



**Universidade Católica de Goiás**

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE ATRAZINA E SIMAZINA EM  
ABACAXI NO ESTADO DE GOIÁS**

**ADIBE GEORGES KHOURI**

**GOIÂNIA-GO**

**2007**



**UNIVERSIDADE CATÓLICA DE GOIÁS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ECOLOGIA E PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL**

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE ATRAZINA E SIMAZINA EM**  
**ABACAXI NO ESTADO DE GOIÁS**

**ADIBE GEORGES KHOURI**

Dissertação elaborada para fins de avaliação final e obtenção de título do Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável, na Universidade Católica de Goiás-UCG.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Marçal Antonio Ruggiero**

**Goiânia -GO**

**2007**

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE ATRAZINA E SIMAZINA EM ABACAXI  
NO ESTADO DE GOIÁS**

APROVADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Banca examinadora

---

Prof. Dr. Marçal A. Ruggiero (UCG) – Presidente

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Cleonice Rocha (UCG) Avaliadora interna

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elaine Reed (UNIANHANGUERA) Avaliadora externa

## **DEDICATÓRIA**

A Georges M. El Khouri, meu pai e a Almaza Makdessi Khouri, minha mãe, que com luta, mas principalmente com muita dedicação e amor, me deram a educação sem a qual eu não teria chegado a lugar algum. Vocês dois são o meu grande orgulho e são responsáveis por todas as minhas conquistas no campo profissional, Vocês me deram simplesmente tudo e vão estar eternamente em tudo o que eu fizer, amo vocês.

Dedico, também aos meus queridos irmãos: Ricardo, Jorge e Roberto, que sempre andaram ao meu lado participando de toda minha trajetória. Minhas cunhadas: Patrícia e Cyntia. E, a uma pessoa muito especial, que está se preparando para estar em nosso convívio, minha mais nova sobrinha Maria Júlia.

Dedico de coração, a minha sobrinha Kátia, fonte de inspiração para minhas batalhas e conquista, o raio de sol que ilumina minha vida!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ter me dado força e determinação para ultrapassar mais esta etapa da minha vida.

Agradeço a todos professores que fizeram parte da minha jornada neste mestrado, especialmente aos professores: Dr. Alecssandro Regal Dutra e Dr. José Paulo Pietrafesa, que se tornaram amigos queridos e que jamais serão esquecidos.

A todos os colegas da 1ª e 2ª turma do mestrado de ecologia e produção sustentável.

Às amigas Andréa e Rosieli por terem sido amigas e não apenas colegas.

Aos amigos: Márcia Helen e Luís Alberto, pelo trabalho de equipe que desenvolvemos.

Aos funcionários do laboratório de química da Universidade Católica de Goiás: Evilázaro, Liliane e Sandro, sempre ao meu lado, ajudando no que eu precisava.

Ao meu orientador Dr. Marçal Antonio Ruggiero, pelo incentivo, confiança e amizade.

Agradeço a professora Dra. Elaine Reed, uma das responsáveis, através do seu apoio, de hoje eu estar cumprindo mais uma etapa da minha profissão.

A minha amiga e irmã Renata, que sempre esteve ao meu lado em todas as minhas batalhas.

Ao meu amigo e irmão, Abrahão, que sempre me incentivou e por várias vezes me aconselhou quando quis desistir.

Ao meu pai Georges e a meu irmão Ricardo responsáveis por eu ter conseguido

o material orgânico para poder prosseguir na pesquisa.

Ao meu irmão Roberto, por sempre estar disposto a me salvar quando a batalha entre eu e o computador estava praticamente perdida.

Agradeço à professora Sandra Longhin, do MAF da Universidade Católica de Goiás, que por várias vezes deixou seus afazeres para me auxiliar nos meus momentos de incertezas, sempre com um belo sorriso no rosto.

Enfim, agradeço a todos os amigos, que por alguma falha em minha memória esqueci de citar, mas que fizeram parte e espero que continuem fazendo parte da minha vida.

**Há quatro coisas que  
não voltam atrás:  
a pedra depois de atirada,  
a palavra depois de proferida,  
a ocasião depois de perdida  
o tempo depois de passado...**

**(Autor desconhecido)**

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURA.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 Considerações sobre o abacaxi ( <i>ananas comosus (L.) Mernil</i> ).....	4
.1 Histórico.....	4
3.1.2 Taxonomia.....	4
3.1.3 Características Botânicas.....	5
3.1.4 Cultivo.....	7
3.1.5 Abacaxi orgânico.....	9
3.2 AGROTÓXICOS.....	11
3.2.1 Tipos de Agrotóxicos.....	15
3.2.1.1 Organoclorados.....	15
3.2.1.2 Organofosforados.....	16
3.2.1.3 Carbamatos.....	16
3.2.1.4 Piretroides.....	16
3.2.1.5 Triazinas.....	17
3.2.1.5.1 Atrazina.....	17
3.2.1.5.2 Simazina.....	19
3.3 ANÁLISE DE HERBICIDAS.....	20
3.3.1 Extração.....	20
3.3.2 Extração Em Fase Sólida.....	21
3.3.3 Cromatografia.....	23



3.3.3.1 Cromatografia Gasosa(GS).....	24
4 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS .....	29
4.1 Preparo das Soluções Padrão.....	29
4.2 Obtenção das curvas de calibração.....	29
4.3 Preparação das amostras.....	30
4.3.1 Extração por solvente.....	30
4.3.2 Clean Up (SPE).....	31
4.4 Cromatografia Gasosa.....	32
4.5 Porcentagem de Recuperação.....	33
5 RESULTADOS e DISCUSSOES.....	34
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

## INDICE DE FIGURAS

1. Figura de abacaxi.....	5
2. Figura de abacaxi orgânico.....	9
3. Aplicação manual de agrotóxicos na lavoura.....	13
4. Fórmula estrutural da atrazina.....	18
5. Fórmula estrutural da simazina.....	19
6. Aparelho para extração de solvente.....	21
7. Cartuchos C <sub>18</sub> .....	22
8. Cromatógrafo gasoso.....	25
9. Cromatógrafo gasoso parte interna.....	25
10. Cilindros de gases de arraste do cromatógrafo.....	26
11. Esquema de um cromatógrafo a gás.....	28
12. Microseringa Hamilton utilizada na cromatografia.....	29
13. Gráfico das amostras de atrazina.....	34
14. Gráficos das amostras de simazina.....	35
15. Cromatograma obtido a partir da injeção da solução padrão atrazina na concentração de 20 mg/kg.....	39
16. Cromatograma obtido a partir da injeção da solução padrão simazina na concentração de 20 mg/kg.....	40
17. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi orgânico.....	41
18. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi adquirida como orgânica na feira de orgânicos.....	42

19. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi adquirida na feira do setor Coimbra, Goiânia – Goiás.....	43
20. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi adquirida no supermercado Marcos, setor Oeste, Goiânia – Goiás.....	44
21. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi adquirida no supermercado Bretas, setor Bueno, Goiânia – Goiás.....	45
22. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi adquirida no supermercado Extra este, Goiânia – Goiás.....	46
23. Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi contaminada com soluções padrões de atrazina e simazina.....	47

## ÍNDICE DE TABELAS

1. Tabela do tempo requerido, em dias, para chegar a diferentes fases de floração e de frutificação do abacaxi .....7
2. Tabela dos herbicidas seletivos para a cultura do abacaxi e registrados junto ao Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA) .....8
3. Tabela constando concentrações de atrazina em mg/kg e a área em pA.....34
4. Tabela constando concentrações de simazina em mg/kg e a área em pA.....35
5. Tabela de análise os dados obtidos em relação porcentagem de recuperação da atrazina .....36
6. Tabela de análise os dados obtidos em relação porcentagem de recuperação da simazina.....36
7. Tabela de análise da concentração de atrazina na amostra de abacaxi orgânico adquirido na chácara São Geraldo rodovia Go 060 km 7, no município de Goiânia-Go.....36
8. Tabela de análise da concentração de simazina na amostra de abacaxi adquirida na feira de orgânico, no setor Vila Nova, Goiânia-Go.....37
9. Tabela de análise da concentração de simazina na amostra de abacaxi adquirida na feira do setor Coimbra, Goiânia-Go.....37
10. Tabela de análise da concentração de atrazina na amostra de abacaxi adquirida na feira do setor Coimbra, Goiânia-Go.....37

## LISTA DE ABREVIATURAS

- C.G.S - Cromatografia gás-sólido
- CGL - Cromatografia gás-líquido
- DCE - Detector de captura de elétrons
- DCT - Detector de condutividade térmica
- DFC - Detector fotométrico de chama
- DIC - Detector de ionização de chama
- GC - Cromatografia Gasosa
- HRGC - Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
- SPE – Extração em Fase Sólida
- SC - Solução concentrada
- WP- Pó molhável
- WG - Granulado dispersível

## RESUMO

A cultura do abacaxi sempre se destacou na fruticultura, graças não só às qualidades deste fruto, bastante apreciado em todo mundo, mas principalmente pela rentabilidade da cultura, responsável por sua grande demanda e importância econômica. A necessidade e a ambição de se ter uma produção cada vez maior e melhor fazem com que haja o emprego, por vezes de forma errônea ou irresponsável, de determinados pesticidas, esperando assim, realizar de forma satisfatória a defesa da matéria de origem agrícola, e provocando algumas reações adversas ao consumidor desse produto. Entre os malefícios mais comumente detectáveis existem os diversos processos de manifestações alérgicas e em longo prazo, o desenvolvimento de alguns tipos de câncer. Neste ensaio preocupou-se em identificar a atrazina e simazina, agrotóxicos utilizados na agricultura do abacaxi. Foi realizado o estudo a partir da aplicação de técnicas mais modernas como: extração por solvente, extração em fase sólida (SPE) e cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC). Observou-se que amostras consideradas do grupo orgânico apresentaram picos aproximados dos picos de retenção dos pesticidas atrazina e simazina. Os abacaxis comprados em supermercados não apresentaram nenhum resíduo desses pesticidas, o que pode indicar que as exigências de controle de qualidade nestas empresas estão sendo seguidos com mais rigor, enquanto nos abacaxis ditos como orgânicos, parece faltar inspeção por grupos competentes.

Palavras-chave: cromatografia gasosa, atrazina, simazina, SPE.

## ABSTRACT

The pineapple plantation was always important in the horticulture, not only to the qualities of this fruit, appreciated for everybody, but mainly for the prosperity for the culture, responsible for its great request and economical importance. The necessity and ambition of having a good pineapple production all long time, contribute to erroneous or irresponsible application of certain pesticides, realizing a satisfactory way to guarantee product defense of agricultural origin, and aggravating some adverse reactions for the user. Troubles usually detected are allergic manifestations processes and in long period, some kinds of cancer advance. This study tries to identify atrazine and simazine, pesticides used in the pineapple agriculture. In this analysis were held modern techniques of application like: solvent extractions, extraction in solid phase (SPE) and gas chromatography of high resolution (HRGC). It was observed that the so called organic group presented approximate retention picks similar to the picks atrazine and simazine pesticides. The pineapples bought in supermarkets didn't present any residue of those pesticides. Maybe they are having more rigidity with quality control while in organic pineapple it seems lack of inspection by competent groups.

Keywords: gas chromatography, atrazine , simazine, SPE.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se na produção mundial de frutas, ocupando a terceira posição, precedida da China e da Índia. A participação brasileira na produção mundial de abacaxi é ao redor de 13 % (SANTIAGO & ROCHA, 2001).

A cultura do abacaxi sempre se destacou na fruticultura, graças não só às qualidades deste fruto, bastante apreciado em todo mundo, mas principalmente pela rentabilidade da cultura, responsável por sua grande demanda e importância econômica (PINHEIRO, 2006)

O fruto é utilizado tanto para o consumo *in natura* quanto na industrialização, em diferentes formas: pedaços em calda, suco, pedaços cristalizados, geléias, licor, vinho, vinagre e aguardente. Como subproduto desse processo industrial pode-se obter ainda: álcool, ácidos cítrico, málico e ascórbico; rações para animais e a bromelina. A bromelina é uma substância de alto valor medicinal, trata-se de uma enzima muito utilizada como digestivo e antiinflamatório. Na culinária, o suco de abacaxi é utilizado para o amaciamento de carnes. Além disso, os frutos do abacaxi são ótimas fontes de cálcio e vitaminas A, B e C (EMBRAPA, 2004).

Na tentativa de defender a agricultura, incluindo a cultura de abacaxi, contra pragas que atacam plantações, os agrotóxicos foram criados e esses se tornaram um importante agente para proteção das plantas para aumentar a quantidade e a qualidade da produção de alimentos. Quando bem utilizados estes impedem a ação de seres nocivos, sem prejudicar o alimento.

Os agrotóxicos, porém, devido ao uso contínuo e abusivo, deixam resíduos nos alimentos, que são na sua maioria, potencialmente tóxicos ao homem, podem provocar intoxicações agudas ou crônicas. No primeiro caso, os sintomas se manifestam mais rapidamente no organismo, em forma de dores de cabeça, dores de estômago, sonolência, tonturas, fraqueza, perturbação da visão,



saliva e suor excessivos, dificuldade respiratória e diarreia. Na forma crônica, os efeitos da intoxicação podem surgir meses ou até anos depois da exposição ao produto. Este tipo de manifestação pode levar ao desenvolvimento de certos tipos de paralisias e de doenças como o câncer e doença pulmonar obstrutiva crônica. A contaminação acontece por via aérea (respiração), digestiva (ingestão), ou pela pele (contato direto) (STOPPELLI, 2005).

A análise de resíduos de agrotóxicos em amostras ambientais ou de alimentos exige a aplicação de técnicas elaboradas e onerosas, existe um número grande de agrotóxicos no comércio e há carência de dados dos produtos utilizados por lavoura, o que acaba por requerer o teste de vários padrões e diferentes metodologias analíticas (FARIA, 2003).

A metodologia utilizada deve mensurar a presença de resíduos em baixos níveis e dar respostas inequívocas da identidade e quantidade do resíduo detectado (SANNINO *et al.*, 2004). A análise inclui várias etapas como a extração, retirada de contaminantes interferentes, determinação do tipo de resíduos, confirmação e quantificação (TADEO *et al.*, 2000).

A identificação de traços de atrazina e simazina, herbicidas bastante utilizados na agricultura do abacaxi, e que em quantidades abusivas agredem à saúde humana, permite dar continuidade ao controle do uso indiscriminado deste defensivo agrícola.

Para a análise dos agrotóxicos atrazina e simazina foram utilizados métodos de extração por solvente, extração em fase sólida (SPE) e cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC).

Segundo a vigilância sanitária (1983), a tolerância provisória da atrazina, herbicida cujo emprego na cultura de abacaxi é autorizado, é de 0,2 mg/kg enquanto a simazina, herbicida também autorizado no plantio do abacaxi, não é especificado.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo desse trabalho foi verificar a existência ou não de dois agrotóxicos, atrazina e simazina, em amostras de abacaxi de culturas convencionais e de cultura orgânica, cultivados no estado de Goiás e quantificá-los para comparar a legislação da vigilância sanitária (Anexo I) que indica o limite residual de cada um deles na cultura de abacaxi como de 0,2mg/kg.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1. Considerações sobre o abacaxi (*Ananas comosus* (L.) Mernil)**

##### **3.1.1. Histórico**

Consta que o abacaxi ou ananás foi descoberto, para o velho mundo, em 4 de novembro de 1493, quando Cristóvão Colombo descobriu a ilha de Guadalupe, onde encontrou e experimentou o fruto, que era amplamente disseminado na América Tropical, desempenhando papel importante na alimentação das populações indígenas. Acredita-se que no final do século XVII, a planta já era conhecida na maioria das áreas do globo (COLLINS, 1992).

Nos dias atuais, o abacaxi é um fruto símbolo das regiões tropicais e subtropicais.

##### **3.1.2. Taxonomia**

O abacaxi, *Ananas comosus* (L.) Mernil, pertence à família Bromeliaceae, que apresenta cerca de 46 gêneros e 1700 espécies, ocorrendo principalmente em zonas tropicais. Conhecido na língua espanhola como "piña" e no inglês "pineapple", mas o nome "ananás" usado por franceses, italianos, holandeses e alemães, também se usa no inglês e no português (ananás é o fruto, naturalmente; a planta é ananaseiro) (BELITZ, 1992). Atualmente, ananás é usado para indicar os frutos selvagens, domesticados ou pertencentes a variedades desconhecidas pelo povo, pois as variedades conhecidas são vulgarmente chamadas de abacaxi, vocábulo proveniente de *ibacati* (*iba* = fruto, *cati* = que exala cheiro) da língua guarani (BELITZ, 1992).

A figura 1 traz o abacaxi de plantação comum, encontrado em maior quantidade no mercado nacional.



Figura 1 – Abacaxi (*Ananas comosus* (L.) Mernil)

Fonte: [www.maria-brazil.org/newimages/abacaxi.jpg](http://www.maria-brazil.org/newimages/abacaxi.jpg)

### 3.1.3 Características Botânicas

O abacaxizeiro é uma planta perene, que alcança 1m de altura. Primeiro produz um único fruto, situado no ápice; depois, com a ramificação lateral do talo, aparecem outros frutos, de modo que a fase produtiva pode prolongar-se por vários anos. Após a produção do primeiro fruto há seqüência de crescimento por meio de uma ou mais gemas auxiliares, que também produzirão frutos (COLLINS, 1992). O sistema radicular da planta adulta é superficial, concentrando-se, principalmente, nos primeiros 15cm do solo. O caule principal, do comprimento de 20 a 30cm, e diâmetro de 20-25mm em sua base, aumentando até 55-65mm na parte mais alta, fica completamente circundado e coberto por numerosíssimas folhas. Plantas originárias de coroa apresentam o caule totalmente reto.

Na época de formação do fruto, algumas gemas localizadas nas axilas foliares desenvolvem-se, formando ramos laterais que poderão servir de mudas (rebutão) se removidos na época apropriada; se deixados na planta, também produzirão frutos.

O pedúnculo, que se desenvolve a partir do meristema apical, é o

portador da inflorescência e, posteriormente, do fruto. Sobre o pedúnculo, abaixo da inflorescência, há folhas modificadas, com gemas axilares, que podem se desenvolver, dando as mudas denominadas filhotes.

O abacaxizeiro adulto apresenta de 70-80 folhas, com comprimento de 60-120 cm ou mais, aumentando o comprimento à medida que as folhas ficam em posição mais elevada, ou seja, mais perto do centro; aí se agrupam as folhas mais novas, de crescimento decrescente, que acabam formando uma depressão na parte central mais alta do denso grupo cespitoso de folhas; ou rosetas, que recolhem facilmente água, conservando-a. A densa "roseta" está determinada pelos internódios reduzidos, as folhas estão dispostas em espiral, em volta do caule.

A inflorescência do abacaxi é uma espiga cerrada, com numerosas brácteas verdes ou vermelhas, que cobrem as flores brancas ou branco-roxas. O fruto é constituído na realidade de 100-200 pequenas unidades, de forma e tamanho variável, as maiores na base, as menores na ponta, num conjunto de forma cônica. O fruto, cônico tem tamanhos variáveis, podendo-se aceitar a média de 205mm de comprimento, 145mm de diâmetro e 2200 g; a parte comestível da fruta resulta da ráquis engrossada que se junta com a polpa do ovário das flores (COLLINS, 1992).

O fruto apresenta em seu ápice uma típica "coroa" de folhas, nascidas de gemas axilares da parte terminal do caule.

A coroa, que se desenvolve durante a formação do fruto, entra em estado de repouso quando ele está maduro e só continuará a se desenvolver, quando plantada (COLLINS, 1992)

O ciclo do abacaxi até a floração e a frutificação, identificado por Kerns *et. Al.* (2002) é o seguinte:

Tabela1 - Tempo requerido, em dias para chegar a diferentes fases de floração e de frutificação do abacaxi.

Do início ao fim da formação da inflorescência	37
Do fim da formação da inflorescência até a 1ª abertura das flores	43
Período de floração	26
Do início até o fim da floração	106
Período desde a última flor aberta até o fruto	109
Desde o plantio até o fruto maduro	642

Fonte: Kerns *et al*, 2002.

### 3.1.4 Cultivo

No cultivo do abacaxi, a competição com plantas daninhas é agravada, por ser uma cultura de pequeno porte e apresentar desenvolvimento vegetativo inicial muito lento, favorecendo a extração de água (principalmente em regiões sob longos veranicos) e nutrientes pelas plantas daninhas. Alta densidade (40 plantas/m<sup>2</sup>) de tiririca (*Cyperus rotundus*) e capim-colchão (*Digitaria horizontalis*) reduzem significativamente os teores de nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio na folha adulta e ativa fisiologicamente do abacaxizeiro (CUNHA *et al.*, 1999). A redução destes e de outros nutrientes interfere na produtividade e na qualidade dos frutos produzidos.

Segundo Durigan (1982), uma das alternativas de controle da competição agricultura e ervas daninhas é o uso de herbicidas que permite a redução das exigências em mão-de-obra e é um método de controle do mato mais eficiente que a capina manual, principalmente durante períodos chuvosos, quando o mato cresce muito rápido. Em geral, os herbicidas disponíveis para a cultura do abacaxi são do tipo pré-emergente (em relação ao mato), devendo ser aplicados sobre o solo úmido, sendo, portanto, de uso restrito a períodos chuvosos. Nas áreas cobertas com estes herbicidas não se pode cultivar feijão e outras culturas sensíveis. Se o produtor optar pelo controle químico do mato, ele deve procurar

orientação técnica adequada, pois aplicações inapropriadas podem resultar em dano às plantas cultivadas e ao solo.

Os herbicidas seletivos para a cultura do abacaxi e registrados junto ao Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA) encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Os herbicidas seletivos para a cultura do abacaxi e registrados junto ao Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA)

<b>Produto comercial (p. c.)</b>	<b>Ingrediente Ativo</b>	<b>Grupo químico</b>	<b>Formulação do p. c.1</b>	<b>Doses (kg ou L do p. c./ha)</b>
Ametrina Agripec, Herbipak 500 BR, Metrimex 500 SC	Ametrina	Triazina	SC 500	4,0 – 8,0
Metrimex	Ametrina	Triazina	WP 800	2,0 – 4,0
Atrazinax 500, Herbitrin 500 BR, Siptran 500	Atrazina	Triazina	SC 500	4,0 – 8,0
Siptran 800 PM	Atrazina	Triazina	WP 800	4,0 – 8,0
Diurumex, Diuron Nortox, Karmx, Karmex 800, Netun 800	Diuron	Uréia	WP 800 ou SC 800 ou WG 800	2,0 – 4,0
Herbazin 500 BR	Simazina	Triazina	SC 500	3,0 – 6,5
Simetrex SC	Ametrina + Simazina	Triazina	SC 500 (250 + 250)	4,0 – 8,0
Extrazin SC, Triamex 500 SC	Atrazina + Simazina	Triazina + Triazina	SC 500 (250 + 250)	3,6 – 7,2
Krovar	Bromacil + Diuron	Uracila + Uréia	WG 800 (400 + 400)	2,0 – 4,0
Gramocil*	Diuron + Paraquat	Uréia + Bipiridílio	SC 300 (100 + 200)	2,0 – 3,0

Fonte: Embrapa, Cultura de abacaxi, 2003.

### 3.1.5 Abacaxi orgânico

Os alimentos orgânicos são aqueles produzidos sem o uso de pesticidas artificiais, herbicidas e organismos geneticamente modificados. Alimentos orgânicos certificados devem passar por uma cuidadosa inspeção de produção. O solo é cuidado com limpezas manuais para o controle de erva daninha e o rodízio em plantações.

Segundo a EMBRAPA (2005), em 1997 foi realizada a primeira tentativa de produção orgânica do abacaxi. Na figura 2, temos a imagem de um abacaxi orgânico cujo tamanho é bem menor que os abacaxis comuns.



Figura 2– Abacaxi orgânico

Dentre as práticas desenvolvidas para o sucesso do manejo orgânico da cultura do abacaxi, estão:

**Supressão da vegetação** – ação deve ser manual, separando o material mais fino do grosso e incorporando-o ao solo. A época mais adequada para esta prática é antes do período chuvoso. Em nenhum momento fazer o uso queimada.



**Adubação** – Deve ser feita adubação orgânica, dando preferência a compostagem, em detrimento ao uso de esterco puro. Uma fonte de fósforo, proveniente de fosfatos naturais também deve ser aplicado, em quantidade avaliada de acordo com análise de solo. A aplicação deve ser feita no preparo do solo, antes do plantio do adubo verde. Este poderá ser feito via coquetel verde, (mistura de espécies diversas - leguminosas ou não) que formam massa verde a ser incorporada ao solo.

**Plantio** – Deve-se primeiramente contar com mudas saudáveis e de boa procedência. O plantio poderá ser feito em fileiras simples, duplas ou até maiores. O em fileira simples, facilita os tratos culturais, o duplo propicia maior espaçamento entre as plantas possibilitando maior diversificação de culturas e a diminuição do número de capinas.

O abacaxi orgânico envolve o conceito de plantação socialmente e ecologicamente correta, pois é produzido sem o uso de agrotóxicos e adubos químicos, enquanto a plantação convencional prioriza a quantidade produzida em detrimento da qualidade.

O uso abusivo dos agrotóxicos com o objetivo principal de aumentar a quantidade e “qualidade” dos produtos agrícolas, combatendo pragas, doenças e ervas daninhas, tem agravado o problema de contaminação de alimentos. O risco que um agente químico impõe nas lavouras é avaliado através do julgamento científico da probabilidade dos danos que suas concentrações ambientais conhecidas ou estimadas podem causar (CAIRNS *et al*, 1978).

### 3.2 AGROTÓXICOS

. Definição: a Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxico da seguinte forma:

“Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.

As diversas designações como agrotóxico, defensivo agrícola, praguicida, pesticida e biocida são usados de maneira geral para indicar os produtos químicos sintetizados artificialmente para conter a ação das pragas invasoras (animais, vegetais, fungos, insetos, etc.) que interferem na qualidade ou quantidade de lavouras, alimentos, rações, flores, madeiras, forragens, fibras; tanto na produção, como na armazenagem ou transporte destes produtos, provocando perdas econômicas consideráveis. (BULL e HATHAWAY, 1986).

As várias terminologias adotadas são um interessante exemplo da multiplicidade de visões que cercam essas substâncias químicas utilizadas na agricultura. Para as indústrias produtoras desses compostos o termo mais utilizado é “defensivo agrícola”, pois protegem os produtos agrícolas da ação de pragas que poderiam causar prejuízos econômicos.

A literatura anglo-americana emprega o termo pesticida, mas exprime a idéia equivocada de combater apenas pestes.

Praguicida é igualmente um termo muito limitado, não representando a realidade desses compostos que agem também em organismos que não são consideradas pragas.

O termo mais comumente usado na atualidade no meio agrícola e na sociedade como um todo, é agrotóxico. Agrotóxico tem sentido amplo, incluindo

todos os produtos utilizados nos agros ecossistemas para combater pragas e doenças. Essa terminologia não foge do sentido 'tóxico de uso agrícola' (agro + tóxico), tendo a toxicologia como ciência que estuda seus efeitos (PASCHOAL, 1979).

Esse termo é utilizado por vários autores de diferentes áreas no Brasil. Contudo, talvez o termo tecnicamente mais indicado para representar as substâncias que agem no controle de organismos nocivos devesse ser biocida.

Isso porque a palavra biocida significa "mata a vida". Este termo inclui também organismos não alvos, atingidos no amplo espectro destes produtos químicos.

A opção pela terminologia agrotóxico geralmente se apóia na abrangência do conceito descrito acima e na facilidade de identificação pela sociedade.

A denominação agrotóxico surge no movimento ambientalista brasileiro, no início da década de 1980, e a pretensão eram dar conotação forte e pejorativa a esses produtos, como forma de alertar a sociedade sobre sua prejudicialidade (ZAMBRONE,1986),e passou a ser utilizado, no Brasil, para denominar os venenos agrícolas, após grande mobilização da sociedade civil organizada. Mais do que uma simples mudança da terminologia, esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos ao meio ambiente e à saúde humana. São ainda genericamente denominados praguicidas ou pesticidas.

Segundo Evangelista (2002) os alimentos podem ser contaminados diretamente, indiretamente e acidentalmente por inúmeros agentes químicos, que em doses excessivas exercem ação nociva. Podemos observar na figura 3 a aplicação destes agrotóxicos na lavoura.

Os diversos tipos de agrotóxicos podem provocar contaminações de alimentos em diferentes modalidades, segundo a capacidade tóxica de seus componentes e as peculiaridades dos produtos. Porém sabe-se que a origem de quase a totalidade de contaminação de alimentos por agrotóxicos está ligada à maneira inadequada de sua utilização, fora das normas de segurança a que são subordinados.



Figura 3 – Aplicação manual de agrotóxicos na lavoura

Fonte: [www.jornada.unam.mx/1999/09/13/cien-pesticida.jpg](http://www.jornada.unam.mx/1999/09/13/cien-pesticida.jpg)

O uso de agrotóxicos pode ser considerado seguro se o organismo vegetal tiver a capacidade de resistir, sem reação acentuada, à concentração máxima dos defensivos agrícolas, presentes em alimentos, nas diferentes etapas de sua colheita, transporte, processamento, armazenamento e consumo; é também “a quantidade máxima de resíduo de defensivo tolerada no alimento, decorrente de sua aplicação adequada, expressa em partes (em peso) do defensivo e/ou seus derivados, por milhão de partes (de peso) do alimento (p.p.m)”(EVANGELISTA, 2002).

Quando a aplicação de agrotóxicos é realizada adequadamente, há poucas chances de contaminação ou acumulação. Segundo De Sá (1993), com necessidade de seu uso, algumas medidas devem ser tomadas para minimizar os

seus efeitos:

- Aplicação de agrotóxicos orientada por profissionais da área
- Cuidados nos processos de limpeza dos utensílios usados na aplicação dos agrotóxicos e na eliminação das sobras
- Aplicação de quantidades menores
- Medidas de controle e fiscalização para evitar o uso e armazenagem inadequada
- Adequação da quantidade de agrotóxicos ao tipo de solo e à época de chuva.

A intensificação do uso de agrotóxicos nestas últimas décadas, e a ocorrência de efeitos danosos desses agentes químicos sobre o homem e o ambiente fizeram com que vários países regulamentassem seu uso e sua produção com o objetivo de minimizar as conseqüências sobre o meio ambiente (ZAGATTO, 1993).

No Brasil as substâncias introduzidas na agricultura para combater pragas e doenças foram usadas principalmente após a crise de 1929 em lavouras como o algodão, milho e cana-de-açúcar. As culturas de café e algodão foram as responsáveis pela introdução de inseticidas sintéticos. Foi na década de 70, porém, que houve a grande expansão na produção e uso de agrotóxicos no Brasil, em razão dos incentivos para a produção agrícola e à política de exportação (LARA e BATISTA, 1992).

O Brasil ocupa a terceira posição mundial entre os países que mais empregam agrotóxicos, não tendo a contrapartida necessária em pesquisa e precauções existentes em outros países (BATISTA, 1996). São registrados no Brasil, produtos banidos de outros países. Vendem-se, sem restrições, substâncias proibidas, usam-se fora dos padrões venenos perigosos.

Segundo Gonçalves (1995), as vendas de agrotóxicos no Brasil dispararam a partir de 1993, após o afrouxamento da classificação toxicológica desses produtos pelo Ministério da Saúde. Conforme informação da Associação de Defesa Vegetal – ANDEF, entidade esta que reúne fabricantes de agrotóxicos, as vendas desses produtos tiveram um crescimento de 70% a partir de 1992. Por

meio da revisão da classificação toxicológica dos agrotóxicos utilizados no país pela Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde em dezembro de 1991, produtos anteriormente classificados como extremamente tóxicos (faixa vermelha) e altamente tóxicos (faixa amarela) passaram a medianamente tóxicos (faixa azul) e pouco tóxico (faixa verde) aumentando, bastante, os casos de intoxicação.

### **3.2.1 Tipos de Agrotóxicos**

Com respeito à composição química, os agrotóxicos podem ser divididos em três grupos principais: compostos inorgânicos, compostos de origem vegetal e compostos orgânicos. Os compostos orgânicos constituem o maior grupo de agrotóxicos com alta atividade fisiológica. A sua classificação pode estar ligada a sua ação; assim, temos os inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, etc, e quanto à estrutura química dos mesmos, sendo classificados em triazinas, organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, tiocarbamatos, derivados de uréia etc (WORKSHOP,1999).

#### **3.2.1.1 Organoclorados**

Os organoclorados são compostos químico-orgânicos que contém o elemento cloro.

Com relação a outros grupos químicos, estes compostos são geralmente menos tóxicos em termos de toxicidade aguda, porém são mais persistentes no corpo humano e no meio ambiente, podendo permanecer ativo em longo prazo Os organoclorados podem ser absorvidos vias orais, respiratórias ou dérmicas; com mecanismo de ação pouco conhecido estes compostos agem no sistema nervoso central e periférico. Eles são armazenados na gordura do organismo e por isso são cumulativos e potencialmente teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos.

### **3.2.1.2 Organofosforados**

Organofosforados são compostos químico-orgânicos à base de fósforo. São mais tóxicos que os organoclorados em termos de toxicidade aguda, no entanto, possuem rápida degradabilidade no ambiente e não se acumulam nos tecidos gordurosos (GILMAN *et al.*, 1990).

Estes compostos são inibidores de acetilcolinesterase (enzima que torna possível a transmissão de impulsos nervosos no organismo), o que provoca a alteração de glândulas, músculos e sistema nervoso (GILMAN *et al.*, 1990).

### **3.2.1.3 Carbamatos**

Carbamatos são compostos químico-orgânicos derivados do ácido carbâmico (ARRUDA, 1990).

São menos tóxicos que os fosforados e mais tóxicos que os clorados (contaminação aguda), degradam-se relativamente rápido e não se acumulam em tecidos gordurosos. Possuem ação mais curta que os organofosforados, com relação à função reguladora da acetilcolinesterase, porém, vários produtos deste grupo químico foram banidos em outros países pelos seus efeitos cancerígenos (ARRUDA, 1990).

Compostos originários deste grupo químico como os ditiocarbamatos, causam reações alérgicas cutâneas e neoplasia em animais de laboratório.

### **3.2.1.4 Piretroides**

Possuem estruturas semelhantes às piretrinas, ou seja, ésteres dos ácidos crisantêmicos.

Seus efeitos ainda não são totalmente conhecidos, mas alguns autores afirmam que este grupo é um dos menos tóxicos ao homem.

### 3.2.1.5 Triazinas

Os herbicidas do grupo das triazinas compreendem cerca de 30% da produção mundial de pesticidas (CABRAL *et al.*, 2003). As triazinas normalmente apresentam anel heterocíclico com seis membros, cujos átomos de C e N são simetricamente localizados (PACAKOVA, STULIK e JISKRA, 1996). Os nomes das triazinas e suas principais propriedades são primeiramente determinadas pelo substituinte na posição 2 no anel heterocíclico, sendo o -Cl o mais freqüente (nome comercial terminando em -azina), -SCH<sub>3</sub> (-trina) e -OCH<sub>3</sub> (-tona).

A classificação dos mecanismos de ação de herbicidas depende do risco de desenvolvimento de resistência pelas espécies alvo. Os herbicidas do GRUPO C, inibidores do Fotossistema II, apresentam elevado número de biótipos resistentes. Considerando que os produtos são comercializados há mais de 40 anos, seu mecanismo de ação tornou-se menos suscetível ao desenvolvimento de resistência, sendo classificados como risco médio (CHRISTOFFOLET, OVEREJO e CARVALHO, 2004).

As triazinas pertencem ao grupo C1 (inibidores do Fotossistema II). Atuam na membrana do cloroplasto em que ocorre a fase luminosa da fotossíntese, mais especificamente no transporte de elétrons (CHRISTOFFOLET, OVEREJO e CARVALHO, 2004). As plantas que recebem aplicações desses herbicidas apresentam clorose foliar e tem o seu crescimento inibido.

#### 3.2.1.5.1 Atrazina

A atrazina, cujo nome químico é 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s triazina tem a fórmula bruta igual a C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>5</sub>, pertence ao grupo químico das triazinas, é uma classe de herbicida e tem sua classificação toxicológica como classe III



A sua fórmula estrutural está apresentada na figura 4 a seguir:

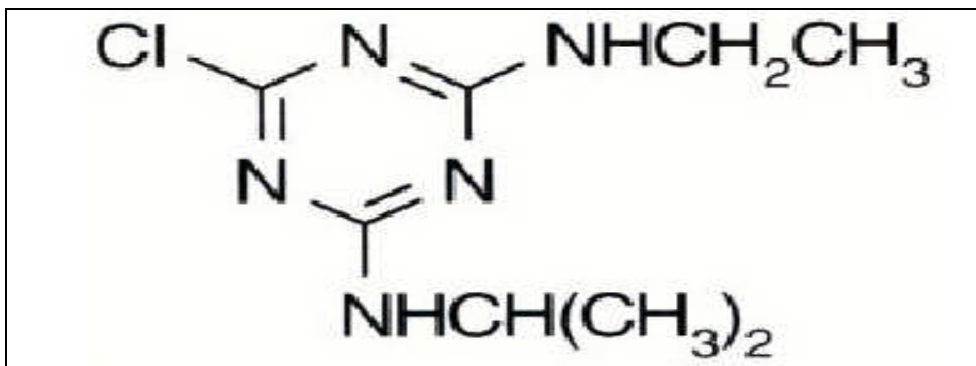


Figura 4: Fórmula estrutural da atrazina.

No meio ambiente, o mecanismo primário de dissipação de atrazina se dá pela degradação biológica. Além da hidroxilação, que anula a fitotoxicidade, o metabolismo da atrazina em solo envolve, também, desalquilação e quebra do anel triazínico junto com a formação de CO<sub>2</sub> (TOMLIN, 2003).

O Brasil ocupa posição de destaque mundial na venda de pesticidas, sendo que o consumo de herbicidas corresponde a quase metade do volume total de vendas. Dentro desse cenário, a atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino triazina], herbicida pré e pós-emergente. Tem sido utilizado, principalmente, no controle de ervas daninhas associadas à cultura do milho. No mundo, o consumo de atrazina é estimado em 70.000 toneladas/ano (BINETIN e DEVILLERS, 1996). No Brasil, a atrazina é registrada para diversas culturas anuais e perenes, tais como: abacaxi, milho, cana-de-açúcar, sorgo, café, cacau, banana, chá (RODRIGUES e ALMEIDA, 1995).

A atrazina, devido ao uso intenso, baixa reatividade e solubilidade, é comumente detectada no monitoramento de solos e águas subterrâneas. Seus resíduos e metabólitos podem ser encontrados nesses locais após um longo tempo de aplicação (MELI *et al.*, 1992), pois seu tempo de vida médio varia de 20 até mais de 100 dias. Seus resíduos também são encontrados em frutas e vegetais (ATRAZINE..., 2004a).

O produto é levemente tóxico para humanos e outros animais. Pode ser

absorvido oralmente, dermatologicamente e por inalação. Sintomas de envenenamento incluem dores abdominais, diarreia e vômitos, irritação nos olhos, irritação nas membranas das mucosas e erupções na pele. Praticamente atóxico para os pássaros e abelhas, é levemente tóxico para os peixes e outros organismos aquáticos (ETN, 2006).

### 3.2.1.5.2 Simazina

A simazina, cujo nome químico é 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina, tem a fórmula bruta igual a  $C_7H_{12}ClN_5$ , pertence ao grupo químico das triazinas, é uma classe de herbicida e tem sua classificação toxicológica como classe III.

A sua fórmula estrutural está apresentada na figura 5 a seguir:

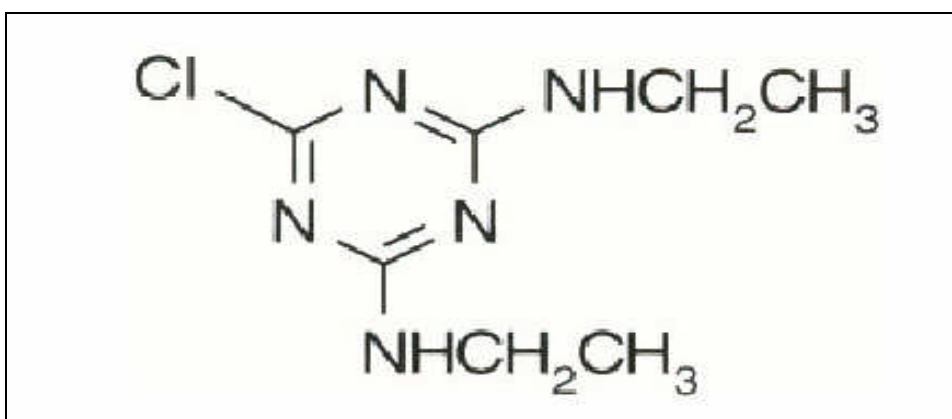


Figura 5: Fórmula estrutural da simazina.

Modalidade de emprego: aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, seringueira, sisal, sorgo e uva.

A degradação da simazina, no meio ambiente, ocorre através da hidroxilação e em seguida a desalquilação e quebra do anel triazínico junto com a formação de CO<sub>2</sub> (TOMLIN, 2003).

O herbicida simazina, do grupo das triazinas, tem ação em pré-emergência e é recomendado para aplicação em culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, etc (RICHARDSON e GANGOLLI, 1994; HOLLAND *et al.*, 1995).

Este herbicida é considerado como moderadamente persistente no ambiente (WEBER, 1994), com tempo de permanência de aproximadamente sete meses (RICHARDSON e GANGOLLI, 1994), e apresenta baixa toxidez aguda (LARINI, 1999). O sintoma desse herbicida é caracterizado por clorose internervurais e das bordas das folhas (escurecimento), que progridem, da borda para o centro da folha, e finalmente necrose generalizada (ETN, 2006).

## **3.2 ANÁLISE DE HERBICIDAS**

Os métodos para análise de herbicidas são constituídos por extração da matéria a ser estudada, retirando dessa toda a contaminação e concentrando –a pra uma análise qualitativa e/ou quantitativa. A cromatografia gasosa é utilizada quando a amostra é volátil ou parcialmente volátil.

### **3.3.1 Extração**

A análise de agrotóxicos em frutas é uma tarefa difícil, devido a ocorrência em baixos níveis de concentração, diversidade, diferentes propriedades físico-químicas e as altas concentrações de compostos interferentes. Na maioria das vezes sua determinação envolve seu isolamento da matriz aquosa e preconcentração. Mais e mais ênfase é dada para os estágios iniciais da análise, os quais envolvem a amostragem, isolamento e preconcentração dos analitos e sua preparação para a determinação final. Segundo Biziuk e Pryjazny (1996) as contribuições típicas dos vários passos analíticos no tempo total de análise são os seguintes:

- Amostragem 6%
- Pré-Tratamento da amostra 61%
- Análise propriamente dita 6%
- Tratamento dos dados 27%

Esses dados indicam que o pré-tratamento, incluindo isolamento e preconcentração dos analitos, é um passo importante na análise de traços.

### 3.3.2 Extração em fase sólida (SPE)

Segundo Lanças (2004), para analisar qualitativa e quantitativamente analitos de interesse em amostras complexas usando técnicas cromatográficas, é necessário que seja feita a extração e o isolamento do composto desejado.

Alguns métodos como: destilação, filtração, centrifugação foram utilizados antes da Extração em Fase Sólida (SPE).

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido. Do ponto de vista prático, a SPE em sua forma mais simples, pode ser descrita como uma cromatografia líquida, onde se usa uma pequena coluna aberta, denominada cartucho de extração, que contém a fase sólida (o correspondente à fase estacionária em cromatografia). A figura 6 ilustra o aparelho que é feito a extração, enquanto a figura 7 ilustra um exemplo típico de um cartucho para extração em fase sólida.



Figura 6: Aparelho de extração em fase sólida

Esses procedimentos levam muito tempo para serem realizados, não permitem de repetições e utilizam grandes volumes de solventes orgânicos. Por isso, a importância do desenvolvimento da técnica de SPE a partir da década de 70 (LANÇAS, 2004).

A SPE é um método útil, fácil, rápido e que evita desperdícios de solventes e usado na preparação de amostras líquidas e na extração de compostos voláteis e semivoláteis (SUPELCO, 1998).

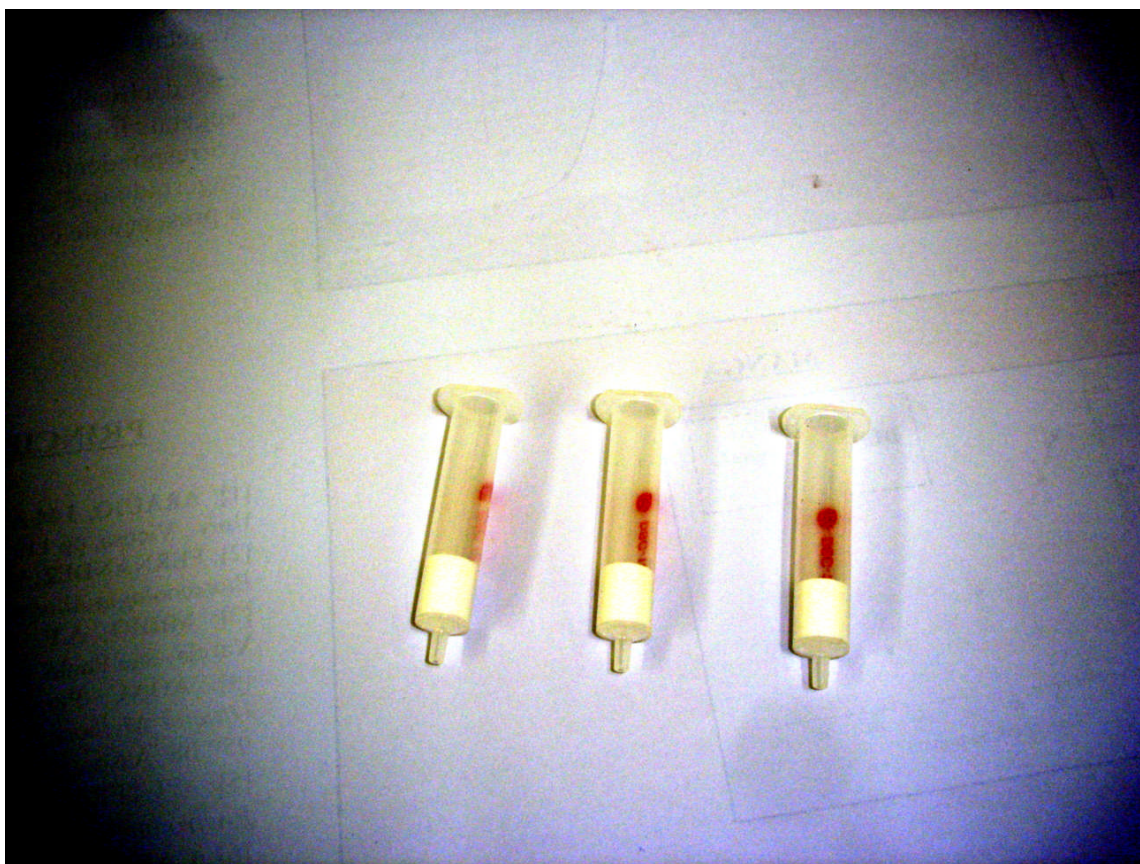


Figura 7: Cartuchos C<sub>18</sub>

A preparação para a extração em fase sólida consiste:

- Condicionamento do cartucho: essa etapa serve para ativar o material existente dentro do cartucho. O solvente a ser empregado dependerá principalmente do material a ser ativado.
- Adição da amostra: geralmente feita com o auxílio de uma

pipeta, micropipeta ou seringa, dependendo do volume da amostra.

- Remoção dos interferentes: essa etapa visa eliminar os interferentes com um solvente o qual não possui força suficiente para arrancar o analito de interesse do material de empacotamento.

- Eluição do analito: a escolha do eluente é importante neste ponto, pois ele deve eluir o(s) analito(s) de interesse, mas não permitir a eluição de interferentes que não tenham sido eliminados na etapa anterior por estarem muito retidos no material de empacotamento.

Os materiais de separação em SPE são os mesmos da cromatografia líquida; como consequência, as fases sólidas empregadas em SPE são as mesmas empregadas em cromatografia líquida de baixa pressão. Este mecanismo ocorre de acordo com as interações intermoleculares entre analito e grupo funcional do adsorvente (LISKA *et al.*, 1989 e PAULING, 1960).

As principais vantagens da SPE são: eficiência, economia, reprodutibilidade, rapidez, segurança e seletividade.

A escolha da fase sólida apropriada depende da natureza do analito de interesse e da matriz na qual ele se encontra. Os principais mecanismos atualmente em uso em SPE são: adsorção, partição (fase normal e fase reversa), troca iônica e exclusão por tamanho (LANÇAS, 1993).

### 3.3.3 Cromatografia

Cromatografia é um processo de separação físico, pois não implica em reações químicas entre os compostos envolvidos, cuja aplicação permite a análise qualitativa ou quantitativa de uma amostra. A cromatografia permite separar constituintes de uma mistura através de sua distribuição por duas fases: uma estacionária (fixa) e outra móvel. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido dispostos sobre um suporte sólido com grande área superficial. A fase móvel, que pode ser gasosa, líquida ou ainda um fluido supercrítico, passa sobre a fase estacionária, arrastando consigo os diversos componentes da mistura (DEGANI, 1998).

Existem quatro tipos principais de cromatografia: cromatografia em papel, cromatografia de camada delgada, cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência.

A seleção do tipo de cromatografia adequada depende do material a ser isolado e, freqüentemente, diversos métodos cromatográficos podem ser usados seqüencialmente para que seja obtido um composto na forma pura.

A determinação de resíduos de agrotóxicos em frutas é normalmente realizada por de métodos de separação, especialmente cromatografia gasosa e cromatografia líquida (SILVA *et al.*, 1999).

### **3.3.3.1 Cromatografia gasosa (GC)**

Esta técnica de separação baseia-se na distribuição de substâncias entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa), sendo aplicada a análise de gases ou substâncias voláteis.

Em função da constituição da fase estacionária, pode-se dividir a cromatografia gasosa em: cromatografia gás-líquido (CGL), sendo a fase estacionária uma película delgada líquida, recobrando um sólido inerte denominado suporte e cromatografia gás-sólido (CGS), sendo a fase estacionaria um sólido de grande área superficial (LANÇAS, 1993).

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica com poder de resolução excelente, possibilitando a análise de várias substâncias em uma mesma amostra. Dependendo do tipo de substância a ser analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de  $10^{-12}$ g do composto por mL<sup>-1</sup> de solução. Essa sensibilidade permite que pequenas quantidades de amostra possam ser analisadas.

A fase estacionária da cromatografia gasosa é um material, líquido ou sólido, que propicia a separação da mistura por processos físicos e químicos. A fase estacionária líquida é um líquido pouco volátil que recobre um suporte sólido, separando as substâncias presentes na amostra por diferenças de solubilidade e volatilidade. Como fase móvel é utilizado um gás, denominado gás de arraste, que

transporta a amostra através da coluna de separação até o detector, onde os compostos separados são detectados.

As figuras 8 e 9, a seguir, são de um cromatógrafo gasoso da marca Agilent 6890N.



Figura 8: Cromatógrafo gasoso

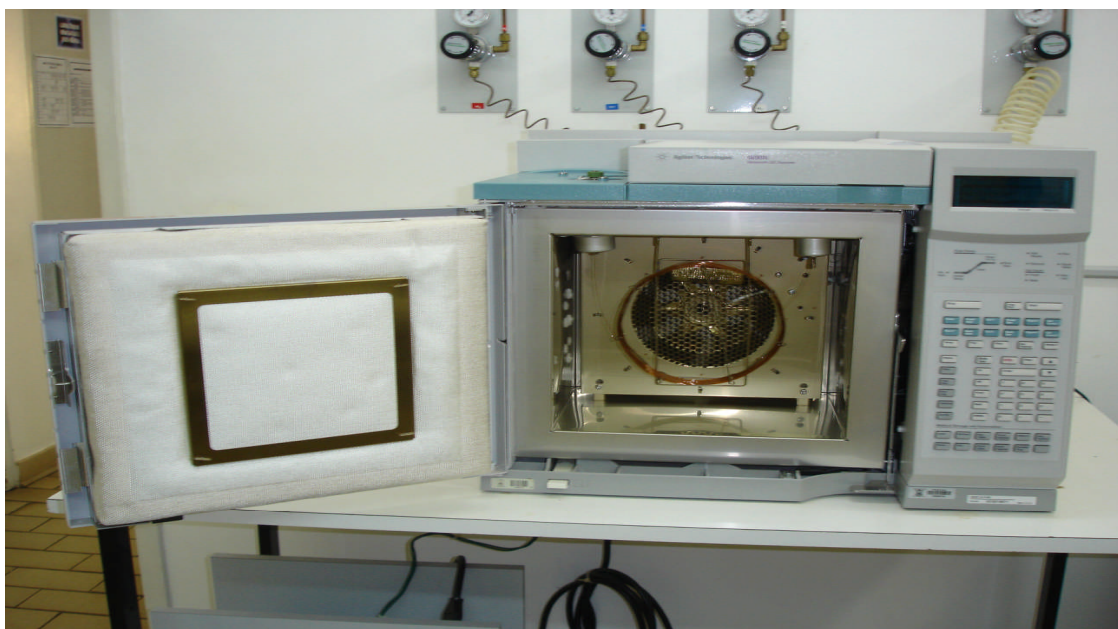


Figura 9 : Cromatógrafo gasoso – parte interna



Na figura 10, vemos os cilindros de gases de arraste do cromatógrafo. Os gases mais utilizados são o hélio (He), hidrogênio (H<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e argônio (Ar). Como o He é de difícil obtenção e alto custo é pouco utilizado no Brasil. A pureza do gás de arraste interfere no resultado, acusando impurezas na ordem de partes por milhão (mg/kg) ou partes por bilhão (ppb).



Figura 10: Cilindros de gases de arraste do cromatógrafo

As colunas cromatográficas utilizadas podem ser de níquel, aço inox ou de vidro. De acordo com o aparelho, as colunas variam de formato, mas na maioria das vezes elas são espirais. O comprimento e o diâmetro da coluna a ser usada irá depender do material a ser analisado.

As colunas recheadas analíticas possuem diâmetro interno (d.i.) de cerca de 1,0 a 4,0 mm e comprimento de 1,0 a 3,0 m, enquanto que as colunas recheadas preparativas apresentam d.i. de 5,0 a 100,0 mm, possibilitando a injeção de maior volume de amostra.

Já as colunas capilares têm d.i. variando de 0,15 a 0,75 mm e comprimento de 10,0 a 100,0 mm, sendo as mais utilizadas as de sílica fundida, pois esta é altamente inerte e flexível.

Os detectores são dispositivos que transformam as variações na composição do gás de arraste em sinais elétricos. Existem diferentes tipos de detectores:

1) Detector de condutividade térmica (DCT), usado para compostos orgânicos, inorgânicos, derivados de petróleo etc. Os DCT possuem dois ou quatro filamentos de platina (Pt), tungstênio (W), níquel (Ni) ou Pt - W, os quais são aquecidos por corrente elétrica. Conforme o gás passa pelos filamentos há transferência de calor e o tempo da passagem do gás, juntamente com a condutividade térmica são registrados, efetuando-se assim, a análise. Tal análise é feita comparando-se o gás de arraste puro (que passa por um conjunto de filamentos) com o gás de arraste com a amostra (que passa por outro conjunto de filamentos).

2) Detector de ionização de chama (DIC), utilizado apenas para compostos orgânicos com baixa sensibilidade para formaldeído e ácido fórmico, consiste de um campo elétrico (200 - 300 v) e uma chama onde a amostra é queimada. A combustão resulta em radicais livres que são ionizados pelo campo elétrico, aumentando a corrente nos eletrodos.

3) Detector por captura de elétrons (DCE), usado principalmente na detecção de pesticidas e drogas. Neste detector há uma fonte de radiação beta em corrente constante. O gás de arraste passa com uma amostra

onde há substituição de um elétron por um íon negativo, o que diminui a corrente elétrica. O gás de arraste com a amostra é comparado com o gás de arraste puro (corrente de fundo). Quanto maior o valor da corrente de fundo maior é a sensibilidade do detector. A diminuição do valor da corrente de fundo é sinal de impureza, vazamento da fonte, sujeira ou coluna mal condicionada. O gás de arraste usado é o  $N_2$  livre de  $H_2$  e  $O_2$ , isto é, gás  $N_2$  ultrapuro.

4) Detector fotométrico de chama (DFC) apresenta alta estabilidade para compostos sulfurados e fosforados. Há uma combustão no campo elétrico com emissão de luz de diversos comprimentos de ondas. Filtros eliminam as radiações desnecessárias, selecionando as de interesse, em especial as que tenham enxofre (S) e fósforo (P). O gás de arraste é o  $N_2$  e o da chama é o  $H_2$  com ar ultrapuro e seco. A pureza dos reagentes deve ser na ordem de partes por trilhão (ppt).

A figura 9 abaixo apresenta um sistema cromatográfico, o qual é composto pelas seguintes unidades: gás de arraste, injetor, coluna, detector e registrador.

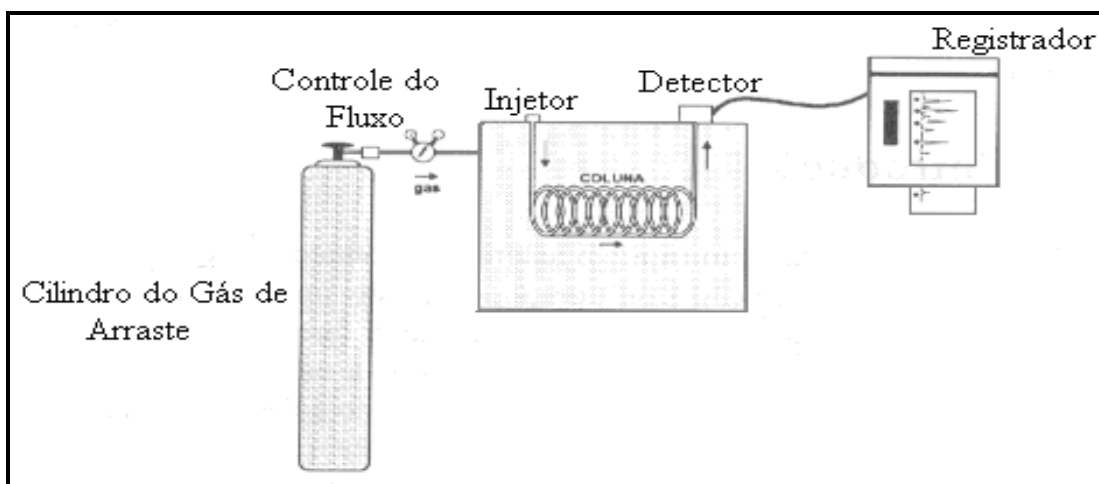


Figura 11: Esquema de um cromatógrafo a gás

Fonte: LANÇAS, 1993.

## 4 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

### 4.1 Preparo das Soluções Padrão

Pesou-se 0,5mg do pesticida atrazina e depois transferido para um balão volumétrico de 10 mL, onde a amostra foi diluída com álcool etílico até completar o volume de 10 mL (solução estoque).

A partir dessa solução estoque foram preparadas três soluções de atrazina nas concentrações: 5 mg/kg 10 mg/kg e 20 mg/kg.

Fez-se procedimento idêntico para o pesticida simazina.

### 4.2 Obtenção das curvas de calibração

Amostras padrões foram injetadas no cromatógrafo gasoso de alta resolução (agilent 6890N), através da microseringa Hamilton (figura 12). AAs análises foram feitas em triplicatas e com resultados obtidos traçou-se as curvas de calibração.



Figura 12: microseringa Hamilton utilizada na cromatografia

### **4.3 Preparo das Amostras**

Para efeito de comparação de resultados trabalhou-se com seis amostras de abacaxi. As amostras foram escolhidas aleatoriamente; nos locais indicados a seguir:

1. Abacaxi orgânico adquirido na chácara São Geraldo rodovia Go 060 km 7, no município de Goiânia-Go.
2. Abacaxi vendido como orgânico na feira de orgânicos, no Setor Vila Nova, Goiânia –Go.
3. Abacaxi adquirido na feira do Setor Coimbra, Goiânia-Go.
4. Abacaxi adquirido no supermercado Marcos, Setor Oeste, Goiânia –Go.
5. Abacaxi adquirido no supermercado Bretas, Setor Bueno, Goiânia –Go.
6. Abacaxi adquirido no supermercado Extra, Setor Oeste, Goiânia –Go.

#### **4.3.1 Extração por solvente**

As amostras de abacaxis foram descascados e triturados.

Tomou-se 100 g de polpa de cada amostra, acrescentou-se 200mL de acetato de etila (grau HPLC -Vetec Química, D.Caxias-RJ) e levou-se ao agitador magnético por 20 minutos.

Fez-se filtração das amostras com auxílio de uma bomba a vácuo (marca Fanem), passando-as para um kitassato por meio de funil de Buchner com papel de filtro qualitativo. Lavou-se o filtrado com várias porções de acetato de etila.

As amostras foram transferidas para funis de decantação e acrescentou-

se em cada uma delas 2,0 mL de ácido clorídrico 2 mol.L<sup>-1</sup>. Esperou-se o tempo de decantação e separou-se as amostras contendo compostos orgânicos das demais.

Na seqüência, cada amostra foi evaporada em rotavaporador (Tecnal modelo TE 120) até cerca de 5mL.

#### **4.3.2 Clean up (SPE)**

Para extração em fase sólida (SPE) foi utilizada empregou-se cartuchos C<sub>18</sub> (J.T.BAKER/BAKER BOND SPE C<sub>18</sub>). Primeiramente, procedeu-se o condicionamento do cartucho através da passagem de 10 mL de metanol (Vetec Química, D.Caxias-RJ.) e esperou secar. Após o condicionamento do cartucho, preparou-se a coluna adicionando 10 mL de água destilada para reter os compostos insolúveis em água. Nesse momento, também, esperou-se os cartuchos secarem. Em seguida, adicionou-se 5 mL de cada amostra em seus respectivos cartuchos e lavou-se com 20 mL de água. Em seguida, foi feita a eluição dos compostos acrescentando 20 mL de acetato de etila (grau HPLC - Vetec Química, D.Caxias-RJ). Novamente, cada amostra foi evaporada em rotavaporador (Tecnal modelo TE 120) até cerca de 5mL. Então foram transferidas para frascos de vidro limpos e secos previamente.

A etapa subsequente consistiu na evaporação das amostras à secura sob o fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e finalizou-se, o preparo da amostra com a diluição da mesma, acrescentando 1 mL de solvente acetona ( grau HPLC, Vetec Química, D.Caxias- RJ. )para poder fazer as injeções no cromatografo.

#### 4.4 Cromatografia Gasosa

A análise cromatográfica foi feita em um aparelho a gás (Agilent) 6890 N, equipado com detector por captura de elétrons, sistema de injeção automático e estação de trabalho – ChemStation.

Fez-se as injeções de 1µL das amostras em aparelho de cromatografia gasosa de alta resolução (Agilent 6890N), por meio de uma microseringa.

Fez-se 3 injeções de cada amostra, e no final contaminou-se a amostra orgânica com soluções de atrazina e simazina, a fim de verificar, pelos gráficos comparativos se as amostras apresentavam resíduos de agrotóxicos ou não.

Para estas análises utilizou-se as seguintes condições:

Pressão: 5,38 psi

Tempo de corrida: 22 min

Temperatura do forno: 100°C

Temperatura do injetor: 200°C

Temperatura do detector: 250°C

Tipo de injeção: Splitless

Velocidade linear media: 38 cm/s

Volume injetado: 1 µL

Fluxo de gás de arraste: 1,8µL/min

Coluna: dimensão: 30,0m x 320µm x 0,25µm

#### 4.5 Porcentagem de Recuperação

Preparou-se solução teste de atrazina 500mg/kg e simazina 500mg/kg, para calcular a porcentagem de recuperação dos agrotóxicos.

Tomou-se 4 amostras de abacaxi, cada uma com 100g do mesmo. Acrescentou-se 1mL da solução teste de atrazina 500mg/kg e 1mL da solução teste de simazina 500mg/kg em 3 amostras de abacaxi, a quarta amostra foi utilizada como branco.

As amostras foram homogeneizadas e deixadas em repouso por uma hora, logo em seguida foi feita extração por solvente, como anteriormente descrito em *Clean up* e Cromatografia gasosa, para poder calcular a porcentagem de recuperação dos agrotóxicos: atrazina e simazina.



## 5. RESULTADOS e DISCUSSÃO

Foi calculado a equação da reta e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), na construção de curvas de calibração com as amostras de atrazina (Figura 13) e simazina (Figura 14), utilizando-se três percentuais de concentração: 5,0; 10,0 e 20,0 mg/Kg.

Tabela 3 – Tabela constando as concentrações de atrazina em mg/kg, área em pA, média e desvio padrão.

Concentrações(mg/kg)	Área(pA)	Média	Desvio padrao
5,0	2,71647		
5,0	2,93715	2,849536667	0,117151269
5,0	2,89499		
10,0	6,15024	6,08125	0,097566594
10,0	6,01226		
20,0	10,96963	11,133545	0,231810816
20,0	11,29746		

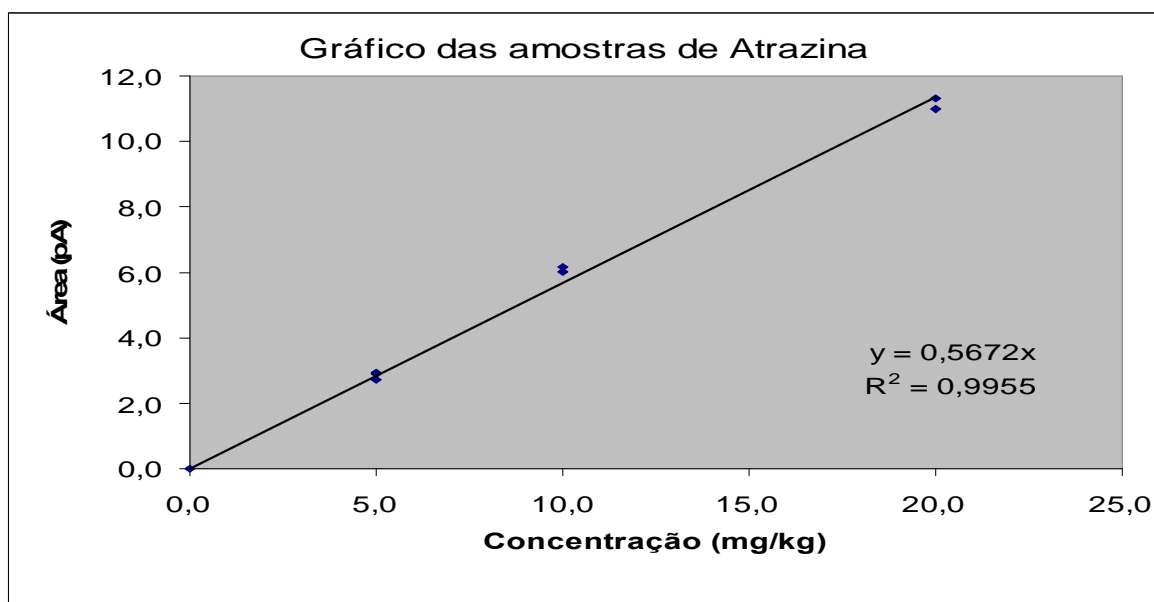


Figura 13: Gráfico das amostras de atrazina

Tabela 4 – Tabela constando as concentrações de simazina em mg/kg, área em pA, média e desvio padrão.

Concentrações(mg/kg)	Área(pA)	Média	Desvio padrão
5,0	1,37277	1,319555	0,075257375
5,0	1,26634		
10,0	3,99527	3,93762	0,251235731
10,0	4,15502		
10,0	3,66257		
20,0	8,10617	8,61324	0,510932842
20,0	9,12795		
20,0	8,60560		

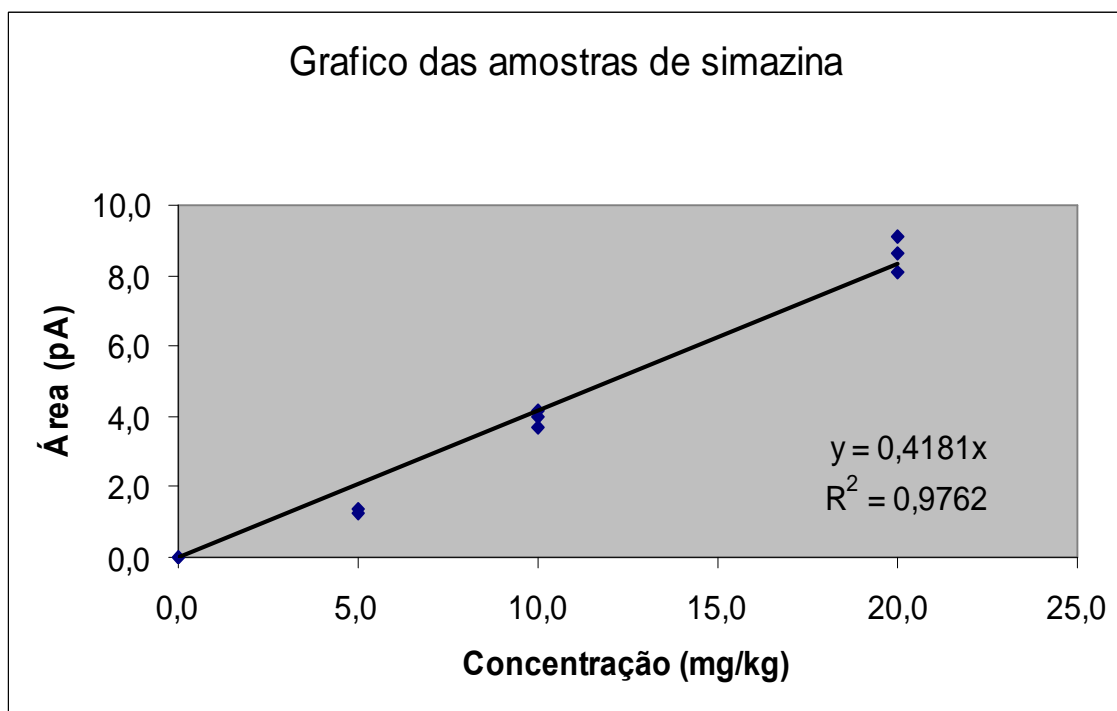


Figura 14: Gráfico das amostras de simazina

O cálculo do percentual de recuperação foi feito injetando-se 1µL de amostra orgânica contaminada com atrazina e simazina, ambas na concentração de 500 mg/Kg.

A tabela 5 é uma análise dos dados obtidos em relação porcentagem de recuperação da atrazina.

Área	Média	Desvio padrão	SDR(%)	% de recuperação
198,02419				
164,68303	179,3142	17,04070699	9,503266	63,22786
175,23541				

A tabela 6 é uma análise dos dados obtidos em relação porcentagem de recuperação da simazina.

Área	Média	Desvio padrão	SDR(%)	% de recuperação
108,14186				
139,46599	139,0358	21,23702586	15,2745	66,50842
169,49968				

A tabela 7 é uma análise da concentração de atrazina na amostra de abacaxi orgânico adquirido na chácara São Geraldo rodovia Go 060 km 7, no município de Goiânia-Go

Área	Média SD	Concentração lida mg/Kg	% de recuperação	Concentração corrigida mg/Kg
7,75501				
7,78252	1,2453	2,1955	63,22786	3,4724
7,93585				

A tabela 8 é uma análise da concentração de simazina na amostra de abacaxi adquirida na feira de orgânico, no setor Vila Nova, Goiânia-Go.

Área	Média SD	Concentração lida mg/Kg	% de recuperação	Concentração corrigida mg/Kg
7,4169				
7,31903	0,6881	1,6458	66,50842	2,4745
7,39128				

A tabela 9 é uma análise da concentração de simazina na amostra de abacaxi adquirida na feira do setor Coimbra, Goiânia-Go.

Área	Média SD	Concentração lida mg/Kg	% de recuperação	Concentração corrigida mg/kg
2,77617				
2,78539	0,6540	1,5644	66,50842	2,3522
2,74321				

A tabela 10 é uma análise da concentração de atrazina na amostra de abacaxi adquirida na feira do setor Coimbra, Goiânia-Go.

Área	Média SD	Concentração lida mg/Kg	% de recuperação	Concentração corrigida mg/Kg
7,38425				
7,31015	0,4122	0,72676	63,22786	1,1494
7,34428				

Na análise das amostras coletadas foi observado que:

Na amostra de abacaxi orgânico adquirido na chácara São

Geraldo, observa-se um composto com o tempo de retenção aproximado do tempo de retenção da atrazina e com a concentração de 3,4724 mg/kg.

Pode-se observar no abacaxi vendido como orgânico na feira de orgânicos, no Setor Vila Nova, a presença de um composto com o tempo de retenção aproximado do tempo de retenção da simazina e com a concentração de 2,4745 mg/kg.

Na amostra de abacaxi adquirido na feira do Setor Coimbra, podemos observar a presença de compostos com o tempo de retenção aproximado do tempo de retenção da simazina e da atrazina, com as respectivas concentrações de 2,3522 mg/kg e 1,1494 mg/kg.

Nas amostras de abacaxis adquirido no supermercado Marcos, supermercado Bretãs e supermercado Extra não foram detectados compostos com o tempo de retenção da atrazina ou da simazina

Para melhor visualização dos resultados, fez-se gráficos para que pudessem ser comparados: gráficos de amostras padrões de atrazina 20mg/kg e simazina 20 mg/kg. Acrescentou-se gráficos das amostras de abacaxi coletadas em diversos pontos da cidade de Goiânia-Goiás, foi contaminada uma amostra de abacaxi com 100µl de solução de atrazina 20mg/kg e 100µl de solução de simazina 20mg/kg e para finalizar foi calculado a porcentagem de recuperação da atrazina e da simazina.

Estes cromatogramas permitem concluir que nos locais que afirmaram que a cultura do abacaxi é de origem orgânica, não está sendo realizado um trabalho eficaz. Haja vista que em ambos foram encontrados compostos com o mesmo tempo de retenção da simazina e da atrazina, cujas concentrações apresentam bem mais altas do que a permitida pela vigilância sanitária que é de 0,2 mg/Kg conforme a legislação. Vale ressaltar que em nenhum destes locais apresentaram o certificado de composto orgânico.

A amostra coletada na feira do setor Coimbra, Goiânia-Goiás, apresenta, também, pequenas concentrações de compostos com o tempo de retenção da atrazina e da simazina, fazendo supor que não existe um controle grande por parte de órgãos responsáveis em alimentos vindo de feiras livres. Não pode existir uma afirmativa neste caso, pois não foi coletada a fruta de outros pontos de feiras livres.

Já as amostras de abacaxi que foram coletadas nos supermercados da região, nota-se a existência de um controle de qualidade melhor, já que não encontramos compostos com mesmo pico de retenção que a simazina e atrazina. Contudo não podemos afirmar a não existência de outros agrotóxicos, ou então a certeza do uso da simazina e da atrazina nesta plantação, mesmo tendo sido escolhido estes dois agrotóxicos devido a autorização da ANVISA e do ministério da agricultura para o uso dos mesmos na cultura de abacaxi.

Faz-se necessário afirmar que não foi feito nenhum estudo para identificar um outro agrotóxico que possa estar sendo usado nesta cultura. Porém isto não indica a inexistência dos mesmos.

Com os resultados, observou-se que amostras ditas como orgânicas apresentaram picos semelhantes aos picos da atrazina e da simazina, já amostras coletadas em supermercados aleatórios da cidade de Goiânia não apresentaram estes picos. Conclui-se, então, que não existe inspeção como deveria nos produtos orgânicos por parte de órgãos responsáveis, já nos supermercados, esta inspeção é realizada e produtos são adquiridos depois de obedecerem a critérios importantes de avaliação, para uma melhor saúde da comunidade.

Quanto a metodologia utilizada, vale afirmar que, como base nos resultados de percentagem de o desvio padrão na recuperação das amostras (atrazina = 9,503266% e simazina = 15,2745%), ela é eficiente.

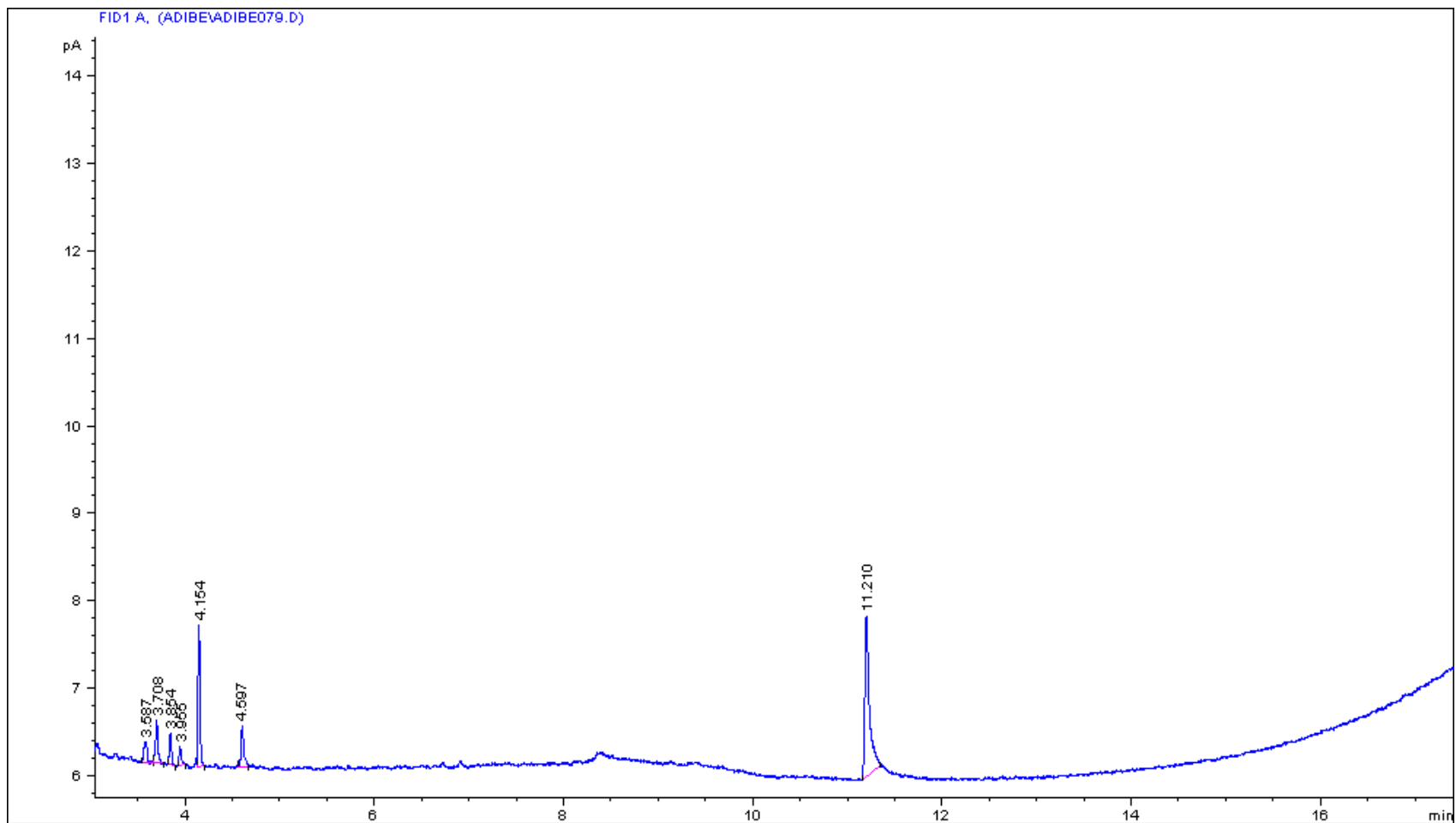


Figura 14– Cromatograma obtido a partir da injeção da solução padrão atrazina na concentração de 20 ppm.

O pico de retenção da atrazina apresenta no tempo de 11,210 minutos.

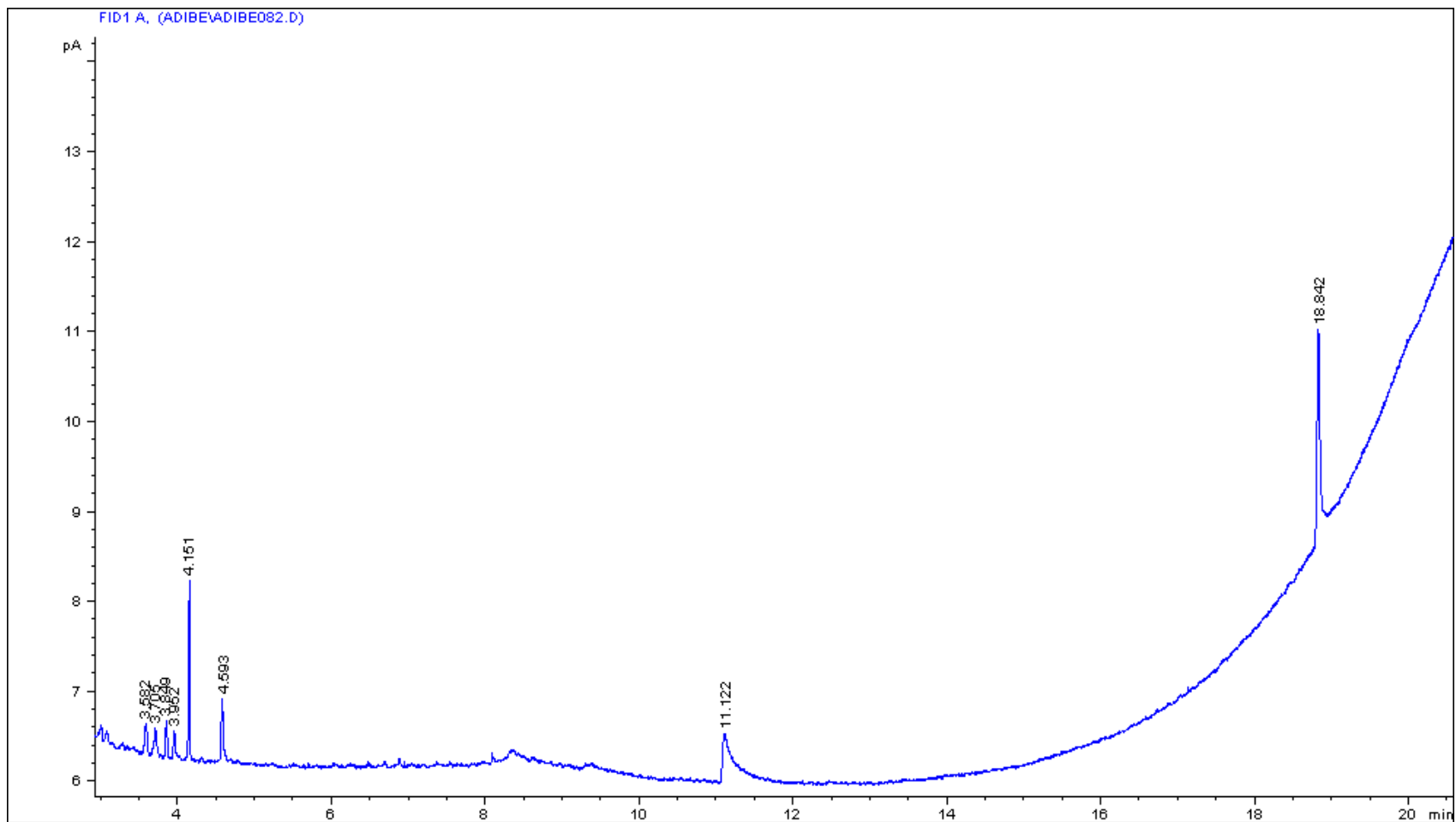
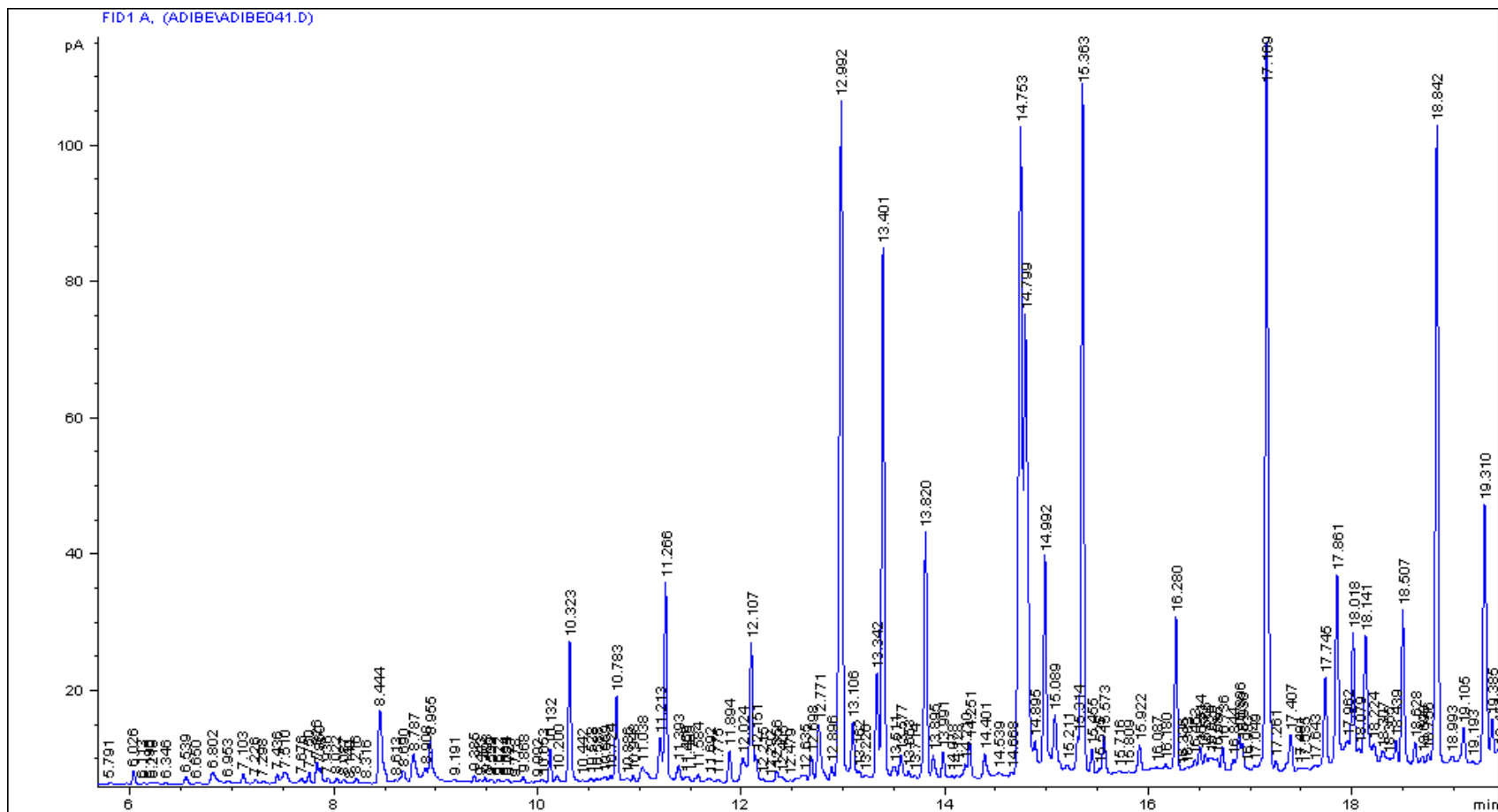


Figura 15– Cromatograma obtido a partir da injeção da solução padrão simazina na concentração de 20 ppm.

O pico de retenção da simazina apresenta no tempo de 11,122 minutos.





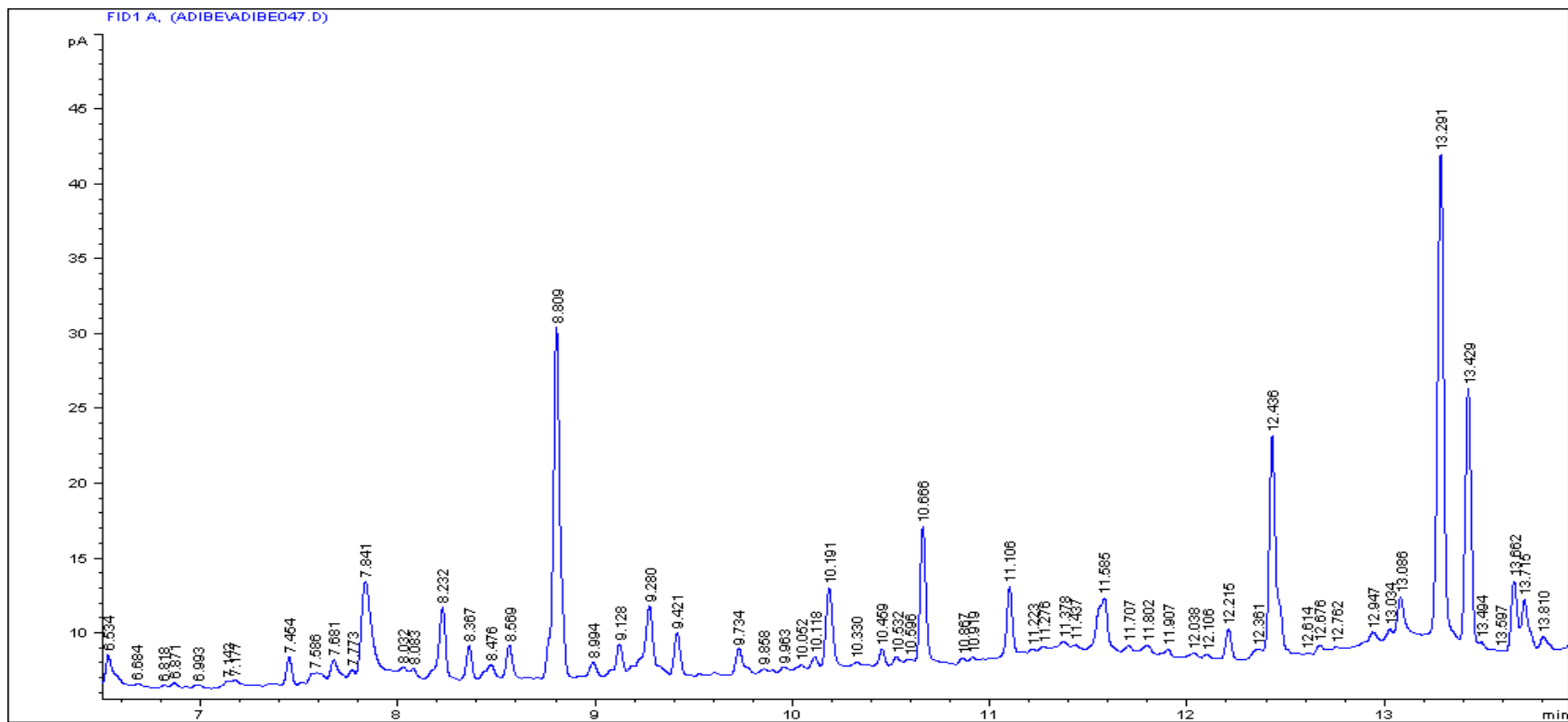


Figura 17 – Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi adquirida como orgânica na feira de orgânicos.

Através do cromatograma da amostra de abacaxi vendido como orgânico na feira dos orgânicos no setor vila nova em Goiânia –Goiás, podemos observar a presença de um composto com o tempo de retenção aproximado do tempo de retenção da simazina. Tempo de retenção igual a 11,106 minutos.

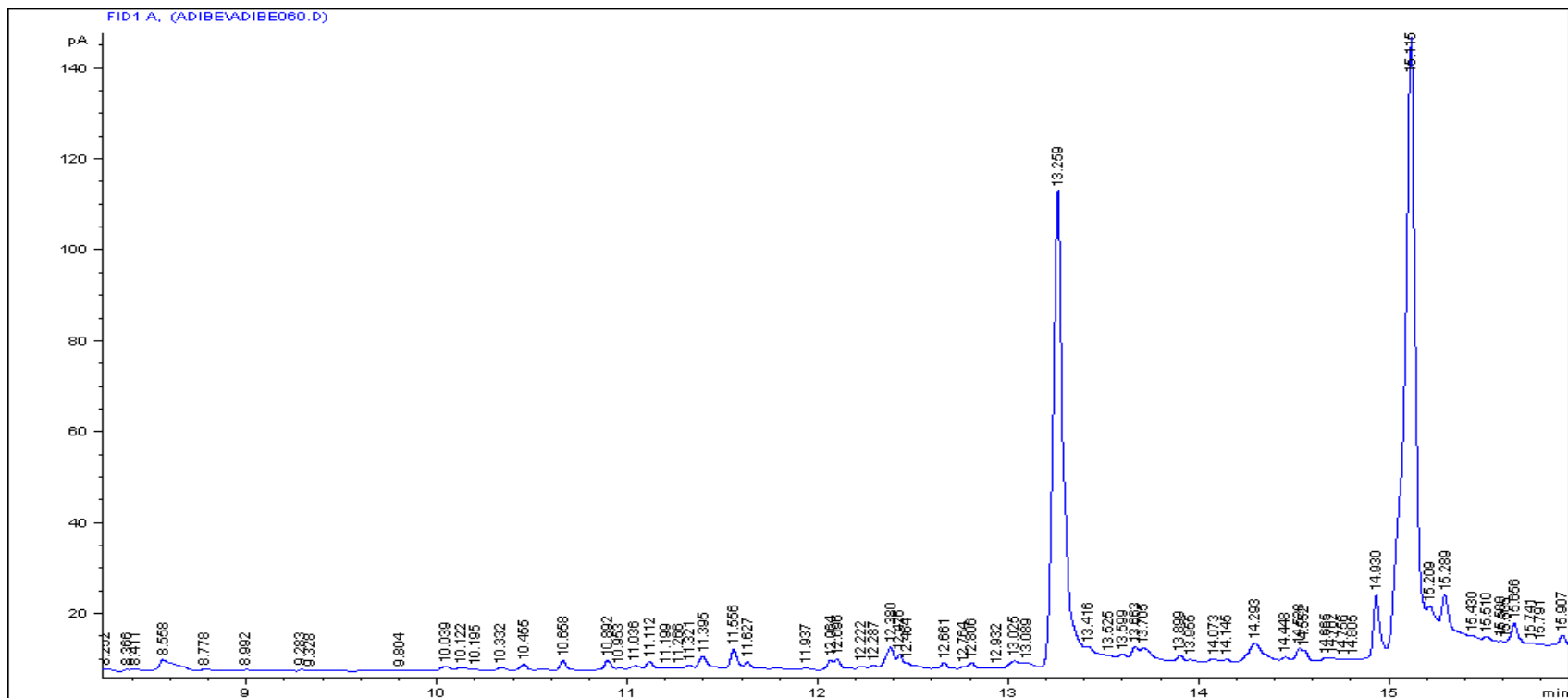


Figura 18 – Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi na feira do setor Coimbra, Goiânia – Goiás.

A amostra de abacaxi adquirida na feira do setor Coimbra, Goiânia –Goiás,podemos observar a presença de compostos com o tempo de retenção aproximado do tempo de retenção da simazina(11,112 minutos) e da atrazina( 11,266 minutos).

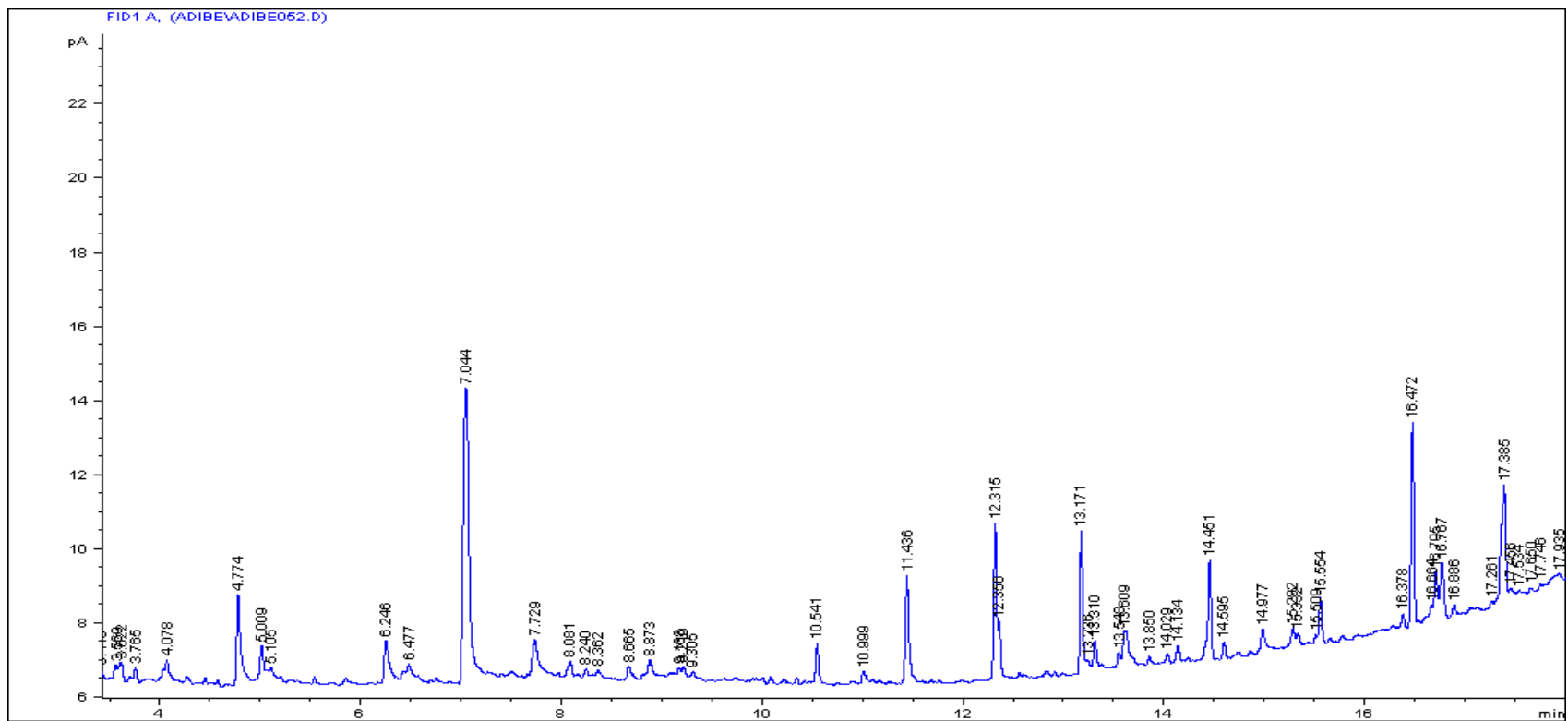


Figura 19 – Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi no supermercado Marcos, setor Oeste, Goiânia – Goiás.

A amostra de abacaxi adquirida no supermercado Marcos, setor Oeste, Goiânia –Goiás, não apresentou nenhum composto com a faixa do tempo de retenção aproximada da atrazina ou da simazina.

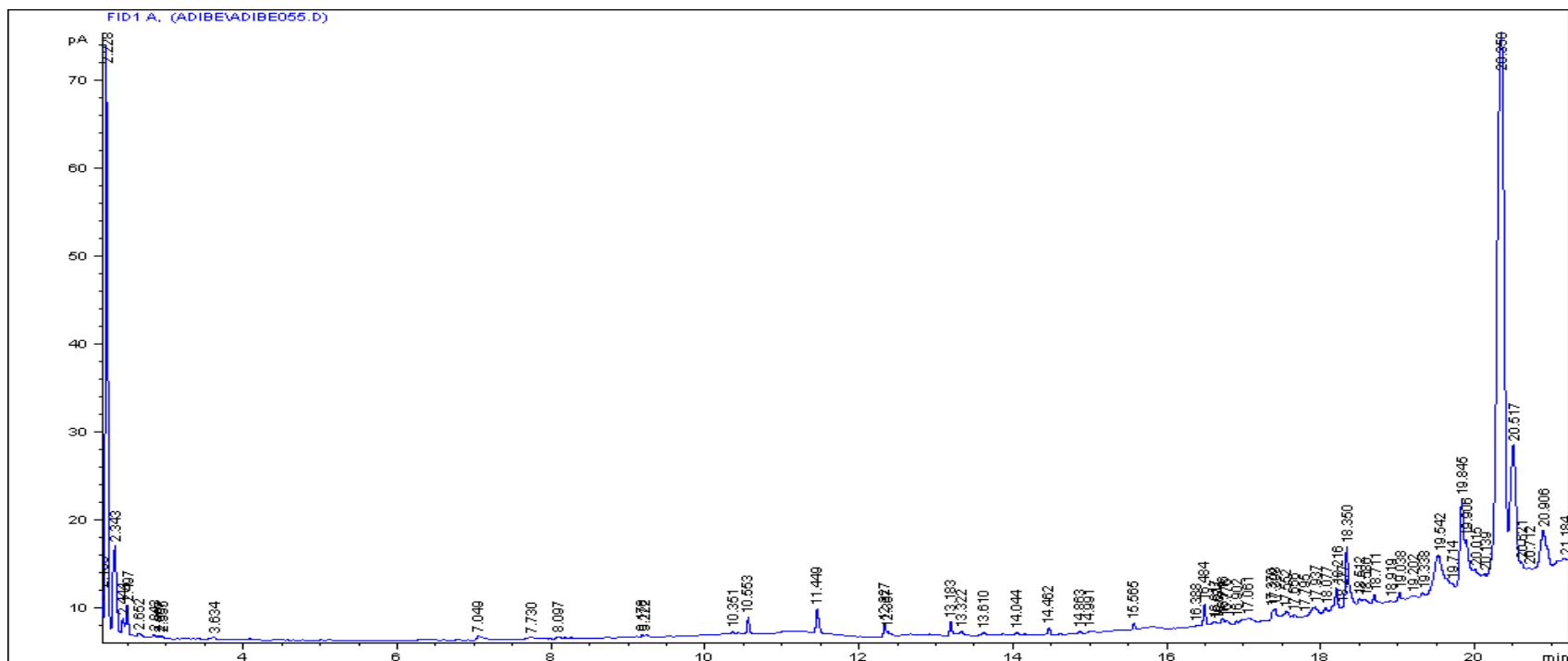


Figura 20 – Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi no supermercado Bretas, setor Bueno, Goiânia – Goiás.

A amostra de abacaxi adquirida no supermercado Bretas localizado setor Bueno, Goiânia –Goiás, não apresentou um pico de composto com o mesmo tempo de retenção da atrazina e nem da simazina.

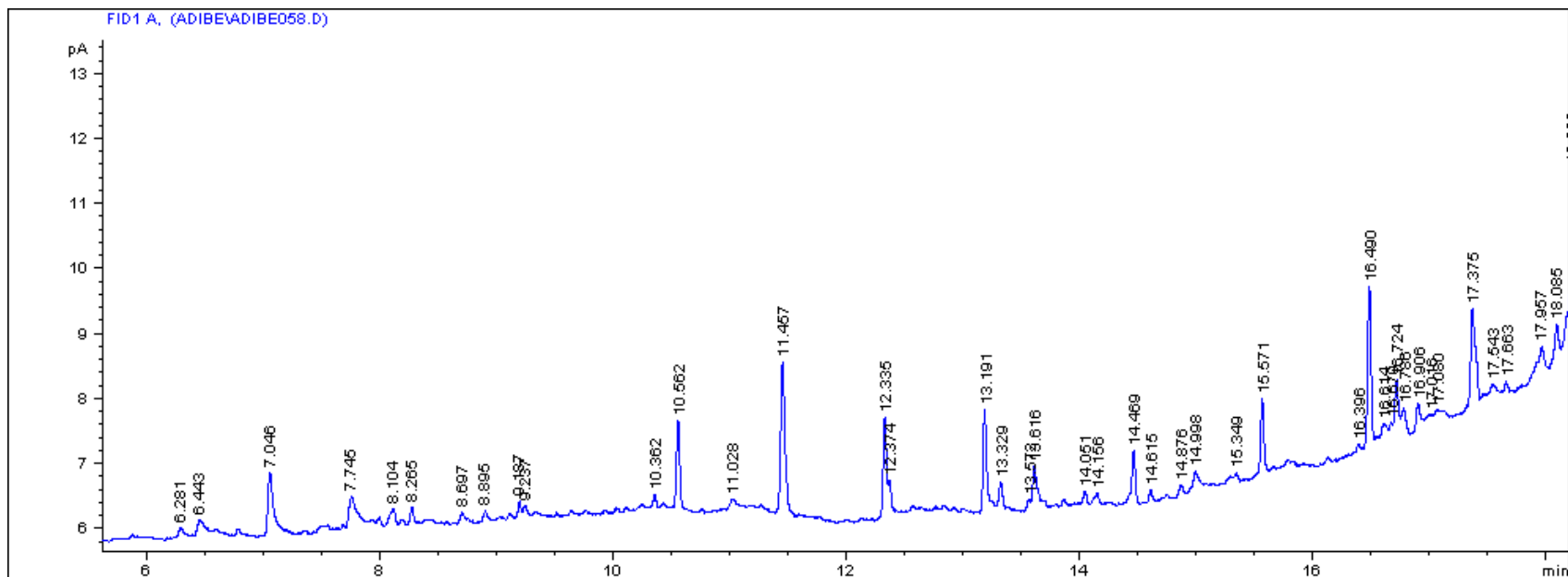


Figura 21– Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi no supermercado Extra este, Goiânia – Goiás.

A amostra de abacaxi adquirida no supermercado Extra localizado no setor Oeste, Goiânia –Goiás, não apresentou compostos com o pico de retenção aproximado do tempo de retenção da atrazina e/ou simazina.

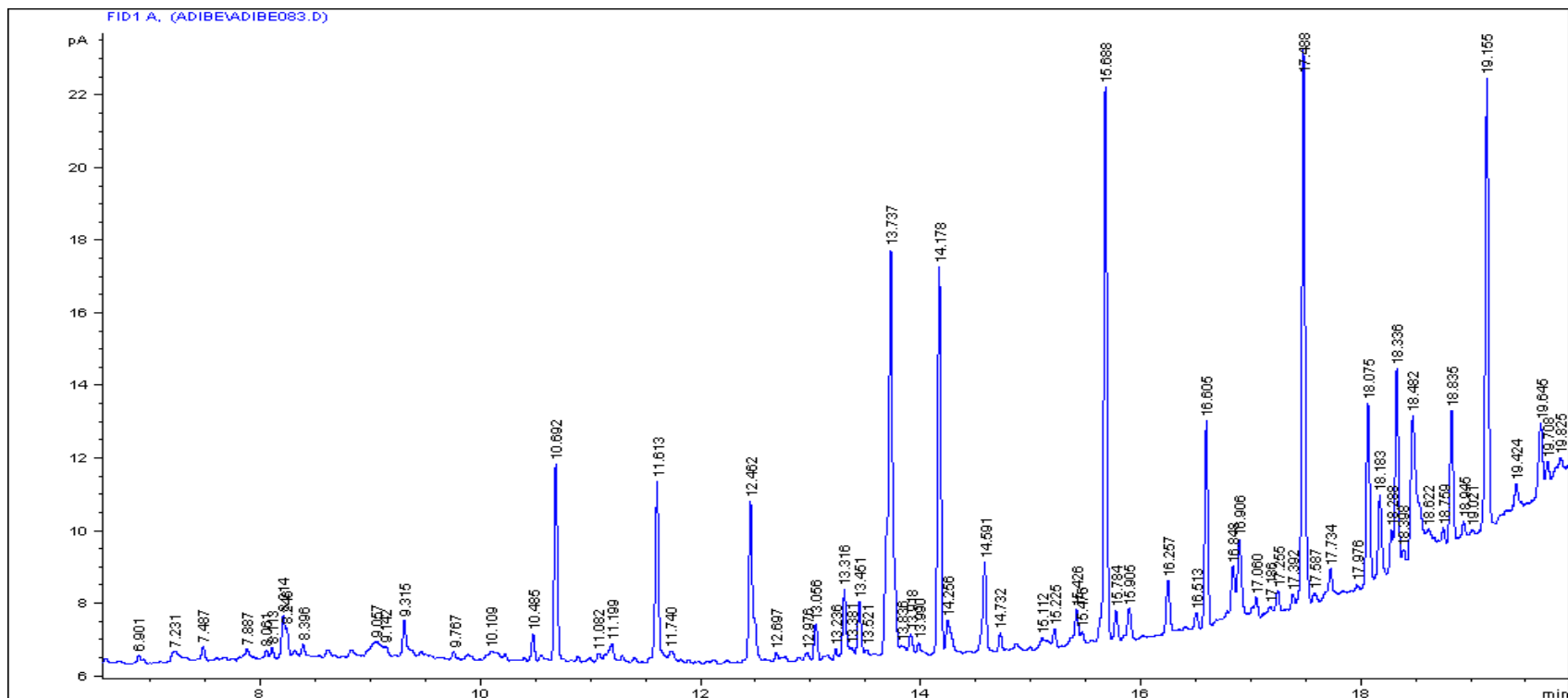


Figura 22– Cromatograma obtido a partir da injeção da amostra de abacaxi contaminada com soluções padrões de atrazina e simazina.

Contaminou – se uma amostra de abacaxi com soluções padrões de atrazina e simazina, para podermos observar o do tempo de retenção das mesmas. O tempo de retenção da atrazina foi 11,199 minutos, enquanto o da simazina foi de 11,082 minutos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. San Diego: academic, 1994. p.197-199.

ALMEIDA, F.S. ; RODRIGUES, B.N. **Guia de herbicidas**. Instituto agrônômico do Paraná, Londrina, Brasil. 1985. p.309-313.

ANDERSON, J.P.E. **Principles of an assay system for biodegradation**. in: kamely, d.; chakrabarty, a.; omenn, g.s. (eds.). *biotechnology and biodegradation*. Houston : guelf, 1989. p.129-145. (advances in applied biotechnology series, 4).

ANDREA, M.M.; MATALLO, M.B.; TOMITA, R.Y.; LUCHINI, L.C. **Effect of temperature on dissipation of [<sup>14</sup>C]-atrazine in a Brazilian soil**. *Pesquisa agropecuária brasileira*, Brasília, v.32, n.1, p.95-100, jan. 1996.

ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. **Atrazine hydrolysis in soil**. *Soil science society of America proceedings* , v.31, p.61-66, 1967.

Atrazine pathway map. disponível em:[http://umbbd.ahc.umn.edu/atr/atr\\_map.html](http://umbbd.ahc.umn.edu/atr/atr_map.html). acesso: 21.ago. 2006a.

BARBOSA, N.M.L. **et al.** **Indução de alterações morfológicas e anatômicas em folhas de abacaxizeiro 'pérola' pelo ácido 2-(3-clorofenoxi) propiônico**. *rev. bras. frutic.*, dez 2003, vol.25, no.3, p.386-389.

BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W.C. **Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time**. *soil science society of america. journal*, Madison, v.60, p.150-157, 1996.

BEHKI, R.M.; KHAN, S.U. **Degradation of atrazine by pseudomonas:n-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites**. *journal of*



agricultural and food chemistry, v.34, p.746-749, 1986.

BINTEIN, S.; DEVILLERS, J. **Evaluating the environmental fate of atrazine in france.** Chemosphere, oxford, v.32, n.12, p.2441-2456, 1996.

BIZIUK, M.; PRZYJAZNY, A.; J. **Chromatogria** 1996, 733, 417.

BORGGGAARD, O.K.; STREIBIG, J.C. **Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents.** Acta agriculturae scandinavica, stockholm, v.38, p.293-301, 1988.

BROUWER, W.W.M.; BOESTEN, J.J.T.I.; SIEGERS, W.G. **Adsorption of transformation products of atrazine by soil.** weed research, oxford, v.30, p.123-128, 1990.

BUSER, H.R. **Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in switzerland.** environmental science & technology, washington, v. 24, p.1049-1058, 1990.

CABRAL, J.R.S.; MATOS, A.P. DE; COPPENS D'EECKENBRUGGE,G. **Segregation for resistance to fusariose, leaf colour and margin type from embrapa pineapple hybridization programme.** Acta orticulturae, wageningen, n. 425, p. 193-200, 1997.

CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. **Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.** Eclética química, v.28,n.2, p.41-47, 2003.

CALVET, R. **Adsorption of organic chemicals in soils. environmental health perspectives, research triangle park,** v.83, p.145-177, 1989.

CATUNDA, M. G.; FREITAS, S. P. **Efeitos da competição de plantas daninhas na cultura do abacaxizeiro (ananas comossus L.).** in: congresso brasileiro de

ciência das plantas daninhas, 23., 2002, gramado. resumos... gramado: sbcpd, 2002. p. 533.

CATUNDA, M.G. *et al.* **Effects of herbicides on the photosynthetic activity of pineapple (ananas comosus).** Planta daninha, Viçosa, v. 23, n. 1, 2005.

CHRISTOFFOLET, P. J.; OVEREJO, R. F. L.; CARVALHO, J. C. **Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas.** 2. ed., Campinas: associação brasileira de ação à resistência de plantas aos herbicidas, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho HPLC.** 1. ed. São Paulo: Edgard Bülcher, 1998.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa.** São Paulo: Edgard Bülcher, 1973.

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. **Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and s-glutathione atrazine on two soils.** weed science, chamoaign, v.38, p.262-266, 1990.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos.** 6. ed. Campinas: Editora UNICAMP, 1995.

COLLINS, J.L. **The pineapple, botany, cultivation and utilization.** New York, interscience publishers, 1992. 244p.

COPPENS D'EECKENBRUGE, G.; DUVAL, M.F. **Bases genéticas para definir una estrategia de mejoramiento de la piña.** Revista de la facultad de agronomia, maracay, v. 21, p. 95-118, 1995.

COPPENS D'EECKENBRUGGE, G.; DUVAL, M.F.; VAN MIEGROET, F. **Fertility and self-incompatibility in the genus ananas.** Acta horticulturae, wageningen, n.

334, p. 45-51, 1993.

COSTA, M.P. **Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo.** Piracicaba: USP-esalq, 1983. 137p. dissertação de mestrado.

CUNHA, G. A. P.; CABRAL, J. R. S.; SOUZA, L. F. S. **O abacaxizeiro: cultivo, agroindústria e economia.** Brasília: EMBRAPA, 1999. 480 p.

DEGANI,A.L.;CASS,Q.B;VIEIRA,P.C. **Química nova na escola.** cromatografia n°7, p21-25,1998

DURIGAN, J. C. **Controle de plantas daninhas na cultura do abacaxi (ananas comosus (L.) merril).** in: simpósio brasileiro sobre abacaxicultura, 1., 1982, jaboticabal. resumos... jaboticabal: FCAVJ/UNESP, 1982. p. 255-267.

**EMBRAPA. Psilídeo-de-concha.** Colombo: **Embrapa** Florestas, **2004.** 2p. (Boletim Técnico, s/n).

ETN. Extension toxicology network. pesticide information profiles: atrazine. disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/pips/atrazine.htm>. acesso: 20 ago. 2006.

EVANGELISTA,J. Um estudo abrangente de alimentos. Editora Ateneu, 2002.

FARIA, M. V. C. **Avaliação de ambientes e produtos contaminados por agrotóxicos,** p. 137-156. . Fiocruz, Rio de Janeiro.2003

FÁVERO,A.P., FERREIRA,F.R.,CABRAL, J.R.S., NORONHA, S.E. **Identifying and mapping the area of occurrence of five species of ananas in Brazil.**

FRANK, R.; SIRONS, G.J. **Atrazine: its use in corn production and its loss to stream waters in southern ontario, 1975-1977.** Science of the total environment, Amsterdam, v.12, p.223-239, 1979.

GAN, J.; BECKER, R.L.; KOSKINEN, W.C.; BUHLER, D.D. **Degradation of atrazine in two soils as a function of concentration.** journal of environmental quality, Madison, v.25, p.1064-1072, 1996.

GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. **Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a brookdton clay loam under continuous corn production.** Archives of environmental contamination and technology, New York, v.23, n.2, p.240-245, 1992.

HALL, J.K.; PAWLUS, M.; HIGGINS, E.R. **Losses of atrazine in runoff water and soil sediment.** Journal of environmental quality, Madison, n.1, p.172-176, 1972.

HASSETT, J.J.; BANWART, W.L.; GRIFFIN, R.A. **Correlation of compound properties with sorption characteristics of non-polar compounds by soils and sediments: concepts and limitations.** in: francis, c.w.; auerbach, s.i. (eds.). environment and solid wastes. Boston : butterworths, 1983. p.161-178.

HOLLAND, D.C.; MUNNS, R.K.; ROYBAL, J.E.; HURLBUT, J.A.; LONG, A.R. **Liquid chromatographic determination of simazine, atrazine and propazine residues in catfish.** j. aoac intern., 78:1067-1071, 1995

IBAMA (BRASÍLIA, DF). **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos.** 2. ed. Brasília, 1990. 351p.

JORGENSON, M.D. **Formation and movement of 14c-atrazine degradation products in sandy loam soil under field conditions.** Weed science, v.41, p.239-245, 1993.

KAUFMAN, D.D.; BLACK, J. **Degradation of atrazine by soil fungi.** Soil biology and biochemistry , v.2, p.73-80, 1970.

KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. **Microbial degradation of triazine herbicides.** residue reviews, New York, v.32, p.235-265, 1970.

KORPRADITSKUL, R.; KATAYAMA, A.; KUMATSUKA, S. **Chemical and microbial degradation of atrazine in japanese and that soils.** journal of pesticide science, Tokyo, v.18, p.77-83, 1993.

KRETOVA, L.G.; KHEGAY, T.A.; RACHINSKY, V.V.; FOKIN, A.D. **Study of <sup>14</sup>c c-atrazine sorbed by various soils components decomposition.** Pochvovedenie, Moscow, v.10, p.21-27, 1986.

LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H.; KOSKINEN, W.C. **Adsorption of atrazine on smectites. soil science society of america.** Journal, Madison, v.56, p.62-67, 1992.

LANÇAS, F.M. Cromatografia em fase gasosa, 1993.

LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas.** São Paulo: manole, 1999, p.171-174.

MANDELBAUM, R.T.; ALLAN, D.L.; WACKETT, L.P. **Isolation and characterization of a pseudomonas spp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine.** Applied and environmental microbiology, Washington, v.61, n.4, p.1451-1457, 1995.

MANDELBAUM, R.T.; WACKETT, L.P.; ALLAM, D.L. **Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures.** Applied and environmental microbiology, Washington, v.59, n.6, p.1695-1701, 1993.

MELI, G.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; BENFENATTI, E.; AIROLDI, L. **Metabolic profile of atrazine and nitrosoatrazine in rat urine.** bull. environ. contam. toxicol., v.48, n.5, p. 701-708, 1992.

MESQUITA, T; RUEGG, E.F. **Influência de agentes tensoativos na detecção da**

**radiação beta.** Ciência e cultura, São Paulo, v.36, p.446-450, 1984.

NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MUSUMECI, M.R.; ANDREA, M.M. D. **Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório.** Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.30, n.4, p.471-476, abr. 1995.

NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MUSUMECI, M.R.; MATALLO, M. **Behavior of atrazine in soil of tropical zone: degradation, mobility and uptake of atrazine residues from soils in a crop rotation system (maize/beans).** Journal of environmental science, bhubaneswar, v.31, n.2, p.203-224, 1996.

PACAKOVA, V.; STULIK, K.; JISKRA, J. **High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues.** j. chromatogr. a. v 754, n. 1-2, p. 17-31, 1996.

PERES, T.B. *Biológico*, São Paulo, v.64, n.2, p.227-229, jul./dez., 2002.

PINHEIRO, A. M. *et al.* **Chemical, physico-chemical and microbiological evaluation of single strength fruit juices: pineapple, cashew apple and passion.** *ciênc. tecnol. aliment.*, Campinas, v. 26, n. 1, 2006.

RICHARDSON, M.L. & GANGOLLI, S. **The dictionary of substances and their effects.** Cambridge, royal society of chemistry, 1994, p.44-47.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S.DE. *Guia de herbicidas.* 3.ed. Londrina, 1995. 675 p.

ROCHA, F.

SANNINO, A., BOLZONI, L. e BANDINI, M. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables. **Journal of**

**Chromatography**, 2006.

SANTIAGO, M. M. D; ROCHA, M. B. O mercado de frutas e as estimativas dos preços recebidos pelos fruticultores no Estado de São Paulo, 1990 – 2000. **Informações Econômicas**. IEA, São Paulo. v. 31, n. 2, fev./2001, p. 7 – 20, 2001.

SCHIAVON, M. **Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxiatrazine from soil using <sup>14</sup>C ring-labeled compounds under outdoor conditions**. ecotoxicology and environmental safety, San Diego, v.15, p.46-54, 1988.

SILVA, A. S. Normas para elaboração e apresentação de trabalhos acadêmicos na UCG. Editora UCG. Goiânia, 2002.

SILVA, F. C.; CARDEAL, Z. D. L.; CARVALHO, C. R. D. **Determination of organophosphorus pesticides in water using spme-gc-ms**. Quím. Nova. São Paulo, v. 22, n. 2, 1999.

SKIPPER, H.D.; GILMOUR, C.M.; FURTICK, W.T. **Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils**. Soil science society of america. Proceedings, Madison, v.31, p.653-656, 1967.

SORENSEN, B.A.; WYSE, D.L.; KOSKINEN, W.C.; BUHLER, D.D.; LUESCHEN, W.E.; JORGENSON, M.D. **Formation and movement of <sup>14</sup>C-atrazine degradation products in a sandy loam soil under field conditions**. Weed science, champaign, v.41, p.239-245, 1993.

SPIRONELLO, A. *et al* . **Avaliação agrotecnológica de variedades de abacaxizeiro, conforme os tipos de muda, em cordeirópolis (SP)**. Bragantia., Campinas, v. 56, n. 2, 1997.

STOPPELLI, I.M. *Agricultura, ambiente e saúde: uma abordagem sobre o risco do*

*contato com os agrotóxicos a partir de um registro hospitalar de referência regional*. Tese de doutorado. Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

TADEO J.L., SANCHEZ, C., . Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables. **Journal of Chromatography** p 175-191, 2000.

TOMLIN, C.D.S. The pesticide manual, 2003.

UETA, J. **Effects of 2,4-d and atrazine on microbial population of different soils from a sugar cane plantation area..** in: bolletino chimico farmaceutico, 1997, 1997. v. 136. p. 172.

WALKER, A.; ZIMDAHL, R.L. **Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the U.S.A.** Weed research, oxford, v.21, p.255-265, 1981.

WERBER, J.B. **Properties and behaviour of particides in soil.** in: honeycutt, r.c. & schabacker, j., eds. mechanism of pesticide movement into ground water. London, crc press, inc., 1994. p.21.

WOLF, D.C.; MARTIN, J.P. **Microbial decomposition of ring <sup>14</sup>c-atrazine, cyanuric acid, and 2-choro-4,6-diamino-s-triazine.** Journal of environmental quality, Madison, v.4, p.134-139, 1975.