

DESENVOLVIMENTO DA FORMULAÇÃO DO ACETATO DE N-DODECIL GUANIDINA COMO PÓ MOLHÁVEL, VISANDO A UTILIZAÇÃO E A AVALIAÇÃO DE INERTES E AGENTES TENSOATIVOS COLETADOS PELO CENTRO PILOTO DE FORMULAÇÕES*

Nilson T. Augusto**

RESUMO

No Centro Piloto de Formulações, foram elaboradas diversas formulações do acetato de *n*-dodecil guanidina (DODINE) como pó molhável. Foram utilizados para este desenvolvimento 4 veículos inertes e 6 agentes suspensores/molhantes, objetivando uma nova formulação.

Após o preparo das amostras, estas foram submetidas as determinações físicas e químicas, antes e após um período de armazenamento do produto.

Verificou-se que na amostra em que foi utilizada a combinação dos veículos inertes diatomita e talco, juntamente com o agente suspensor/molhante do grupo dos oxialquilado sulfosuccinato de sódio, foi a que melhor resultado obteve no produto final.

PALAVRA-CHAVE - Dodine; pó molhável; inerte; suspensores; avaliação.

SUMMARY

Development of Dodine W.P. product, aiming at the use and evaluate on the carriers and wetting/dispersing agents.

This work was done to show development of dodecyl guanidine acetate w.p.

Several formulations were done at the "Centro Piloto de Formulações" with the Dodine 60 w.p. product, using different carriers, and dispersing, wetting agents in order to verify the conduct of these materials aiming their use in this type of formulation.

The best solution found for the formulation of the final product was the combination of following carriers "diatomita" and "talco", with "oxialquilado sulfosuccinato de sódio" group of the wetting/dispersing agents.

KEY-WORDS - Dodine; wettable powder; carriers, auxiliaries agents; avaliation.

INTRODUÇÃO - O dodine é o nome comum para o acetato de *n*-dodecil guanidina, também conhecido como acetato de laurilguanidina, e tem suas propriedades caracterizadas como fungicidas desde 1956 (9).

O dodine é formulado como pó molhável, líquido e como pó seco, sendo, que a mais usada em nossa agricultura está na forma de pó molhável (9).

Dentre as culturas que utilizam este produto, se encontram: maçã, pêra, pêssego, amendoim, rosa; etc; cujo objetivo é controlar doenças como: sarna, podridão parda, mancha negra ou mancha de siplocarpon, etc (14).

O dodine tem sua ação na forma de protetor da parte aérea (7), apesar de ser solúvel em água, ele é formulado como pó molhável, e um produto com esta característica, é adicionado em água, produz uma suspensão estável, e, esse tipo de formulação é na maioria das vezes mais eficiente do que outras formas, pois o princípio ativo é mais facilmente absorvido pela planta e as partículas aderem com maior firmeza nas superfícies (10).

Em se tratando de uma formulação do tipo pó molhável, visto que, grande parte de defensivos estão na forma sólida, alguns cuidados devem ser tomados, para que se tenha um bom produto, são eles: estabilidade química e física após um armazenamento, ausência de pedras ou aglomerados, rá-

pida fluidez, molhabilidade, dispersibilidade, suspensibilidade boas e pouca formação de espuma.

Os produtos formulados na forma de pós molháveis, tem como componentes 0(s) princípio(s) ativo(s), o(s) veículo(s) inerte(s) e o(s) agente(s) suspensor(es) e molhante(s), sendo que, os inertes em geral, são utilizados em grandes concentrações no produto final.

A utilização e a indicação de um determinado inerte deve seguir a vários critérios; disponibilidade, tamanho de partículas, adsorção, acidez, custos, etc. Estes materiais devem ser empregados corretamente, para não comprometer o produto final, quanto a instabilidade física, a decomposição do ingrediente ativo (1) e problemas nos equipamentos.

Diversos autores relatam trabalhos sobre propriedades, tipos de inertes, compatibilidade entre inerte e princípio ativo (4, 5, 6, 8, 11, 12, 16, 17, 18, 19).

Este trabalho de pesquisa teve origem no recebimento de uma amostra normalmente comercializada que apresentava formação de aglomerados, empedramento, comprometendo assim, suas características físicas. O objetivo deste trabalho constou no desenvolvimento de uma formulação e fazê-la voltar a ter novamente suas características físicas, satisfazendo as especificações exigidas (15).

* Trabalho apresentado na 1.ª Reunião Anual do Instituto Biológico, São Paulo, SP, 28/11 a 02/12 de 1988.

** Químico Pesquisador Científico, Centro Piloto de Formulações, Instituto Biológico.

MATERIAL E MÉTODOS - O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios do Centro Piloto de Formulações de Defensivos Agrícolas do Instituto Biológico, localizado na Estação Experimental de Campinas.

O acetato de *n*-dodecil guanidina 96,5% foi fornecido pela Cooperativa Agrícola de Cotia, e os materiais inertes empregados no trabalho foram: caulim, roseira, silicato de cálcio, talco, diatomita; coletados ou adquiridos nos respectivos fornecedores.

Os veículos inertes acima mencionados foram selecionados de acordo com uma avaliação física, efetuada em diversas amostras, levando em consideração a capacidade sorbitiva, teor de uma umidade, molhabilidade, pH (1,13).

No total, foram realizados 21 formulações diferentes, sendo que de cada uma foi utilizado 65% de princípio ativo, quantidade de veículo inerte foi entre 26 a 25% e agentes tensoativos a concentração variou entre 4 a 6%; estes, pertencentes aos seguintes grupos: oxialquilado sulfosuccinato de sódio, alquilsulfato de sódio, alquil sulfuccinato de sódio, sulfonato de naftaleno e o dioctil sulfosuccinato de sódio, que também foram empregados sozinhos ou combinados com outro, produzindo amostras de 100 gramas de formulações (Tab.1).

Na obtenção de cada formulação do produto, foram precisos realizar 3 etapas: pré mistura, micronização e mistura final.

Todas as formulações obtidas foram submetidas aos testes físicos (suspensibilidade, ressuspensibilidade, molhabilidade, tamanho de partículas) e análise química (2). Quando uma formulação apresentava deficiência em alguma de suas características, era descartada e tentava-se uma modificação.

A amostra que não apresentou problemas quanto a suas características físicas e concentração química, uma parte dela foi para a estufa a 40°C ± 2, permanecendo por 12 meses em armazenamento.

Passado este tempo, a amostra foi analisada novamente, afim de verificar possíveis diferenças em suas características físicas e estabilidade química, como determina a portaria 42 do Ministério da Agricultura (15).

RESULTADOS - Na tabela 2 estão apresentados os resultados dos testes de suspensibilidade e molhabilidade das formulações desenvolvidas no Centro Piloto de Formulações.

Na tabela 3, são mostrados os resultados da melhor formulação, bem como suas determinações físicas e concentração do ingrediente ativo, antes e após o período de armazenamento.

DISCUSSÕES - Os problemas que surgiram nas formulações desenvolvidas no Centro Piloto de Formulações, foram: floculação, isto é, a aglomeração de partículas umas nas outras, até formarem uma massa única em todo o volume de água; emplotamento também é uma aglomeração das

TABELA 1 - Relação das formulações desenvolvidas do DODINE 65% P. M., com os materiais utilizados, bem como suas concentrações. Campinas, novembro de 1987 a junho de 1988.

Formulações	Ingrediente Ativo (g)	Inertes (g)				Suspensores/Molhantes (g)					
		Caulim	Silicato de Cálcio	Talco	Diatomita	A	B	C	D	E	F
01	67,3	27,7	-	-	-	-	-	-	-	5	-
02	67,3	17,6	10	-	-	-	-	-	-	5	-
03	67,3	13,6	10	-	-	-	-	-	3	-	3
04	67,3	26,6	-	-	-	-	3	-	3	-	-
05	67,3	14,6	12	-	-	-	-	-	-	-	6
06	67,3	16,6	10	-	-	6	-	-	-	-	-
07	67,3	-	10	16,6	-	6	-	-	-	-	-
08	67,3	10,0	-	16,6	-	6	-	-	-	-	-
09	67,3	16,6	-	-	10	6	-	-	-	-	-
10	67,3	18,6	-	-	8	-	6	-	-	-	-
11	67,3	18,6	-	-	8	6	-	-	-	-	-
12	67,3	22,6	-	-	4	6	-	-	-	-	-
13	67,3	18,6	-	-	8	3	-	-	3	-	-
14	67,3	18,6	-	-	8	-	-	-	-	6	-
15	67,3	20,6	-	-	8	4	-	-	-	-	-
16	67,3	20,6	-	-	8	-	-	-	6	-	-
17	67,3	20,6	-	-	8	-	-	6	-	-	-
18	67,3	14,6	6	-	6	6	-	-	-	-	-
19	67,3	27,6	-	-	-	5	-	-	-	-	-
20	67,3	27,6	-	-	-	-	6	-	-	-	-
21	67,3	-	-	16,6	10	6	-	-	-	-	-

A - Oxialquilado Sulfosuccinato de Sódio

B - Alquil Sulfato de Sódio

C - Alquil Sulfosuccinato de Sódio

D - Sulfonato de Naftaleno

E - Dioctil Sulfosuccinato de Sódio

F - Oxialquilado Absorvido em Inerte

TABELA 2 - Resultados dos testes físicos realizados nas formulações desenvolvidas no Centro Piloto de Formulações

Formulações	Testes Físicos		Observações
	Suspensibilidade (%)	molhabilidade (tempo)	
01	0,0	instantânea	Floculação
02	0,0	-	decação total
03	-	péssima	-
04	0,0	1'40''	empelotado
05	71,88	péssima	-
06	89,71	péssima	-
07	88,48	50''	instabilidade física
08	88,48	péssima	instabilidade física
09	88,71	50''	instabilidade física
10	-	péssima	não molha
11	78,68	49''	instabilidade física
12	-	2'14''	-
13	-	péssima	-
14	-	55''	-
15	-	50''	-
16	-	péssima	-
17	-	péssima	empelotamento
18	-	50''	empelotamento
19	-	1'30''	empelotamento
20	-	1'30''	empelotamento
21	71,54	20''	-

Péssima - mais que 2 minutos

TABELA 3 - Resultados das análises físicas e químicas das formulações aprovadas denominadas 65 DOPMCOT (formulação 21), antes e após armazenamento - Campinas janeiro de 1988

Testes Físicos				Análise
Suspensibilidade	Ressuspensibilidade	Molhabilidade	Tamanho de Partículas	Química %
71,54	71,60	instantânea	99,55	66,00
72,02	71,90	instantânea	99,60	66,10
71,50	71,66	instantânea	99,85	65,85
71,39	71,79	instantânea	99,75	65,92
71,85	71,60	instantânea	99,70	66,00

Após armazenamento				
Testes Físicos				Análise
Suspensibilidade	Ressuspensibilidade	Molhabilidade	Tamanho de Partículas	Química %
70,50	70,50	instantânea	99,85	65,80
70,63	70,90	instantânea	99,80	65,85
70,90	70,80	instantânea	99,90	65,92
70,85	70,65	instantânea	99,50	66,00
70,60	70,55	instantânea	99,50	65,92

partículas formando diversas pelotas; e a decantação, é a precipitação de todo o material sólido no tubo de teste de suspensibilidade, portanto este trabalho comprova assim as observações feitas pelos autores 3, 8, 12, 16, 17, sobre problemas encontrados em formulações quando se usa um material inadequado.

Como se observa na tabela 1, que houve uma certa insistência em utilizar nas formulações o caulim como um dos

veículos inertes por se tratar de um material com custo relativamente baixo em relação a outros com mesma função e também por apresentar um bom aspecto físico do produto final.

Mas, com a introdução do talco, no lugar de caulim, houve uma mudança no produto e conseqüentemente passou a fazer parte da formulação, encerrando assim o desenvolvimento deste produto, quando todos os testes físicos e

análises químicas se enquadraram dentro das especificações exigidas e recomendadas, 1, 2, 6, 13, 14, 15.

CONCLUSÃO - Concluiu-se que dentre os materiais utilizados, os inertes talcos e a diatomita, o agente suspensor/molhante pertencente ao grupo das oxialquilado sulfosuccinato de sódio, foram os que melhores se adaptaram e funcionaram na obtenção do produto DODINE 65 pó molhável.

A formulação número 21, satisfaz as exigências necessárias de um produto pó molhável, portanto, trata-se de mais uma alternativa a ser empregado por órgãos formuladores, contribuindo assim para a proteção de plantas contra doenças fungicidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Metodologia de ensaios de defensivos agrícolas: N Br-8511, São Paulo, ABNT 1984.
2. ALMEIDA, N.F.; PIEDADE, J.A.; SOUZA, D.A. *Química dos pesticidas*. São Paulo, Instituto Biológico, 1962 - pag. 301-305.
3. AUGUSTO, N.T. - A influência do pKa em inertes na estabilidade de produtos formulados a base de Endrin e Paration Etilico, durante o armazenamento. *Biológico*, São Paulo, **50** (12):285-8, 1984.
4. AUGUSTO, N.T. - Desenvolvimento de formulação de Endrin e Paration, pós molháveis, usando lignossulfonatos derivados da lignina como agente dispersante. *Biológico*, São Paulo, **51** (5):119-24, 1985.
5. BARRAGAT, P.; GALLOTI, A.M.P.; VISCONTI, Y.S. Veículos inertes para formulações de defensivos agrícolas. *Biológico*, São Paulo, **41** ():116-7, 1976.
6. BARRETO, H.B.F. - Veículos inertes usados nas formulações de defensivos agrícolas. *Biológico*, São Paulo, **43** ():25-8, 1977.
7. COLOMBO, A.E.; ANTONIALLI, J.; BALERONI, J.; ROLDÃO, J.A. *Defensivos Agrícolas*. Guia Informativo. 3 ed. - Campo Grande M.S., Ministério da Agricultura - Delegacia Federal da Agricultura de Mato Grosso do Sul - Serviço de Defesa Sanitária Vegetal, 1983. pag. 207.
8. HENRIET, J.J. Some considerations on the particle size determination in pesticide formulations. In: *HERBICIDES, fungicides, formulation chemistry*. Ed. Gordon & Brech. 1973 V.5 pag. 471-84.
9. MARTIN, H. (ed.) Pesticide Manual. England, British Crop Protection Council, 171. pag. 495.
10. MELNIKOV, N.M. Pesticide Formulations. In: *CHEMISTRY of pesticide*. New York ed. VERLAG, 1971 pag. 12-25.
11. POLON, A.J. Formulation of pesticidal dust, wettable powder and granules. In: *PESTICIDE. Formulations* Ed. Wade Van Valkenburg. New York, Marcel Dekler, 1973 pag. 143-207.
12. ROSENFELD, C.; VALKENBURG, W.V. Decomposition of. - (0,0 - Dimethyl 0-2,4,5 - trichlorophenyl) Phosphorothic acid (Rovvel) adsorbed on Bentonita and Other Clays. *J.Agric. Food Chem.* **13**: pag. 68-72, 1975.
13. ROSENFELD, C. Como avaliar as formulações de pesticidas. Manual preparado durante o Projeto UNDP/SP, BRA-24, São Paulo - 1970.
14. SECRETARIA DE DEFESA SANITÁRIA VEGETAL - Ministério da Agricultura - *Sumário das recomendações aprovadas* para os defensivos agrícolas. Brasília, 1981, período abril/junho 65 p.
15. SECRETARIA DE DEFESA SANITÁRIA VEGETAL - Ministério da Agricultura - Portaria n.º 6 de 08 de fevereiro de 1985. Diário Oficial, Brasília, 15.02.85. Normas sobre o registro e renovação de registro de produtos fitossanitários ou defensivos agrícolas.
16. SYNNTSCHKE, G.; GUCKEL, W. The influence of the pKa - values of carrier on the storage stability of different classes of active ingredient in plant protection. In: *HERBICIDES, fungicides formulation chemistry*. Ed. Gordon & Brech. 1973 V.5 pag. 553-65.
17. URWYLER H.; EICHENBERGER, J. Some aspects of chemical problems associated with manufactured of formulated and their physical properties. In: *HERBICIDES, fungicides formulation chemistry*. Ed. Gordon & Brech. 1973. v. 5 pag. 425-39.
18. VISCONTI, Y.S.; NICOT, B.N.F.; FORTUNA, V.L.P. Estudo de inertes para pesticidas. Rio de Janeiro. Instituto Nacional de Tecnologia. Ministério da Indústria e Comércio, 1972, pag. 25.
19. WALLING, C. The acid strength of surface. *J. Am. Chem. Soc.* 1950. **72**:1164-68.

Recebido para publicação em 17/03/1988.