

## TESTE PARA DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE ETILENO BISDITIOCARBAMATOS

L. M. V. TREVISAN\*  
A. DEL'ACQUA\*\*  
E. ELIAS\*\*\*

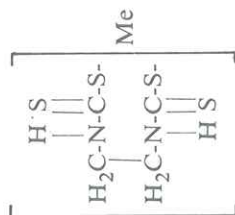
**RESUMO:** A presença de etileno bis-ditiocarbamatos de zinco (ZINEB) e de manganês e ion zinco (DITHANE M-45) pode ser constatada pela detecção do dissulfeto de carbono liberado na hidrólise ácida destes fungicidas como dimetil ditiocarbamato de cobre II. O teste permite detectar 150 µg de Dithane M-45 e 220 µg de Zineb e pode ser aplicado para detecção de resíduos destes fungicidas em vegetais.

**UNITERMOS:** Ditiocarbamatos.

### INTRODUÇÃO

O emprego de defensivos agrícolas para proteção de culturas de vegetais é prática largamente difundida no Brasil; muito menos divulgada é a idéia de que defensivos agrícolas deixam resíduos que acabam por contaminar o ambiente e provocar intoxicações.

Dentre os defensivos de grande aplicação na agricultura, principalmente em cultura de hortaliças estão os fungicidas pertencentes ao grupo dos "Ditiocarbamatos". Neste grupo estão incluídos vários etileno bis-ditiocarbamatos metálicos, representados pela seguinte fórmula:



Dentre as formulações comerciais disponíveis podem ser relacionadas as seguintes:

\* Prof. Assistente do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química do Campus de Araraquara — UNESP.

\*\* Prof. Assistente Doutor do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química do Campus de Araraquara — UNESP.

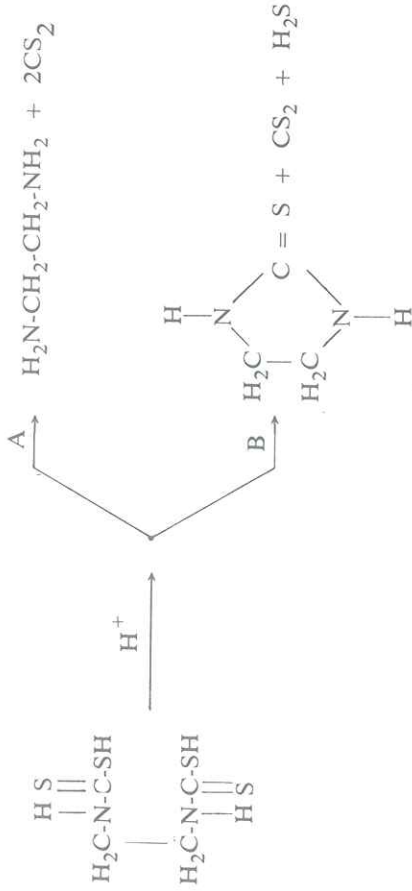
\*\*\* Aluna de Iniciação à Pesquisa Científica no Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química de Araraquara — UNESP.

- Zineb: etileno bis-ditiocarbamato de zinco  
 Maneb: bis-ditiocarbamato de manganês  
 Nabam: etileno bis-ditiocarbamato de sódio  
 Dithane M-45: etileno bis-ditiocarbamato de manganês e íon zinco

O grupo inclui ainda dimetilditiocarbamatos metálicos (Ferbam, Ziram); propileno bis-ditiocarbamatos (Propineb) e bissulfetos de tetrametiluram (Thiram).

Os métodos para análise de etileno bis-ditiocarbamatos, seja para dosagem

de princípio ativo em formulações comerciais ou para determinação de resíduos estão baseados na análise dos produtos da hidrólise ácida destes defensivos que pode ocorrer segundo:



É possível encontrar na literatura métodos de análise baseados na dosagem da amina formada na hidrólise, ao lado de um grande número de trabalhos em que a determinação é feita em função do dissulfeto de carbono produzido na hidrólise.

No método para análise de resíduos descrito por CLARKE e col. (1) em 1951, o dissulfeto de carbono produzido na hidrólise é determinado colorimetricamente como dióxido de carbono. No mesmo ano, LOWEN (2) relatou um método para determinar resíduos da ordem de 1 p.p.m. de Ferbam, Ziram, Zineb e Nabam em frutas e vegetais, no qual o princípio de determinação do dissulfeto de carbono é o mesmo daquele descrito por CLARKE. Aos trabalhos de CLARKE e LOWEN, foram propostas várias modificações, dado que sua aplicação em extratos vegetais nem sempre conduzia a

resultados reprodutíveis, provavelmente por perda de dissulfeto de carbono. Dentro de estas modificações inclui-se o trabalho de BALINOV (3) que determinou resíduos de Zineb em vegetais, correspondentes a quantidades de dissulfeto de carbono variando entre 20 e 240 µg através da sua reação com acetato de cobre e dietanolamina.

Métodos alternativos para determinação de resíduos estão baseados em cromatografia em papel (4), detecção de dimetilamina liberada na hidrólise (5), determinação de dissulfeto por cromatografia gasosa descrita em 1969 por MCLEOD e colaboradores (6). Em 1972, STEVENSON (7) publicou um trabalho no qual, através de reações coradas características do metal presente no fungicida é possível diferencial entre Maneb, Zineb e Mancozeb. Este método é melhor aplicável às amostras de formulações.

Mais recentemente, são descritas determinações de fungicidas ditiocarbamatos por polarografia (8) e por cromatografia líquida de alta eficiência — HPLC — (9).

No trabalho aqui relatado procurou-se desenvolver um teste para detecção de ditiocarbamatos que seja sensível, simples, rápido e reprodutível, e que possa ser aplicado em processos de verificação de contaminação de vegetais com quantidades de defensivos próximas aos limites permitidos.

O teste foi desenvolvido para Dithane M-45 nome de uma das formulações comerciais de etileno bis-ditiocarbamato de manganês e íon zinco (80% de princípio ativo) e para Zineb; etileno bis-ditiocarbamato de zinco (75% de princípio ativo).

O princípio adotado foi o da detecção do dissulfeto de carbono produzido na hidrólise ácida dos fungicidas na forma dimetilditiocarbamato de cobre (10, 11).

PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

1. Reagentes:

1.1. Reagente azul: A 0,012 g de acetato de cobre mono hidratado são adicionados 25 ml de dietanolamina e o volume é completado a 250 ml com etanol. Sua eficiência pode ser testada adicionando-se duas gotas de reagente a uma gota de solução a 0,02% de CS<sub>2</sub> em benzeno. O aparecimento de coloração

amarela na fase orgânica indica que o reagente está em condições de ser usado.

1.2. Solução de Plumbito de sódio: A uma solução 1N de acetato de chumbo adiciona-se, gota a gota, solução a 10% de hidróxido de sódio até que o precipitado de hidróxido de chumbo inicialmente formado se redissolva.

1.3. Etileno bis-ditiocarbamatos: Foram usadas amostras de Zineb, formulação comercial distribuída pela Sandoz e que contém 75% de princípio ativo e de Dithane M-45, formulação comercial distribuída pela Rohm y Haas do Brasil S.A. contendo 62% de etileno bis-ditiocarbamato, 16% de íon manganês, 2% íon zinco e 20% de ingrediente inerte.

2. Teste para detecção de CS<sub>2</sub> em Ditiocarbamatos

Em balão de 100 ml contendo 50 ml de solução a 10% de HCl, adiciona-se a amostra de etileno bis-ditiocarbamato e no colo do balão coloca-se uma armadilha constituída por um tufo de gaze embebido em solução de plumbito de sódio. O balão é aquecido em banho-maria a 97-98°C.

A detecção do dissulfeto de carbono liberado é feita com papel de filtro embebido no "Reagente azul". O teste é considerado positivo após o aparecimento de coloração amarelo claro no papel reagente em um intervalo de tempo de aquecimento de 1 a 30 minutos.

O limite de detecção do teste foi determinado para Zineb e para Dithane M-45 e os valores encontram-se nas Tabelas I e II.

TABELA I — Determinação da concentração limite de Dithane M-45

µg de Dithane M-45	100	140	150	170	190	200
Tempo (min.) para obtenção de teste positivo	—	—	15	7	7	4

TABELA II — Determinação da concentração limite de Zineb.

µg de Zineb	200	210	220	230	240	250
Tempo (min.) para obtenção de teste positivo	—	—	25	23	20	3

Desta forma, verifica-se que o teste é útil para detectar um mínimo de 150 µg de Dithane M-45 ou 220 µg de Zineb.

A armadilha de gaze embebida em plumbito de sódio é usado para eliminar interferência de H<sub>2</sub>S eventualmente formado na hidrólise. Sua eficiência foi testada com amostras de sulfeto ferroso, em quantidades variando de 0,5 a 2,0 mg. Verificou-se que após aquecimento do balão contendo 50 ml de HCl a 10% e a amostra de sulfeto ferroso, durante 2 h a 92°C todos os testes para sulfeto, realizados na boca do balão resultaram negativos, tendo sido observado escurecimento apenas da armadilha de gaze.

### 3. Aplicação do teste em vegetais

O teste desenvolvido para a detecção de etileno bis ditiocarbamatos foi utilizado para os seguintes vegetais: tomate, pepino, abobrinha, limão, cebola, berinjela, vagem, cenoura, repolho, pimentão, beterraba, laranja, couve e alface.

Nestas experiências, as amostras de vegetais; em quantidades variando entre 10 e 30 g foram colocadas no balão juntamente com HCl a 10% e amostras de Zineb variando entre 220 e 470 µg. Os resultados obtidos mostraram que em todas as amostras contaminadas com 220 µg o teste resultou positivo em intervalos de tempo variando de 2 a 10 minutos, para amostras tratadas com 300 e 400 µg de Zineb os testes foram positivos entre 1 e 5 minutos.

Todas as experiências realizadas com contaminação de vegetais incluíram testes em branco e também contaminação com quantidades de Zineb inferiores ao limite de detecção tendo sido obtidos em ambos os casos resultados negativos para o teste.

### DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na aplicação do teste para detecção de etileno bis-

ditiocarbamatos em vegetais contaminados com Zineb permitem concluir que o procedimento estabelecido é válido principalmente para ser adotado em trabalhos de varredura em grandes partidas de vegetais cuja contaminação se deseja conhecer.

A determinação de resíduos de etileno bis-ditiocarbamatos através da detecção dos seus produtos de hidrólise ácida é realizada com muito mais reprodutibilidade de quando se determina o dissulfeto de carbono liberado na reação.

Tal procedimento foi adotado neste trabalho cujo objetivo é a elaboração de teste simples, rápido e sensível para a detecção de resíduos de etileno bis-ditiocarbamatos.

O teste desenvolvido mostrou-se bastante reprodutível desde que a hidrólise seja realizada a 97-98°C. O uso de ácido clorídrico em lugar do ácido sulfúrico indicado por CLARKE (1) não reduziu a sensibilidade do teste desde que seja utilizado HCl a 10%. O tempo de aquecimento não precisa ser maior que 30 minutos, pois a reação se completa entre 10 e 15 minutos.

O limite de detecção fixado em 220 g para o Zineb permitiu verificar que o teste pode ser utilizado em amostras de vegetais variando entre 10 e 50 g calculadas com base no limite de tolerância fixado em 7 ppm para frutos e leguminosas e em 4 ppm para hortaliças (12).

As amostras de vegetais devem ser sempre representativas de toda a fruta, legume ou verdura pois em se tratando de reação não específica para o metal, pode haver penetração do fungicida na polpa do fruto em legume, a determinação apenas na casca pode levar a resultados falsos principalmente se se trata de contaminação por ditiocarbamatos mais solúveis.

TREVISAN, L.M.V. Detection of ethylene bis dithiocarbamate residues. Ecl. Quim., São Paulo, 6:35-39, 1981.

**ABSTRACT:** A test suitable for ethylene bis dithiocarbamates residues detection is presented. The CS, evolved by acid treatment of Zineb and Dithane M-45 is detected on filter paper as yellow cupric dithiocarbamate. The Test allows detect 150 µg of Dithane M-45 and 200 µg of Zineb and is useful to detect those pesticide residues in vegetables.

**KEY-WORDS:** Dithiocarbamates.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CLARKE, D.G.; BAUM, H.; STANLEY, E.L.; HESTER, W.F. *Anal. Chem.*, 1951, 23, 12, 1842.
2. LOWEN, W.K. *Anal. Chem.*, 1951, 23, 12, 1846.
3. BALINOV, I. *Khim. Ind.*, 1967, 39, 5, 227 cf C.A., 1967, 67, 19, 89876 u
4. MCKINLEY, W.P.; MAGARWEY, S.A. *J.A.O.A.C.*, 1960, 43, 717.
5. HEUERMANN, R.F. *J.A.O.A.C.*, 1957, 40, 264.
6. McLEOD, H.; McCULLY, K.A. *J.A.O.A.C.*, 1969, 52, 1226.
7. STEVENSON, A. *J.A.O.A.C.*, 1972, 55, 939.
8. NAUGNIOT, P.; ZENON-ROLAND, L.; BERLEMOUT-FRENNET, M. *Analysis*, 1978, 6, 273 cf. *Anal. Chem.*, 1981, 53, 77R.
9. SMITH, R.M.; MORARJI, R.L.; SALT, W.G.; STRELTON, R.J. *Analyst*, 1980, 105, 184.
10. KEPPEL, G.E. *J.A.O.A.C.*, 1969, 52, 162.
11. FEIGL, F. "Spot tests in organic analysis" — Elsevier Publish Co, 1966.
12. STELLEFELD, A.M.; GONÇALVES, A.; ROSS, J.R. da; ALMEIDA, M.E.W.; LARA, W.H. — "Resíduos de pesticidas em alimentos no Brasil", 1981. CATI — Doc. Tec. n.º 32.