

TÉCNICA PARA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DOS PRINCÍPIOS ATIVOS DE FUNGICIDAS À BASE DE ESTANHO *

José de Almeida Filho
Walter Brune **

1. INTRODUÇÃO

O uso constante de produtos químicos no controle de doenças e pragas em plantas cultivadas, visando apenas o aspecto fito-sanitário, tem despertado a atenção de vários pesquisadores para o problema de resíduos. Consequentemente, adquire importância a observação do efeito residual desses produtos, nas plantas afetadas. Pois este efeito quer imediato, quer cumulativo, pode ser pernicioso para o consumidor. O presente trabalho objetiva uma abordagem de pequena parte do problema; propõe-se a estabelecer uma técnica analítica para a determinação quantitativa dos princípios ativos de fungicidas à base de estanho, encontrados no comércio. Trabalhou-se com os produtos comerciais Batazan e Duter.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2. 1. Propriedades Físicas e Químicas dos Fungicidas

A. Duter.

Teor de princípio ativo: 20%

Princípio ativo: Trifenil hidróxido de estanho

Fórmula empírica: $C_{18}H_{16}OSn$

* Aceito para publicação em 22-2-1972.

** Respectivamente, Professor Adjunto do Departamento de Biofísica e Professor Titular do Departamento de Química - Uni-

Fórmula estrutural: $(C_6H_5)_3-Sn-OH$

Peso Molecular: 366, 7

Ponto de Fusão: 118-120°C

Solubilidade: Praticamente insolúvel em água e solúvel na maioria dos solventes orgânicos.

Aparência: Cristais brancos. O fungicida apresenta-se, porém, como pó molhável, de cor azulada, constituído de partículas finas.

B. Batazan.

Teor de princípio ativo: 20%

Princípio ativo: Trifenil acetato de estanho

Fórmula empírica: $C_{20}H_{18}O_2Sn$

Fórmula estrutural: $(C_6H_5)_3-Sn-O-C(=O)-CH_3$

Peso Molecular: 408, 7

Ponto de Fusão: 125-127°C

Solubilidade: Praticamente insolúvel em água, solúvel em álcool e acetona.

2. 2. Toxidez

Experimentos realizados com animais de laboratório pelas firmas produtoras dos fungicidas revelaram alta toxidez destes produtos. Assim as informações técnicas que demonstram a toxidez do Duter* e do Brestan** estão no quadro 1.

Na Alemanha e França, foram feitos vários testes para verificação do efeito residual em beterraba. Após 3 aplicações maciças a 2 kg/ha cada, observou-se a presença de 41,3 mg do princípio ativo (trifenil acetato de estanho) por quilo de folhas. Após 25 dias, esse teor se reduziu para menos de 1,0 mg/kg de folhas. Em folhas ensiladas, a decomposição foi ainda mais rápida (**).

2. 3. Metodologia da Análise de Estanho

As informações obtidas a respeito são relativamente escassas, porém, em princípio, a avaliação dos fungicidas pode ser feita pela dosagem do estanho, seguindo-se técnicas adequadas.

QUADRO 1 - Toxidez aguda (LD₅₀) de Duter e Brestan em alguns animais de laboratório

Animais	Via aplic.	Toxidez LD ₅₀ mg/kg peso vivo	Sexo
Ratos	Oral	511(243-1080)	♂ *
"	"	619(342-1120)	♀ *
"	"	125-400	n. esp. **
"	intraperito	10,8(6,65-17,5)	♂ *
"	"	13,0	♂ **
"	"	17,1(12,6-23,3)	♀ *
Camondongo	Oral	90-100	n. esp. **
"	intraperito	13	♂ **
"	intravenosa	18	n. esp. **
"	cutânea	350	n. esp. **

* DUPHAR Product information. Duter. Confidencial

**HOECHST-Brestan, novembro, 1961.

PIERCE & HAENISH (4) e KOLTHOFF & SANDELL (2) descrevem processos para determinação de estanho em latão, de execução bastante trabalhosa. WINTON e WINTON (5) apresentam uma técnica turbidimétrica para avaliação desse elemento, também em latão. ALMEIDA et alii (1) propõem um método para avaliar estanho, a partir do trifenil hidróxido de estanho; tal técnica, por envolver numerosas etapas, torna-se pouco recomendável para análises de rotina, além de se aplicar especificamente ao princípio ativo e não ao produto comercial, sob forma de pó molhável.

As informações mais promissoras encontradas referem-se ao método para avaliação de estanho em latão, (****) em face da fácil execução do processo. Este se baseia na oxidação do elemento para Sn^{IV} e na reação deste com o ácido 2,

***Boletim Informativo Merck nº 45. Ácido 2-Nitrofenolarsônico (4) para a determinação fotométrica do estanho. São Paulo. 1965. 4p.

nitrofenolarsônico (4), (2-NF), formando complexo cuja concentração se mede, colorimetricamente. Na falta dos devidos princípios ativos em sua forma pura, foi mister extraí-los, quantitativamente, dos produtos comerciais. Em seguida, foi planejada a elaboração de uma curva padrão. Por fim, a técnica assim preconizada foi aplicada a várias amostras naturais.

3. MATERIAL E MÉTODO

3. 1. Isolamento do Princípio Ativo

Para a separação quantitativa do princípio ativo dos produtos comerciais, foram empregadas várias técnicas extractivas.

Solubilização por ácidos minerais. Foram empregados os ácidos clorídrico, sulfúrico, nítrico e perclórico, a quente e a frio, em proporções e concentrações variáveis.

Extração com solventes orgânicos. Testaram-se o éter sulfúrico, acetona, etanol a quente e a frio.

Fusão alcalina: Aquecimento do fungicida a 900°C em mistura com carbonato de sódio anidro, por cerca de duas horas. Após resfriamento, dissolveu-se o resíduo em 20 ml de ácido clorídrico 6 N.

3. 2. Mineralização do Princípio Ativo

Uma vez obtido o extrato do princípio ativo, foi ele completamente evaporado em banho-maria. Retomou-se o resíduo em 20 ml de mistura binária de ácido sulfúrico a ácido nítrico concentrados (5:1), por aquecimento em banho de areia, por cerca de 40 minutos. A solução incolor ou levemente amarelada resultante foi diluída com água destilada para definido volume e analisada para estanho IV, conforme descrito a seguir.

3. 3. Dosagem do Estanho

A marcha do processo seguido baseou-se, essencialmente, nas instruções do boletim Merck 45. Apenas ligeiras modificações foram introduzidas, em face do equipamento disponível. O estanho IV foi precipitado com 20 ml de 2-NF a 0,5%, seguindo-se aquecimento até a fervura. Filtrou-se o precipitado em papel de filtro S & S 589/2 e lavou-se o mesmo com

ácido clorídrico a 0,5%, até eliminação total do excesso de 2-NF (cerca de 20 ml). A eliminação é evidenciada pelo desaparecimento de cor amarela, após tratamento de gotas da solução lavadora filtrada com tartarato de sódio a 20% e hidróxido de amônio a 10%. No próprio filtro, o precipitado foi dissolvido, quantitativamente, com 20 ml de tartarato de sódio a 20% e 20 ml de hidróxido de amônio a 10%, removendo-se as últimas porções da cor amarela com água destilada. Recolheu-se o líquido obtido, em balão volumétrico de 250 ml, completando-se o volume com água destilada. Finalmente, leu-se a densidade ótica em espectrofotômetro, a 450 nm.

Os padrões de estanho foram preparados de acordo com a descrição de WINTON e WINTON (5). Dissolveram-se 1,9 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a. com 20 ml de HCl 6 N, em balão volumétrico de 1000 ml, completando-se o volume com água destilada. Uma aliquote de 20 ml foi acidulada com 10 ml de HCl 6 N e diluída com água destilada até 200 ml. Assim, um mililitro da solução diluída continha 0,1 mg de estanho. Diferentes aliquotas desta solução padrão foram tratadas com 5 ml de ácido nítrico a 65%, em presença de 0,25 g de cloreto de sódio, e, a seguir, foram aquecidas até a fervura para oxidar o Sn II para Sn IV. Após resfriamento, as soluções resultantes foram processadas de acordo com a marcha descrita.

3. 4. Testes da Extração do Princípio Ativo em Presença de Material Natural

Os fungicidas em consideração foram adicionados a amostras de milho e capim pré-secadas e moídas. Em seguida, os princípios ativos foram extraídos por método adequado, para se verificar, num teste preliminar, a influência do material vegetal no rendimento de extração. Estabeleceram-se três tratamentos:

- A (controle) - 200 mg de Duter
- B - 200 mg de Duter + 2g capim pré-secado, moído
- C - 200 mg de Duter + 2g milho pré-secado, moído.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. 1. Isolamento do Princípio Ativo

As tentativas de solubilização dos princípios ativos de Duter e Batazan com ácidos minerais não foram bem sucedidas, pois os resíduos deixados nas dissoluções retinham quantidades apreciáveis de estanho.

A tarefa tornou-se ainda mais difícil, tendo-se em vista o desconhecimento da natureza química do resíduo, provavelmente os veículos dos princípios ativos dos dois fungicidas.

A fusão alcalina revelou-se eficiente, quanto à eliminação do resíduo, porém, acarretou perdas de estanho, por volatilização.

A extração com solventes orgânicos, a frio, em Soxhlet, por cerca de 30 horas, com vários solventes, não foi quantitativa. Realizou-se então a extração a quente, por cerca de 5 horas, tendo-se então a acetona se evidenciado como o único extrator quantitativo, conforme demonstram os quadros 2 e 3. Os resultados obtidos nestes quadros referem-se à extração a quente e o peso do princípio ativo foi calculado à base de 20% de princípio ativo no fungicida, conforme indicação nas embalagens dos produtos comerciais.

QUADRO 2 - Rendimento da extração do princípio ativo do Duter com alguns solventes orgânicos, a quente, durante 5 horas

Solvente	Peso do fungic. (g)	Peso do princ. ativo(g)	Peso do extrato (g)	Rendimen to %
Éter etílico	1, 9675	0, 3935	0, 3238	82, 3
Etanol	1, 9955	0, 3991	0, 2750	68, 9
Acetona	1, 9720	0, 3944	0, 3817	96, 8

QUADRO 3. Rendimento da extração do princípio ativo do Batazan, com alguns solventes orgânicos, a quente, durante 5 horas

Solvente	Peso do fungic. (g)	Peso do princ. ativo (g)	Peso do extrato (g)	Rendimen- to %
Éter etílico	2,0134	0,4027	0,3546	88,0
Etanol	1,9613	0,3923	0,3524	89,8
Acetona	1,9846	0,3969	0,3495	88,0

4. 2. Dosagem do Estanho IV

Uma vez precipitado o composto de estanho IV com 2-NF, conforme descrito em 3.3., este foi filtrado e lavado, a fim de se eliminar o excesso do reativo de cor.

A filtração no cadinho de Gooch revelou-se insatisfatória, provavelmente em face da adsorção parcial do 2-NF às fibras de amianto.

A centrifugação exigiu grande número de lavagens para a remoção quantitativa do excesso de reativo.

A mesma dificuldade ocorreu com a filtração em papel de filtro, à exceção do S & S 589/2, que permitiu lavagens com efeito rápido.

4. 3. Interferência de outros íons

Vários íons precipitam com o 2-NF, em meio básico; contudo, nas condições de franca acidez, em que é feita a precipitação do Sn^{IV}, não se observa interferência de Mg, Ca, Fe^{II}, Fe^{III}, Cd, Co, Mn, Zn, em concentrações de até 2 N. Estes foram, facilmente eliminados por filtração.

4. 4. Curva Padrão de Estanho

O quadro 4 revela os resultados obtidos para o estabelecimento da equação de regressão pertinente à curva padrão

para estanho.

QUADRO 4 - Resultados da análise de regressão para o estabelecimento da curva padrão para o estanho

X(mg Sn/250 ml)	Y (D. O.) Esperada	Observ.	I. C. ($P < 0,05$)
0, 1	0, 014	0, 04	± 0, 112
0, 3	0, 153	0, 15	± 0, 108
0, 5	0, 292	0, 24	± 0, 107
0, 7	0, 432	0, 45	± 0, 107
0, 9	0, 571	0, 55	± 0, 108
1, 0	0, 641	0, 67	± 0, 110

Y-média de três repetições

Equação de regressão: $Y = -0,056 + 0,697X$

(a) = 0,056 e (b) = 0,697

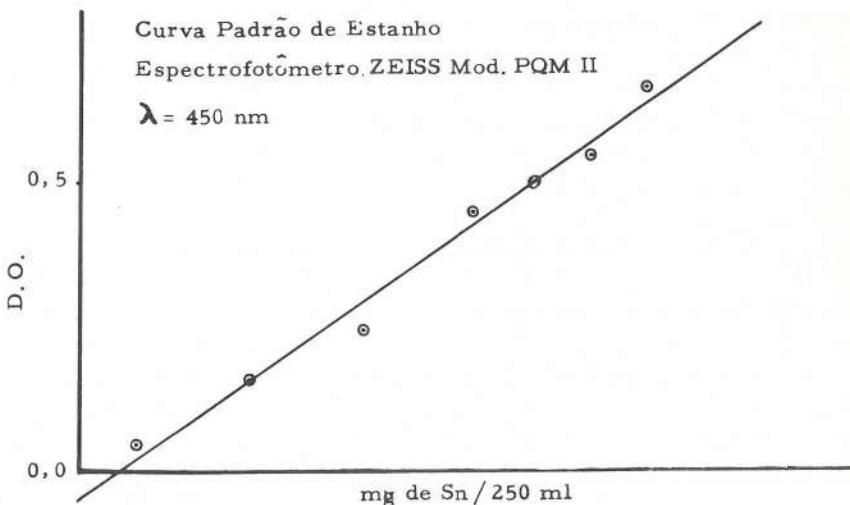
C. V. = 10,2%

$V(\hat{a}) = 0,00209$; $t = 15,25^{**}$

$V(b) = 0,00092$; $t = 1,85$

**Significante ao nível de 1%.

Observa-se no quadro 4 que, à exceção do nível de 0,1 mg/250 ml, os resultados obtidos seguem a Lei de Lambert Beer.



4. 4. Avaliação do Conteúdo dos Fungicidas Ativos

Os resultados da aplicação do método ora proposto, tanto para o fungicida puro (tratamento A) como para o fungicida adicionado as amostras de capim e milho (tratamentos B e C) estão no quadro 5.

QUADRO 5 - Recuperação do princípio ativo, conforme o tipo de amostra

Tratamento	Densidade ótica*	Recuperação (%)**
A	0,101	96,9
B	0,093	92,1
C	0,097	94,7

* Média de três repetições de tratamento.

** Calculado à base de 20% do princípio ativo do fungicida, conforme indicação na embalagem do produto.

5 CONCLUSÕES

Em vista dos resultados já discutidos, pode-se concluir:

5. 1. Extração do Princípio Ativo

A extração deve ser realizada a quente, durante 5 horas usando-se a acetona como solvente. Os tipos de amostras adicionadas dos fungicidas não exerceram influência na recuperação do princípio ativo dos fungicidas.

5. 2. Mineralização dos Extratos

O método que melhores resultados apresentou foi aquele em que se usou a mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados (5:1), 20 ml por amostra; o aquecimento deve ser em banho de areia até que torne incolor ou levemente amarelada.

5. 3. Precipitação do Sn^{IV} com 2-NF

A precipitação é quantitativa e, nas condições de trabalho, não sofre interferência de outros íons. A análise estatística demonstra que à exceção do nível de 0,1 mg de Sn/250 ml, os demais seguem a Lei de Lambert-Beer.

6. RESUMO

Esta pesquisa foi desenvolvida em face da importância do problema de resíduos resultante da aplicação de certos produtos químicos no controle de doenças e pragas de culturas de importância econômica. Objetivou-se adaptar um método rotineiro de avaliação de estanho, princípio ativo de muitos fungicidas, de modo a poder manter-se certo controle nas aplicações desses produtos.

O método de extração dos princípios ativos que utiliza acetona a quente foi o que apresentou o melhor rendimento. (Duter: 96,8% e Batazan: 88,0%).

O método de avaliação baseia-se na medição colorimétrica do complexo amarelo formado pelo tratamento do precipitado de Sn^{IV}-2-nitrofenolarsonico (4) com tartarato de sódio e hidróxido de amônia. Ele foi aplicado a diversas amostras apresentando porcentagem média de recuperação igual a 94,6%.

7. SUMMARY

This research has been developed in view of the problem concerning residues on plant parts resulting from the use of certain pesticides to control diseases and insects in economically important crops. Our main objective was to adapt routine method to a quantitative evaluation of tin, which is the active principle of numerous fungicides, in order to achieve some control in the use of such products.

The extraction method of the active principle which gave the best yield was the one using hot acetone.

The evaluation method was based on the colorimetric measurement of the yellow complex formed by the treatment of the precipitate Sn^{IV}-2-nitrophenol arsenic acid (4) with sodium tartrate and ammonium hydroxide. This was applied to several samples presenting an average percentage of recovery equal to 94,6%.

8. LITERATURA CITADA

1. ALMEIDA, N. F., PIEDADE, J. R. & SOUZA, D. A. Química dos Pesticidas. São Paulo, Fundo de Pesquisas do Instituto Biológico de São Paulo, 1962. 325 p.
2. KOLTHOFF, I. M. & SANDELL, E. B. Textbook of Quantitative Analysis, 3rd ed. New York, The MacMillan Co., 1952. 759 p.
3. MONIER-WILLIAMS, G. W. Trace Element in Food, 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1950. 511 p.
4. PIERCE, W. C. & HAENISH, E. L. Quantitative Analysis, 3rd ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1950. 520 p.
5. WINTON, A. L. & WINTON, K. B. The Analysis of Foods. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1947. 999 p.