foram pulverizados apenas com água nas mesmas condições dos demais.

Logo após a pulverização e a cada 30 dias, até 90 dias dos tratamentos, avaliaram-se os níveis de resíduos dos grãos de milho pulverizados nas temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C.

Para a extração do bifentrin e do pirimifós-metil, adotou-se uma metodologia otimizada pelo Laboratório de Química Analítica e Ambiental, baseada na utilizada pelo Instituto Mineiro de Agropecuária, ambas adaptadas a partir da técnica de extração de multirresíduos descrita por LUKE (1975), que se mostrou eficiente, com taxas de recuperação dos princípios ativos acima de 86%. Analisaram-se os extratos obtidos contendo o bifentrin e o pirimifós-metil em cromatógrafo a gás, com um detector de captura de elétrons e um detector de ionização em chamas, para os inseticidas bifentrin e pirimifós-metil, respectivamente.

Para avaliação da eficácia biológica do bifentrin, do pirimifós-metil e da mistura destes inseticidas sobre os insetos *S. zeamais* e *T. castaneum*, logo após a pulverização e a cada 15 dias, até 90 dias de armazenamento, amostras de aproximadamente 50 g de milho, de cada tratamento, foram distribuídas em placas de Petri. Em seguida, foram adicionados sobre os grãos 20 insetos adultos não sexados de *S. zeamais* e de *T. castaneum*. As placas foram então colocadas em câmaras do tipo B.O.D., reguladas para a temperatura de 27 °C, ideal para o desenvolvimento das espécies em estudo. Após 24 e 48 horas da inoculação dos insetos, as placas foram avaliadas, contando-se o número de insetos mortos. Os dados obtidos nesta contagem foram corrigidos com os das amostras-testemunha, através da fórmula de Abbot.

Analisando os dados e interpretando os resultados do presente trabalho, pode-se concluir que:

- o bico TP650067 foi o que apresentou melhor uniformidade de distribuição dos inseticidas;
- os resíduos do bifentrin e do pirimifós-metil, nos grãos de milho, reduzem-se ao longo do tempo de armazenamento;

- o aumento da temperatura do grão de milho, no momento da pulverização com bifentrin ou com pirimifós-metil, resulta em maior degradação dos inseticidas;

- a eficácia dos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e da mistura deles, aplicados sobre grãos de milho, é reduzida ao longo do período de armazenamento;

- o aumento da temperatura do grão, no momento da pulverização com bifentrin, com pirimifós-metil ou com a mistura deles, contribui para a redução da eficácia destes inseticidas;

- o inseticida pirimifós-metil mostrou-se mais eficaz no controle dos insetos das espécies *S. zeamais* e *T. castaneum*;

- os insetos da espécie *T. castaneum* apresentaram maior sensibilidade aos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e a mistura deles que os da espécie *S. zeamais*;

- o período de armazenamento foi a variável que mais influenciou na redução da eficácia dos inseticidas bifentrin, pirimifós-metil e da mistura deles.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOT, W.S. A method of computing the effectiveness of an insecticide. **Journal Economic Entomology**, v. 18, p. 265-266, 1925.
- AFRIDI, I.A.K., PARVEEN, Z., MASUD, S.Z. Stability of organophosphate and pirethroid pesticides on wheat in storage. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 2, p. 199-204, 2001.
- ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. São Paulo: Andrei Editora Ltda, 1999. 672p.
- ARTHUR, F.H. Efficacy of unsynergised deltamethrin and deltamethrin + chlorpyrifós-methyl combinations as protectants of stored wheat and stored corn. **Journal of Stored Products Research**, v. 30, n. 1, p. 87-94, 1994.
- ARTHUR, F.H. Residual susceptibility of *Plodia interpunctella* to deltamethrin dust: effects of concentration and time of exposure. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, n. 4, p. 313-319, 1997.
- ARTHUR, F.H., ZETTLER, J.L. Malathion resistance in *Tribolium confusum* Duv. (Coleoptera: Tenebrionidae): correlating results from tropical applications with residual mortality on treated surfaces. **Journal of Stored Products Research**, v. 28, n. 1, p. 55-58, 1992.
- ARTHUR, F.H., THRONE, J.E., SIMONAITIS, R.A. Degradation and biological efficacy of chlorpyrifos-methyl on wheat stored at five temperatures na three moisture contents. **Journal of Economic Entomology**, v. 85, n. 5, p. 1994-2002, 1992.

- ARTHUR, F.H., THRONE, J.E. Pirimiphos-methyl degradation and insect population growth in aerated and unaerated corn stored in southeast georgia: small bin tests. **Journal of Economic Entomology**, v. 87, n. 3, p. 810-811, 1994.
- BEASLEY, H.L., SKERRITT, J.H., HILL, A.S., DESMARCHELIER, J.M. Rapid field tests for the organophosphorus pesticides, fenitrothion and pirimiphos-methyl – reliable estimates of residues in stored grain. **Journal of Stored Products Research**, v. 29, n. 4, p. 357-369, 1993.
- BENGSTON, M., COOPER, L.M., DAVIES, R.A.H. Grain protectants for the control of malathion-resistant insects in stored sorghum. **Pesticide Science**, v. 14, p. 385-398, 1983.
- BITRAN, E.A., CAMPOS, T.B., SUPLICY FILHO, N, CHIBA, S. *zeamais* Avaliação da ação residual de alguns inseticidas na proteção de grãos de milho, trigo e arroz contra pragas de armazenamento. **Arquivos do Instituto de Biologia**, v. 58, n. 1/2, p. 43-50, 1991.
- BROOKER, D.B., BAKKER-ARKEMA, F.W., HALL, C.W. **Drying cereal grains**. Avi Publishing Company, 1978. 265p.
- CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., TRUSSELL, R.R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17^a ed., 1989. 181p.
- COATS, J.R. Pesticide degradation mechanisms and environmental activation. p. 11-30. In: SOMASUNDARAM, L., COATS, J.R. (eds). Pesticide transformation products – fate and significance in the environment. **National Meeting of the American Chemical Society**, 200, Washington, USA, 1991. 305p.
- COLLINS, D.A., BINNS, T.J. Efficacy of surface dust treatments of pirimiphos-methyl and etrimfos when applied to commercially stored wheat and barley. **Pesticide Science**, v. 47, p. 61-67, 1996.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: UNICAMP, 1997. 279p.
- CONAB. **Estimativa de produção de grãos**. Brasília, DF: Ministério da Agricultura e Abastecimento. www.conab.gov.br/politica_agricola/Safra/Quadro2.xls. 2002.
- CROSBY, D.G., LEITIS, E., WINTERLIN, W.L. Photodecomposition of carbamate insecticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 204-207, 1965.

- DAGLISH, G.J. Efficacy of six grain protectants applied alone or in combination against three species of Coleoptera. **Journal of Stored Products Research**, v. 34, n. 4, p. 263-268, 1998.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – ECS. **PrEN 12761-2**; agricultural and forestry machinery – sprayers and liquid fertilizer distributors – environmental protection – part 2. Bélgica: 1997.
- FARONI, L.R.A., SILVA, J.S. Manejo de pragas no ecossistema de grãos armazenados. p. 345-383. In.: SILVA, J.S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. Viçosa, MG: Aprenda Fácil, 2000. 502p.
- FIGUEIREDO, J.L.A. **Análise da aplicação de inseticida no controle da mosca-branca em beringela**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 68p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FMC. **Prostore inseticida – manual técnico**. Campinas. s/d. 13p.
- FRANKLIN, H.M.O.H., PEIXOTO, T.M.A.G., SANTOS, J.P., MICHELINI, C.L.G., NELSON, D.L. Persistência de deltametrina em grãos de milho armazenado, no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 18/19, n. 1, 2, p. 39-42, 1993/94.
- HAMACHER, L.S. **Efeito da temperatura no momento da pulverização sobre a degradação e eficácia biológica de pirimifós metílico em milho armazenado**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 49p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- HAMACHER, L.S., FARONI, L.R.A., GUEDES, R.N.C., QUEIRÓZ, M.E.L.R. Persistence and activity towards *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae) of pirimiphos-methyl sprayed at different temperatures on maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 38, n. 2, p. 167-175, 2002.
- ICI. **Actellic containing pirimiphos-methyl – an insecticide for stored products**. s/d. 27p.
- KADOUM, A.M., LA HUE, D.W. Degradation of malathion on wheat and corn of various moisture contents. **Journal of Economic Entomology**, v. 72, p. 228-229, 1979.
- KILGORE, W.W., LI, M. Environmental toxicology. p. 669-705. In: WILKINSON, C.F. **Insecticide biochemistry and physiology**. New York, EUA: Plenum Press, 1976. 768p.

- LARKIN, M.J., DAY, M.J. The effect of pH on the selection of carbaryl-degrading bacteria from garden soil. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 58, p. 175-185, 1985.
- LEAHEY, J.P., CURL, E.A. The degradation of pirimiphos-methyl on stored grains. **Pesticide Science**, v. 13, p. 467-474, 1982.
- LESSARD, F.F., VIDAL, M.L., BUDZINSKI, H. Modelling biological efficacy decrease and rate of degradation of chlorpyrifos-methyl on wheat stored under controlled conditions. **Journal of Stored Products Research**, v. 34, n. 4, p. 341-354, 1998.
- LOPES, N.P. **Adsorção do triadimenol por frações de solo associadas a um composto de lixo urbano**. Viçosa, MG: UFV, 1999. 118p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- LOPES, A.L. **Mobilidade do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol em latossolo vermelho-amarelo**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 85p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- LUKE, M., FROGERG, J.E., MASUMO, H.T. Extraction and clean up of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. **Journal Association Analytical Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 1020-1026, 1975.
- MATSUMURA, F. **Toxicology of insecticides**. New York, EUA: Plenum Press, 1985. 768p.
- MATTHEWS, W.A., MALIPHANT, P. The fate and insecticidal activity of pirimiphos-methyl in stored wheat grain. **Pesticide Science**, v. 37, p. 93-97, 1993.
- MATUO, T. **Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas**. Jaboticabal, SP: UNESP, 1990. 139p.
- MILLER, J.M. **Chromatography: concepts and contrasts**. Jonh Wiley & Sons, 1988. 297p.
- MILLER, J.C., MILLER, J.N. **Estadística para química analítica**. 2^a ed., Addison-Wesley Iberoamerican S.A., 1993. 221p.
- ORTH, R.A., MINETT, W. Iodometric analysis and shelf life of malathion in formulations. **Pesticide Science**, v. 6, p. 217-221, 1975.

- PEDERSEN, J.R. Biochemical, functional, and nutritive changes during storage. p. 55-119. In.: SAUER, D.B. **Storage of cereal grains and their products**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists Inc., 1992. 615p.
- PERECIN, D., PERESSIN, V.A., MATUO, T., BARBOSA, J.C., PIO, L.C., BRAZ, B.A. Padrões de distribuição obtidos com bicos twinjet, em função da altura e do espaçamento entre bicos. **Revista Engenharia Agrícola**, v. 14, p. 19-30, 1994.
- POMERANZ, Y. Insects: identification, damage and detection. p. 435-479. In.: SAUER, D.B. **Storage of cereal grains and their products**. Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists Inc., 1992. 615p.
- REES, D.P. Coleoptera. p.1-40. In.: SUBRAMANYAM, B., HAGSTRUM, D.W. **Integrated management of insects in stored products**. New York, USA: Marcel Dekker Inc., 1996. 426p.
- ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grain. **Residue Reviews**, v. 58, p. 113-155. 1975.
- SALYANI, M. Spray technology research for orchard applications. **Acta Horticulturae**, v. 372, p. 67-74, 1994.
- SAMSON, P.R., BENGSTON, M., PARKER, R.J., KEATING, J.A. The effect of grain moisture on the biological activity of fenitrothion residues on maize in storage. **Pesticide Science**, v. 19, p. 135-144, 1987.
- SAMSON, P.R., PARKER, R.J., JONES, A.L. Comparative effect of grain moisture on the biological activity of protectants on stored corn. **Journal of Economic Entomology**, v. 81, n. 3, p. 949-954, 1988.
- SANTOS, J.P., ABRANTES, C.V.M. Comportamento de populações de *Sitophilus* sp. em relação a inseticidas piretróides e fosforados. p. 84-85. In: **Relatório Técnico Anual do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo 1988-1991**. Sete Lagoas, MG: EMBRAPA – CNPMS. 1992
- SMITH, D.B., OAKLEY, D., WILLIAMS, E., KIRKPATRICK, A. Broadcast spray deposits from fan nozzles. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 16, n. 2, p. 109-113, 2000.
- SUBRAMANYAM, B., CUTKOMP, L.K. Influence of posttreatment temperature on toxicity of pyrethroids to five species of stored-products insects. **Journal of Economic Entomology**, v. 80, n. 1, p. 9-13, 1987

- TEIXEIRA, M.M. **Influencia del volumen de caldo y de la uniformidad de distribución transversal sobre la eficacia de la pulverización hidráulica.** Madri, Espanha: UPM, 1997. 310p. Tese de Doutorado. Universidade Politécnica de Madri, 1997.
- WHITE, N.D.G., LEESCH, J.G. Chemical control. p. 287-330. In.: SUBRAMANYAM, B., HAGSTRUM, D.W. **Integrated management of insects in stored products.** New York, USA: Marcel Dekker Inc., 1996. 426p.
- WHITE, N.D.G., JAYAS, D.S., DEMIANYK, C.J. Degradation and biological impact of chlorpyrifos-methyl on stored wheat and pirimiphos-methyl on stored maize in western Canada. **Journal of Stored Products Research**, v. 33, n. 2, p. 125-135, 1997.
- WINTERSTEEN, W.K., FOSTER, D.E. Degradation of malathion as a function of grain drying systems. **Journal of Economic Entomology**, v. 85, n. 3, p. 1015-1022, 1992.
- ZHONG, H., HASTINGS, F.L., HAIN, F.P., MONAHAN, J.F. Carbaryl degradation on tree bark as influenced by temperature and humidity. **Journal of Economic Entomology**, v. 88, n. 3, p. 558-563, 1995.

APÊNDICE

APÊNDICE

Quadro 1A - Vazão ($L \text{ min}^{-1}$) dos bicos hidráulicos a diferentes pressões

Bico	Repetição	XR8001				TP650076				TP800076			
		1 bar	2 bar	3 bar	4 bar	1 bar	2 bar	3 bar	4 bar	1 bar	2 bar	3 bar	4 bar
1	1	0,22	0,31	0,39	0,46	0,16	0,21	0,27	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
	2	0,22	0,31	0,39	0,46	0,16	0,21	0,26	0,31	0,15	0,22	0,25	0,30
	3	0,22	0,31	0,4	0,45	0,16	0,22	0,26	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
	4	0,22	0,31	0,39	0,45	0,16	0,21	0,26	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
	5	0,22	0,31	0,39	0,46	0,16	0,21	0,26	0,31	0,15	0,22	0,25	0,29
2	1	0,21	0,30	0,39	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
	2	0,21	0,30	0,39	0,45	0,15	0,20	0,26	0,29	0,15	0,22	0,25	0,29
	3	0,21	0,30	0,39	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
	4	0,21	0,30	0,39	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
	5	0,21	0,30	0,39	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,15	0,22	0,25	0,29
3	1	0,21	0,31	0,4	0,46	0,15	0,20	0,25	0,29	0,15	0,22	0,26	0,30
	2	0,21	0,31	0,4	0,46	0,15	0,20	0,25	0,29	0,15	0,22	0,26	0,30
	3	0,21	0,31	0,4	0,46	0,15	0,20	0,25	0,29	0,15	0,22	0,26	0,30
	4	0,21	0,31	0,4	0,46	0,15	0,20	0,25	0,29	0,15	0,22	0,26	0,30
	5	0,21	0,31	0,4	0,46	0,15	0,20	0,26	0,29	0,15	0,22	0,26	0,30
4	1	0,22	0,30	0,4	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,16	0,22	0,26	0,30
	2	0,22	0,30	0,4	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,16	0,21	0,26	0,30
	3	0,22	0,30	0,4	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,16	0,21	0,25	0,30
	4	0,22	0,30	0,4	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,16	0,21	0,26	0,30
	5	0,22	0,30	0,4	0,45	0,15	0,20	0,26	0,30	0,16	0,21	0,26	0,30
5	1	0,22	0,30	0,39	0,46	0,16	0,20	0,26	0,30	0,15	0,21	0,26	0,30
	2	0,22	0,30	0,39	0,46	0,16	0,20	0,26	0,30	0,15	0,21	0,26	0,30
	3	0,22	0,30	0,39	0,46	0,16	0,20	0,26	0,30	0,15	0,21	0,26	0,30
	4	0,22	0,31	0,39	0,46	0,16	0,20	0,26	0,30	0,15	0,21	0,26	0,30
	5	0,21	0,31	0,39	0,46	0,16	0,20	0,26	0,30	0,15	0,21	0,26	0,30

Quadro 2A - Perfil médio de distribuição de líquido dos bicos hidráulicos, segundo altura e ângulo de rotação do bico, na pressão de 1 bar para o XR8001 e de 2 bar para o TP650067 e o TP800067

XR8001										
Posição	H=10 cm					H=15 cm				
	0°	20°	40°	60°	70°	0°	20°	40°	60°	70°
-15	-	-	-	-	-	0,0115	0,0150	0,0105	-	-
-10	0,0350	0,0360	0,0350	0,0235	0,0155	0,0325	0,0305	0,0340	0,0340	0,0320
-5	0,0635	0,0650	0,0700	0,0840	0,0915	0,0490	0,0485	0,0540	0,0665	0,0720
5	0,0795	0,0780	0,0805	0,1020	0,1030	0,0395	0,0695	0,0710	0,0820	0,0895
10	0,0330	0,0315	0,0280	-	-	0,0360	0,0375	0,0415	0,0290	0,0230
15	-	-	-	-	-	0,0130	0,0110	-	-	-

TP650067								
Posição	H=15 cm				H=20 cm			
	0°	20°	40°	60°	0°	20°	40°	60°
-15	-	-	-	-	0,0090	0,0070	0,0050	-
-10	0,0315	0,0310	0,0270	0,0150	0,0320	0,0320	0,0320	0,0260
-5	0,0675	0,0630	0,0680	0,0780	0,0590	0,0570	0,0580	0,0670
5	0,0730	0,0785	0,0800	0,1000	0,0630	0,0690	0,0710	0,0810
10	0,0375	0,0375	0,0340	0,0170	0,0350	0,0400	0,0430	0,0360
15	-	-	-	-	0,0140	0,0100	0,0030	-

TP800067								
Posição	H=10 cm				H=15 cm			
	0°	20°	40°	70°	0°	40°	60°	70°
-15	-	-	-	-	0,0135	0,0105	-	-
-10	0,0333	0,0340	0,0320	0,0050	0,0340	0,0345	0,0345	0,0210
-5	0,0663	0,0700	0,0700	0,1040	0,0535	0,0570	0,0670	0,0820
5	0,0753	0,0780	0,0825	0,0980	0,0605	0,0640	0,0800	0,1020
10	0,0323	0,0295	0,0235	-	0,0355	0,0385	0,0255	0,0050
15	-	-	-	-	0,0110	-	-	-

Quadro 3A – Vazão média (L) total à direita (posições positivas) e à esquerda (posições negativas) de cada bico hidráulico, segundo sua altura e ângulo de rotação, na pressão de 1 bar para o XR8001 e de 2 bar para o TP650067 e o TP800067

XR8001										
Posição	H=10 cm					H=15 cm				
	0°	20°	40°	60°	70°	0°	20°	40°	60°	70°
-15	-	-	-	-	-	0,0115	0,0150	0,0105	-	-
-10	0,0350	0,0360	0,0350	0,0235	0,0155	0,0325	0,0305	0,0340	0,0340	0,0320
-5	0,0635	0,0650	0,0700	0,0840	0,0915	0,0490	0,0485	0,0540	0,0665	0,0720
Soma	0,0985	0,1010	0,1050	0,1075	0,1070	0,0930	0,0940	0,0985	0,1005	0,1040
5	0,0795	0,0780	0,0805	0,1020	0,1030	0,0395	0,0695	0,0710	0,0820	0,0895
10	0,0330	0,0315	0,0280	-	-	0,0360	0,0375	0,0415	0,0290	0,0230
15	-	-	-	-	-	0,0130	0,0110	-	-	-
Soma	0,1125	0,1095	0,1085	0,1020	0,1030	0,0885	0,1180	0,1125	0,1110	0,1125

TP650067								
Posição	H=15 cm				H=20 cm			
	0°	20°	40°	60°	0°	20°	40°	60°
-15	-	-	-	-	0,0090	0,0070	0,0050	-
-10	0,0315	0,0310	0,0270	0,0150	0,0320	0,0320	0,0320	0,0260
-5	0,0675	0,0630	0,0680	0,0780	0,0590	0,0570	0,0580	0,0670
Soma	0,0990	0,0940	0,0950	0,0930	0,1000	0,0960	0,0950	0,0930
5	0,0730	0,0785	0,0800	0,1000	0,0630	0,0690	0,0710	0,0810
10	0,0375	0,0375	0,0340	0,0170	0,0350	0,0400	0,0430	0,0360
15	-	-	-	-	0,0140	0,0100	0,0030	-
Soma	0,1105	0,1160	0,1140	0,1170	0,1120	0,1190	0,1170	0,1170

TP800067								
Posição	H=10 cm				H=15 cm			
	0°	20°	40°	70°	0°	40°	60°	70°
-15	-	-	-	-	0,0135	0,0105	-	-
-10	0,0333	0,0340	0,0320	0,0050	0,0340	0,0345	0,0345	0,0210
-5	0,0663	0,0700	0,0700	0,1040	0,0535	0,0570	0,0670	0,0820
Soma	0,0997	0,1040	0,1020	0,1090	0,1010	0,1020	0,1015	0,1030
5	0,0753	0,0780	0,0825	0,0980	0,0605	0,0640	0,0800	0,1020
10	0,0323	0,0295	0,0235	-	0,0355	0,0385	0,0255	0,0050
15	-	-	-	-	0,0110	-	-	-
Soma	0,1077	0,1075	0,1060	0,0980	0,1070	0,1025	0,1055	0,1070

Quadro 4A – Eficácia biológica corrigida pela fórmula de Abbot, expressa em porcentagem de mortalidade, após 24 e 48 horas de exposição do *Sitophilus zeamais* ao inseticida bifentrin puro, à mistura de bifentrin e pirimifós-metil ou ao pirimifós-metil puro

Dias Após a Pulverização	Temperatura do Grão (°C)	Repetição	Mortalidade (%) ao Bifentrin		Mortalidade (%) à Mistura		Mortalidade (%) ao Pirimifós-metil	
			24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
0	25	1	40,00	45,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	25	2	49,95	54,95	94,95	94,95	94,95	94,95
0	25	3	50,00	60,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	25	4	45,00	55,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	30	1	50,00	50,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	30	2	39,95	54,95	94,95	94,95	94,95	94,95
0	30	3	30,00	50,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	30	4	40,00	55,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	1	30,00	35,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	2	34,95	44,95	94,95	94,95	94,95	94,95
0	35	3	35,00	35,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	4	35,00	50,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	40	1	20,00	25,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	40	2	19,95	24,95	94,95	94,95	94,95	94,95
0	40	3	25,00	30,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	40	4	25,00	30,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	45	1	5,00	20,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	45	2	4,95	29,95	94,95	94,95	94,95	94,95
0	45	3	25,00	45,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	45	4	10,00	15,00	100,00	100,00	100,00	100,00
15	25	1	10,00	30,00	15,00	80,00	85,00	100,00
15	25	2	20,00	59,95	30,00	84,95	100,00	100,00
15	25	3	15,00	60,00	25,00	75,00	90,00	95,00
15	25	4	4,95	29,95	14,95	64,95	94,95	94,95
15	30	1	5,00	30,00	15,00	60,00	85,00	90,00
15	30	2	10,00	14,95	15,00	44,95	80,00	89,95
15	30	3	15,00	45,00	20,00	70,00	65,00	100,00
15	30	4	4,95	9,95	19,95	59,95	69,95	89,95
15	35	1	25,00	50,00	20,00	80,00	20,00	85,00
15	35	2	15,00	19,95	15,00	54,95	55,00	89,95
15	35	3	10,00	25,00	15,00	60,00	60,00	95,00
15	35	4	4,95	29,95	4,95	44,95	64,95	84,95
15	40	1	5,00	15,00	10,00	70,00	15,00	75,00
15	40	2	0,00	4,95	15,00	54,95	15,00	79,95
15	40	3	10,00	15,00	10,00	70,00	20,00	85,00
15	40	4	0,00	0,00	4,95	49,95	14,95	89,95
15	45	1	0,00	5,00	10,00	60,00	55,00	85,00
15	45	2	0,00	0,00	10,00	54,95	45,00	79,95
15	45	3	0,00	0,00	5,00	35,00	50,00	90,00
15	45	4	0,00	0,00	4,95	19,95	49,95	79,95
30	25	1	15,00	20,00	20,00	70,00	80,00	100,00
30	25	2	5,00	35,00	15,00	80,00	80,00	100,00
30	25	3	14,95	29,95	9,95	74,95	94,95	94,95
30	25	4	4,95	39,95	0,00	84,95	84,95	94,95

Continua ...

Quadro 4A, Cont.

Dias Após a Pulverização	Temperatura do Grão (°C)	Repetição	Mortalidade (%) ao Bifentrin		Mortalidade (%) à Mistura		Mortalidade (%) ao Pirimifós-metil	
			24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
30	30	1	10,00	15,00	15,00	85,00	30,00	90,00
30	30	2	5,00	15,00	10,00	80,00	50,00	100,00
30	30	3	0,00	19,95	4,95	69,95	24,95	89,95
30	30	4	0,00	19,95	4,95	59,95	39,95	89,95
30	35	1	5,00	5,00	10,00	75,00	50,00	95,00
30	35	2	0,00	5,00	5,00	70,00	50,00	95,00
30	35	3	0,00	0,00	0,00	69,95	14,95	94,95
30	35	4	0,00	14,95	0,00	79,95	34,95	94,95
30	40	1	5,00	5,00	10,00	55,00	15,00	80,00
30	40	2	5,00	10,00	10,00	75,00	20,00	75,00
30	40	3	4,95	24,95	4,95	44,95	4,95	79,95
30	40	4	0,00	0,00	9,95	44,95	29,95	89,95
30	45	1	5,00	20,00	10,00	65,00	60,00	75,00
30	45	2	0,00	5,00	10,00	60,00	40,00	90,00
30	45	3	0,00	9,95	0,00	59,95	34,95	69,95
30	45	4	9,95	9,95	9,95	64,95	24,95	74,95
45	25	1	5,00	15,00	0,00	10,00	45,00	90,00
45	25	2	0,00	10,00	0,00	25,00	20,00	65,00
45	25	3	5,00	20,00	10,00	30,00	25,00	85,00
45	25	4	5,00	15,00	5,00	20,00	20,00	80,00
45	30	1	0,00	0,00	5,00	5,00	0,00	75,00
45	30	2	0,00	0,00	5,00	20,00	5,00	70,00
45	30	3	0,00	5,00	5,00	35,00	10,00	85,00
45	30	4	0,00	5,00	0,00	25,00	10,00	70,00
45	35	1	0,00	0,00	5,00	15,00	15,00	75,00
45	35	2	0,00	0,00	15,00	15,00	10,00	55,00
45	35	3	0,00	5,00	15,00	30,00	5,00	70,00
45	35	4	0,00	0,00	10,00	30,00	15,00	75,00
45	40	1	5,00	5,00	5,00	20,00	0,00	25,00
45	40	2	15,00	20,00	5,00	30,00	15,00	40,00
45	40	3	0,00	0,00	5,00	25,00	5,00	25,00
45	40	4	0,00	0,00	5,00	15,00	10,00	30,00
45	45	1	5,00	5,00	10,00	10,00	15,00	70,00
45	45	2	5,00	5,00	0,00	5,00	5,00	70,00
45	45	3	0,00	0,00	5,00	15,00	5,00	50,00
45	45	4	0,00	0,00	5,00	15,00	5,00	55,00
60	25	1	0,00	0,00	5,00	10,00	5,00	60,00
60	25	2	5,00	5,00	5,00	15,00	15,00	70,00
60	25	3	0,00	0,00	5,00	9,95	5,00	64,95
60	25	4	5,00	5,00	0,00	20,00	0,00	60,00
60	30	1	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	20,00
60	30	2	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	15,00
60	30	3	0,00	0,00	5,00	5,00	10,00	10,00
60	30	4	5,00	5,00	0,00	5,00	10,00	20,00
60	35	1	0,00	5,00	5,00	35,00	10,00	10,00
60	35	2	0,00	5,00	5,00	30,00	15,00	20,00
60	35	3	0,00	0,00	0,00	9,95	5,00	14,95
60	35	4	5,00	10,00	0,00	25,00	20,00	25,00

Continua ...

Quadro 4A, Cont.

Dias Após a Pulverização	Temperatura do Grão (°C)	Repetição	Mortalidade (%) ao Bifentrin		Mortalidade (%) à Mistura		Mortalidade (%) ao Pirimifós-metil	
			24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
60	40	1	0,00	0,00	0,00	10,00	0,00	20,00
60	40	2	0,00	0,00	0,00	5,00	5,00	25,00
60	40	3	5,00	5,00	0,00	4,95	5,00	9,95
60	40	4	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	25,00
60	45	1	0,00	0,00	0,00	10,00	5,00	20,00
60	45	2	0,00	0,00	0,00	10,00	0,00	25,00
60	45	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	19,95
60	45	4	5,00	5,00	0,00	10,00	5,00	20,00
75	25	1	0,00	10,00	5,00	5,00	5,00	25,00
75	25	2	5,00	5,00	5,00	5,00	10,00	30,00
75	25	3	0,00	10,00	5,00	10,00	5,00	35,00
75	25	4	0,00	4,95	0,00	0,00	4,95	19,95
75	30	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,00
75	30	2	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	10,00
75	30	3	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	20,00
75	30	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,95
75	35	1	0,00	10,00	0,00	5,00	0,00	10,00
75	35	2	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	5,00
75	35	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00
75	35	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	40	1	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	0,00
75	40	2	10,00	10,00	0,00	0,00	5,00	5,00
75	40	3	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	5,00
75	40	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	45	1	20,00	20,00	0,00	0,00	5,00	5,00
75	45	2	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	45	3	5,00	5,00	0,00	5,00	5,00	5,00
75	45	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	25	1	0,00	0,00	5,00	10,00	15,00	20,00
90	25	2	0,00	5,00	0,00	0,00	10,00	15,00
90	25	3	0,00	5,00	5,00	10,00	15,00	20,00
90	25	4	5,00	5,00	5,00	5,00	15,00	25,00
90	30	1	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	15,00
90	30	2	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	10,00
90	30	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	20,00
90	30	4	5,00	5,00	0,00	10,00	0,00	15,00
90	35	1	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	0,00
90	35	2	0,00	5,00	0,00	0,00	5,00	5,00
90	35	3	5,00	5,00	0,00	0,00	10,00	10,00
90	35	4	0,00	0,00	0,00	10,00	5,00	10,00
90	40	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	40	2	0,00	0,00	5,00	5,00	0,00	0,00
90	40	3	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	5,00
90	40	4	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00
90	45	1	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	5,00
90	45	2	0,00	0,00	5,00	5,00	15,00	15,00
90	45	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00
90	45	4	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	10,00

Quadro 5A – Eficácia biológica corrigida pela fórmula de Abbot, expressa em porcentagem de mortalidade, após 24 e 48 horas de exposição do *Tribolium castaneum* ao inseticida bifentrin puro, à mistura de bifentrin e pirimifós-metil ou ao pirimifós-metil puro

Dias Após a Pulverização	Temperatura do Grão (°C)	Repetição	Mortalidade (%) ao Bifentrin		Mortalidade (%) à Mistura		Mortalidade (%) ao Pirimifós-metil	
			24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
0	25	1	45,00	90,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	25	2	50,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	25	3	45,00	85,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	25	4	50,00	95,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	30	1	60,00	85,00	95,00	100,00	100,00	100,00
0	30	2	55,00	95,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	30	3	45,00	95,00	95,00	100,00	100,00	100,00
0	30	4	40,00	95,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	1	25,00	80,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	2	30,00	85,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	3	35,00	90,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	35	4	45,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	40	1	30,00	80,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	40	2	35,00	90,00	90,00	100,00	100,00	100,00
0	40	3	20,00	85,00	95,00	100,00	100,00	100,00
0	40	4	35,00	90,00	95,00	100,00	100,00	100,00
0	45	1	35,00	85,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	45	2	30,00	80,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0	45	3	15,00	80,00	95,00	100,00	100,00	100,00
0	45	4	0,00	75,00	100,00	100,00	100,00	100,00
15	25	1	14,90	79,80	14,90	79,80	74,90	79,80
15	25	2	30,00	100,00	25,00	90,00	85,00	100,00
15	25	3	35,00	94,95	30,00	94,95	95,00	95,00
15	25	4	35,00	100,00	20,00	80,00	90,00	100,00
15	30	1	19,90	64,80	19,90	59,80	84,90	84,90
15	30	2	25,00	75,00	35,00	50,00	100,00	100,00
15	30	3	35,00	84,95	25,00	79,95	90,00	94,95
15	30	4	20,00	90,00	20,00	65,00	90,00	100,00
15	35	1	9,90	59,80	14,90	59,80	69,90	79,80
15	35	2	25,00	85,00	25,00	85,00	100,00	100,00
15	35	3	30,00	74,95	20,00	79,95	90,00	94,95
15	35	4	15,00	85,00	20,00	90,00	100,00	100,00
15	40	1	9,90	59,80	4,90	64,80	9,90	74,80
15	40	2	10,00	80,00	15,00	75,00	35,00	95,00
15	40	3	25,00	74,95	10,00	59,95	75,00	94,95
15	40	4	15,00	85,00	25,00	65,00	70,00	95,00
15	45	1	0,00	49,80	9,90	64,80	89,90	89,90
15	45	2	15,00	75,00	35,00	100,00	90,00	95,00
15	45	3	10,00	64,95	10,00	79,95	95,00	95,00
15	45	4	20,00	75,00	5,00	90,00	90,00	90,00
30	25	1	20,00	65,00	0,00	85,00	70,00	100,00
30	25	2	9,95	54,95	0,00	74,95	74,95	89,95
30	25	3	15,00	60,00	0,00	80,00	90,00	100,00
30	25	4	20,00	75,00	5,00	70,00	90,00	100,00

Continua ...

Quadro 5A, Cont.

Dias Após a Pulverização	Temperatura do Grão (°C)	Repetição	Mortalidade (%) ao Bifentrin		Mortalidade (%) à Mistura		Mortalidade (%) ao Pirimifós-metil	
			24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
30	30	1	10,00	30,00	0,00	50,00	40,00	95,00
30	30	2	0,00	9,95	0,00	49,95	34,95	84,95
30	30	3	0,00	30,00	0,00	55,00	60,00	95,00
30	30	4	0,00	25,00	0,00	30,00	55,00	90,00
30	35	1	10,00	15,00	0,00	75,00	15,00	100,00
30	35	2	9,95	24,95	0,00	59,95	69,95	94,95
30	35	3	15,00	20,00	10,00	60,00	15,00	80,00
30	35	4	5,00	20,00	5,00	50,00	30,00	100,00
30	40	1	5,00	20,00	10,00	85,00	10,00	95,00
30	40	2	0,00	19,95	0,00	64,95	0,00	89,95
30	40	3	10,00	15,00	0,00	65,00	5,00	85,00
30	40	4	5,00	25,00	5,00	70,00	0,00	95,00
30	45	1	5,00	45,00	0,00	60,00	5,00	100,00
30	45	2	0,00	9,95	0,00	64,95	24,95	94,95
30	45	3	0,00	15,00	0,00	70,00	5,00	85,00
30	45	4	5,00	20,00	0,00	80,00	35,00	100,00
45	25	1	0,00	4,90	0,00	9,90	34,90	79,90
45	25	2	5,00	15,00	0,00	15,00	35,00	75,00
45	25	3	0,00	4,95	0,00	24,95	14,95	64,95
45	25	4	0,00	20,00	0,00	10,00	35,00	90,00
45	30	1	0,00	0,00	0,00	4,90	14,90	69,90
45	30	2	5,00	15,00	0,00	20,00	15,00	75,00
45	30	3	0,00	4,95	0,00	4,95	4,95	69,95
45	30	4	0,00	10,00	0,00	0,00	15,00	65,00
45	35	1	0,00	4,90	0,00	9,90	0,00	44,90
45	35	2	0,00	20,00	5,00	10,00	5,00	80,00
45	35	3	0,00	4,95	0,00	4,95	0,00	19,95
45	35	4	5,00	20,00	0,00	5,00	5,00	95,00
45	40	1	0,00	9,90	0,00	0,00	0,00	29,90
45	40	2	0,00	10,00	0,00	15,00	0,00	5,00
45	40	3	0,00	0,00	0,00	24,95	0,00	4,95
45	40	4	0,00	10,00	0,00	15,00	0,00	0,00
45	45	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,90
45	45	2	5,00	5,00	5,00	10,00	5,00	45,00
45	45	3	0,00	9,95	0,00	4,95	0,00	29,95
45	45	4	0,00	15,00	0,00	5,00	0,00	45,00
60	25	1	5,00	15,00	0,00	5,00	10,00	20,00
60	25	2	0,00	9,80	0,00	0,00	10,00	14,80
60	25	3	5,00	29,95	5,00	5,00	10,00	29,95
60	25	4	5,00	40,00	0,00	5,00	10,00	30,00
60	30	1	0,00	15,00	5,00	5,00	0,00	5,00
60	30	2	10,00	0,00	0,00	0,00	10,00	10,00
60	30	3	0,00	9,95	0,00	9,95	0,00	4,95
60	30	4	5,00	15,00	5,00	15,00	0,00	0,00
60	35	1	0,00	10,00	5,00	5,00	5,00	30,00
60	35	2	0,00	4,80	0,00	0,00	0,00	4,80
60	35	3	0,00	19,95	0,00	0,00	0,00	14,95
60	35	4	0,00	5,00	0,00	10,00	0,00	15,00

Continua ...

Quadro 5A, Cont.

Dias Após a Pulverização	Temperatura do Grão (°C)	Repetição	Mortalidade (%) ao Bifentrin		Mortalidade (%) à Mistura		Mortalidade (%) ao Pirimifós-metil	
			24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
60	40	1	0,00	15,00	5,00	5,00	5,00	5,00
60	40	2	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00
60	40	3	0,00	4,95	0,00	0,00	0,00	0,00
60	40	4	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00
60	45	1	0,00	10,00	0,00	5,00	0,00	20,00
60	45	2	0,00	9,80	0,00	0,00	0,00	0,00
60	45	3	0,00	14,95	0,00	4,95	5,00	14,95
60	45	4	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	25,00
75	25	1	0,00	15,00	0,00	0,00	5,00	20,00
75	25	2	0,00	10,00	5,00	5,00	0,00	30,00
75	25	3	5,00	15,00	0,00	5,00	5,00	20,00
75	25	4	0,00	10,00	0,00	0,00	5,00	15,00
75	30	1	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	30	2	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	0,00
75	30	3	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	10,00
75	30	4	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	10,00
75	35	1	0,00	5,00	0,00	0,00	5,00	5,00
75	35	2	10,00	10,00	5,00	10,00	0,00	0,00
75	35	3	0,00	5,00	5,00	5,00	0,00	0,00
75	35	4	0,00	0,00	5,00	5,00	0,00	0,00
75	40	1	0,00	10,00	5,00	5,00	0,00	0,00
75	40	2	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	40	3	0,00	0,00	10,00	10,00	0,00	0,00
75	40	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	45	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
75	45	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00
75	45	3	0,00	0,00	5,00	5,00	0,00	0,00
75	45	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	25	1	0,00	4,95	4,95	4,95	0,00	9,95
90	25	2	0,00	15,00	5,00	10,00	15,00	15,00
90	25	3	0,00	10,00	15,00	15,00	0,00	5,00
90	25	4	0,00	15,00	5,00	5,00	0,00	5,00
90	30	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,95
90	30	2	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00
90	30	3	5,00	10,00	0,00	10,00	0,00	5,00
90	30	4	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	10,00
90	35	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	35	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	35	3	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	5,00
90	35	4	0,00	5,00	0,00	5,00	0,00	15,00
90	40	1	0,00	0,00	0,00	4,95	0,00	0,00
90	40	2	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	5,00
90	40	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	40	4	0,00	5,00	5,00	5,00	0,00	0,00
90	45	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90	45	2	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	5,00
90	45	3	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	0,00
90	45	4	0,00	0,00	0,00	5,00	0,00	5,00

Quadro 6A – Resíduo de bifentrin recuperado em milho ($\mu\text{g mL}^{-1}$), aplicado puro, de acordo com o tempo após a pulverização

Temperatura do Grão ($^{\circ}\text{C}$)	Repetição	Tempo Zero	30 Dias	60 Dias	90 Dias
25	1	0,41	0,43	0,39	0,23
	2	0,41	0,39	0,40	0,27
	3	0,40	0,39	0,40	-
	4	0,39	0,38	0,39	-
30	1	0,38	0,33	0,27	0,17
	2	0,36	0,32	0,27	0,18
	3	-	0,29	0,25	-
	4	-	0,29	0,25	-
35	1	0,35	0,32	0,27	0,19
	2	0,33	0,32	0,27	0,18
	3	0,33	0,31	0,26	-
	4	0,32	0,31	0,25	-
45	1	0,29	0,19	0,21	0,12
	2	0,28	0,17	0,21	0,14
	3	0,29	0,17	-	-
	4	0,27	-	-	-

Quadro 7A – Resíduo de pirimifós-metil recuperado em milho ($\mu\text{g mL}^{-1}$), aplicado puro, de acordo com o tempo após a pulverização

Temperatura do Grão ($^{\circ}\text{C}$)	Repetição	Tempo Zero	30 Dias	60 Dias	90 Dias
25	1	4,72	4,30	1,65	0,62
	2	3,88	-	0,74	0,41
30	1	3,88	1,02	-	0,45
	2	3,82	-	-	0,37
35	1	2,51	1,83	1,05	0,28
	2	3,02	1,55	1,31	0,24
40	1	2,31	1,35	0,73	-
	2	2,25	-	1,52	-
45	1	2,55	0,97	0,92	0,25
	2	-	-	0,97	-