



LUIZ ALBERTO GARCIA DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS
ORGANOCOLORADOS EM LARANJA POR DISPERSÃO
DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA (MSPD)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
ECOLOGIA E PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL**

Goiânia

2006



LUIZ ALBERTO GARCIA DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS
ORGANOCLORADOS EM LARANJA POR DISPERSÃO
DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA (MSPD)**

Dissertação apresentada ao Programa do
Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável
da Universidade Católica de Goiás como parte
dos requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Ecologia e Produção Sustentável
sob orientação do Prof. Dr. Marçal Antonio
Ruggiero

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Goiânia

2006

UNIVERSIDADE CATÓLICA DE GOIÁS
MESTRADO EM ECOLOGIA E PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS
ORGANOCLOREDOS EM LARANJA POR DISPERSÃO
DE MATRIZ EM FASE SÓLIDA (MSPD)**

LUIZ ALBERTO GARCIA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Programa do Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável da Universidade Católica de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ecologia e Produção Sustentável sob orientação do Prof. Dr. Marçal Antonio Ruggiero

Aprovada em de de 2007. Nota _____.

Prof. Dr. Marçal Antonio Ruggiero / UCG

Prof. Dr. Armando Garcia Rodriguez / UCG

Profª. Dra. Maria de Fátima Costa Alves / UFG

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados obtidos da avaliação da presença de resíduos de agrotóxicos organoclorados em laranjas consumidas na região de Goiânia. O método empregado baseou-se na extração por dispersão de matriz em fase sólida, MSPD (Matrix Solid Phase Dispersion), e posterior análise via cromatografia gasosa de alta resolução, GC. Os agrotóxicos estudados foram: hexaclorobenzeno, atrazina, heptacloro, e seu epóxido, metóxicloro, endrin, α -clordane, γ -clordane. A amostra (polpa sem semente) foi macerada e 0,5 g da mesma foram homogeneizados em 0,5 g de octadecilsilano (C-18). A mistura foi transferida para uma coluna de polietileno contendo 1,0 g de sílica gel-60 ativada em estufa a 120°C por 4 horas. Foram testados três solventes de eluição para o método: hexano, tolueno e acetato de etila e a porcentagem de recuperação de cada um foi determinada, variando entre 70 e 109%, considerando os níveis de contaminação da amostra testemunha entre 2 e 5 mg kg⁻¹ de amostra. Após o estabelecimento dos parâmetros analíticos, o método foi testado em amostras comerciais de Laranja Pêra Rio, tendo sido encontrado resíduo de endrin em duas das amostras estudadas. Esses resultados podem ser devidos à alta persistência dos organoclorados do solo ou mesmo na água utilizada para a irrigação dessas lavouras, já que o comércio destes produtos está proibido desde a década de 80.

Palavras-chave: agrotóxicos; laranjas; organoclorados; cromatografia gasosa; dispersão de matriz em fase sólida (MSPD).

ABSTRACT

This work shows the results achieved for the evaluation of organochlorine pesticides residue presence in oranges consumed in Goiânia. The method employed was based on the Matrix Solid Phase Dispersion extraction, MSPD, and analyzed by high resolution gas chromatography, GC. The studied pesticides were hexachlorobenzene, atrazine, heptachlor and its epoxide, endrin, α -chlordane and γ -chlordane. The sample (pulp without seeds) was triturated and 0,5g of it was homogenized in 0,5g of octadecyl silane (C-18). The mixture was transferred to a polyethylene column, containing 1,0g of silica gel 60 activated by 4 hours at 120°C. Three elution solvents were tested: hexane, toluene and ethyl acetate. The recovering percentages of each one were calculated, ranging from 70% to 120%. Considering the blank sample contamination levels from 2 to 5 mg.kg⁻¹. After the analytical parameters determination, the method was tested in commercial sample of "Pêra Rio" orange, and endrin residue was found in two of the three studied samples. Those results estimated to be due to the high soil organochlorine persistence or even in the irrigation water used by those farms, since the organochlorine was prohibited in Brazil since the 80's.

Key words: pesticides; oranges; gas chromatography; MSPD; organochlorine.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	12
 CAPÍTULO I – AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE	27
1.1 Histórico	27
1.2. Meio Ambiente	30
1.2.1 Agrotóxicos	35
1.2.1.1 Interação meio ambiente-agrotóxicos	35
1.3. Grupos de Pesticidas	36
1.3.1. Classificação e grupo dos agrotóxicos	37
1.3.1.1. Quanto à finalidade	37
1.3.1.2 Quanto ao modo de ação	38
1.3.1.3 Quanto à persistência	38
1.3.1.4 Quanto ao deslocamento	38
1.3.1.5. Quanto à duração do efeito de tratamento	39
1.3.1.6. Quanto à toxicidade	39
1.3.1.7 Quanto à natureza química	39
1.3.2. Características dos Organoclorados	40
1.3.2.1. Persistência / degradação	41
1.3.2.2. Categoria de inseticidas	41
1.3.2.3. Modo de ação	41
1.3.2.4. Resíduos no ambiente e nos organismos vivos	41
1.4. Principais Grupos de Pesticidas	43
1.4.1 Organoclorados Estudados Neste Trabalho	43
1.4.1.1 Hexaclorobenzeno (HCB)	43
1.4.1.2 Atrazina	44
1.4.1.3 Metoxicloro	45
1.4.1.4 Heptacloro	45
1.4.1.5 Heptacloro Epóxido	46
1.4.1.6 g-clordane e α -clordane	47
1.4.1.7 Endrin	47

1.5 Ação Residual no Ambiente e nos Organismos Vivos	48
1.5.1 Contaminações	49
1.6. Normas e Legislação	51
CAPÍTULO II – CITRUS	53
2.1 A Laranja no Brasil e no Mundo	53
2.2 Importância e Desempenho	54
2.2.1 Cítricos e derivados: exportações brasileiras (1996-2000)	55
2.2.2 Movimentação da cadeia produtiva da citricultura no ano de 1999	56
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1. Amostragem	58
3.2. Preparo das Amostras	59
3.3. Procedimento Analítico para a Extração por MSPD	59
3.4. Análises Cromatográficas	60
3.4.1. Métodos cromatográficos	60
3.4.2. Cromatografia em fase gasosa	62
3.4.3 Determinações cromatográficas	63
3.5. Preparação do Branco	66
3.6. Obtenção das Curva de Calibração	71
3.7. Percentagem de Recuperação	75
3.9. Reagentes e Soluções	86
RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do Hexaclorobenzeno (HCB)	45
Figura 2. Estrutura química da molécula da Atrazina	46
Figura 3. Estrutura química do Metoxicloro	46
Figura 4. Estrutura química do Heptacloro	47
Figura 5. Estrutura química do Heptacloro Epóxido	48
Figura 6. Estrutura química do α e γ Clordane	48
Figura 7. Estrutura química do Aldrin	49
Figura 8. Fluxograma do procedimento de análise empregado nas amostras de laranja	60
Figura 9: Esquema das Formas de Classificação Cromatográficas	62
Figura 10: Esquema de separação cromatográfica	63
Figura 11: Principais partes do cromatógrafo em fase gasosa	64
Figura 12: Cromatógrafo a gás Agilent 6890, série II, equipado com detector de ionização de chama, FID e injetor/split/splitless	64
Figura 13: Detalhe do detector do cromatógrafo a gás	65
Figura 14: Detalhe do cromatógrafo a gás – injetor	65
Figura 15: Detalhe do cromatógrafo a gás – forno e coluna	66
Figura 16: Cromatograma da mistura dos padrões	68
Figura 17: Resultados na preparação do Branco – Tolueno	69
Figura 18: Resultados na preparação do Branco – Hexano	70
Figura 19: Resultados na preparação do Branco – Acetato de Etila	71
Figura 20: Curva de calibração do Hexacloroebenzeno	72
Figura 21 Curva de calibração da Atrazina	81
Figura22: Curva de calibração do Heptacloro	81
Figura 23: Curva de calibração do Heptacloro epóxido	82
Figura 24: Curva de calibração do γ -clordane	82
Figura 25: Curva de calibração do α -clordane	83
Figura 26: Curva de calibração do Endrin	83
Figura 27: Curva de calibração do Metoxicloro	84
Figura 28: Gráficos da porcentagem de recuperação	

para o Hexacloro Benzeno utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno.	90
Figura29: Gráficos da porcentagem de recuperação para a Atrazina utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno	91
Figura 30: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Heptacloro utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno	92
Figura 31: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Heptacloro Epóxido utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno	93
Figura 32: Gráficos da porcentagem de recuperação para o α -clordane utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno	94
Figura 33: Gráficos da porcentagem de recuperação para o α Clordane utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno	95
Figura 34: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Endrin utilizando como eluentes os solventes: a) Acetato de etila, b) Hexano e c) Tolueno	96
Figura 35: Cromatograma da amostra comercial de Laranja de São Paulo-SP 11 Possível Contaminação por Endrin.	100
Figura 36: Cromatograma da amostra comercial de Laranja de Goiás-GO 12 Possível contaminação por Endrin.	101
Figura 37: Cromatograma da amostra comercial de Laranja de Minas Gerais-MG 26 Isenta de contaminação por Endrin.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABECITRUS	Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos
ANDEF	Associação Nacional de Defensivos Agrícolas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Conab/MARA	Companhia Nacional de Abastecimento
C18	Octadecilsilano
DDT	Diclorodifeniltricloreto
EDSs	Endocrine Disrupting Substances
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana (Environmental Protection Agency)
FAO	Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (Food and Agricultural Organization)
HCB	Hexaclorobenzeno
HE	Heptacloro Epóxido
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICM	Imposto sobre Circulação de Mercadorias
IPEN	International POPs Elimination Network
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
LMR	Limite Máximo de Resíduo permitido
MDIC	Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior
MSPD	Dispersão da Matriz em Fase Sólida (<i>Matrix Solid-Phase Dispersion</i>)
MPA	Ministério da Agricultura e Abastecimento
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
PNDA	Programa Nacional de Defensivos Agrícolas
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
Secex/MDIC	Secretaria do Comércio Exterior
SINDAG	Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas
SININTOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
SNCR	Sistema Nacional de Crédito Rural
UCG	Universidade Católica de Goiás
UNEP	Programa para o Ambiente das Nações Unidas (United Nations)

USDA Environment Program)
Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States
Department of Agriculture

INTRODUÇÃO

Em 1962, a bióloga norte-americana Rachel Carson lançou um livro que iniciou uma verdadeira revolução na civilização mundial. Com o título de Primavera Silenciosa, esse livro denunciava os efeitos altamente nocivos e alarmantes que os inseticidas, quando aplicados sem critério, podiam produzir sobre toda a natureza. O nome 'Primavera Silenciosa' fora adotado para significar que, em consequência do uso indiscriminado dos inseticidas, os pássaros e outros animais iriam desaparecer dos bosques, das florestas e dos jardins. Assim, ao invés primaveras alegres e ruidosas, com o canto dos pássaros e movimento incessante de todos os animais construindo seus ninhos, após, alguns anos, o silêncio imperaria nesses ambientes (DAMATO, 2001)

Várias histórias interessantes e tristes são contadas nesse livro, para exemplificar o desastre ecológico que ameaça o mundo.

Segundo Damato, o livro de Rachel Carson – como não podia deixar de ser – causou grande impacto sobre as pessoas como também provocou uma reação contrária das indústrias de inseticidas, que tentaram, por todos os meios, desmentir os seus dados. Mas pouco a pouco, começaram a aparecer novos resultados de análises e experiências feitas em todas as partes do mundo, e todos confirmaram a grande verdade: as pessoas estavam contaminando seu meio ambiente com substâncias tóxicas que, uma vez aplicadas, não eram mais eliminadas da natureza; ao contrário, acumulavam-se, aumentando sua concentração na teia alimentar chegando até mesmo no leite e em ovos, que constituem o alimento do ser humano. Aos poucos, a humanidade estava se envenenando.

Começaram, então, as proibições e as medidas de fiscalização quanto ao uso de inseticidas sintéticos, principalmente nas plantações e nos alimentos. E, mais importante ainda, o mundo começou a voltar sua atenção para uma série de outros problemas que a civilização vem criando, não só com a indústria química, mas também com outras formas de poluição e de degradação do meio ambiente mundial. Rachel Carson, com seu pequeno livro, havia desencadeado uma grande e nova série de preocupações para a humanidade: o “efeito primavera silenciosa” (DAMATO, 2001).

A explosão populacional, o avanço da tecnologia para satisfazer tanto suas necessidades básicas, quanto para potencializar a criação de novos mercados consumidores, tem, nas últimas décadas, inundado a superfície terrestre com um enorme número de novas substâncias químicas (DUARTE, 2002).

Durante um longo período de intenso progresso científico e tecnológico, a humanidade concentrou sua criatividade e seus esforços no desenvolvimento e produção de novos compostos químicos, destinados a satisfazer as necessidades de subsistência e de manutenção da saúde de uma população em crescimento exponencial. Estima-se que a produção global de compostos químicos sintéticos tenha aumentado de 1 milhão de toneladas para 400 milhões de toneladas entre a década de 30 e os dias atuais (DUARTE, 2002).

Estas substâncias, na sua maioria desconhecidas, foram lançadas no mercado consumidor, doméstico ou industrial, sem restrições ou sem conhecimento de seus impactos ambientais de médio e longo prazo. Assim, estamos em contato com um grande número de substâncias cujos efeitos são desconhecidos. Além disso, estas substâncias podem reagir entre si gerando novos produtos químicos, sobre os quais menos conhecimentos ainda existem. A existência de eventuais efeitos aditivos e sinérgicos entre estas substâncias são possibilidades reais, embora haja controvérsias e, estão sendo intensamente investigadas (DUARTE, 2002).

Até recentemente muito pouco ou nenhum esforço foi dedicado ao estudo

da interação desta enorme variedade de novos compostos, e seus subprodutos, no meio ambiente, bem como, pouca atenção foi dispensada ao gerenciamento adequado dos produtos químicos (DUARTE, 2002).

Entre todas as substâncias químicas produzidas até agora, existe uma série de compostos orgânicos, de uso variado, portanto possuindo fórmulas químicas bem distintas, que pelo conjunto de seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana, foram agrupados sob a sigla POPs, que vale tanto para o inglês “persistent organic pollutants”, quanto para o português poluentes orgânicos persistentes. Embora todos os tóxicos que entram no meio ambiente sejam a rigor venenos ambientais, as propriedades dos POPs lhes conferem a capacidade de causar danos ambientais mesmo em baixas concentrações (BERNES, 2005):

- a sua estabilidade, e portanto persistência, faz com que seus efeitos perdurem e que possam ser largamente dispersos antes de se decomporem;
- a bioacumulação que ocorre pela sua solubilidade em gorduras favorece sua acumulação nos tecidos;
- a biomagnificação decorre da sua capacidade de aumentar a sua concentração na direção do topo da cadeia alimentar (WANIA, 1997).

Os POPs até hoje identificados, pertencem a três categorias de substâncias: os inseticidas deliberadamente dispersos em terras agriculturáveis, produtos industriais cuja dispersão ambiental foi não intencional e, subprodutos de vários tipos de manufaturas ou processos de combustão. As primeiras evidências do perigo potencial destes compostos surgiram há mais do que 50 anos atrás quando foram descobertos resíduos de DDT em tecido adiposo humano e no leite materno. Poucos anos mais tarde naturalistas relacionaram a diminuição da espessura das cascas de ovos com a diminuição da população de pássaros. Em 1985 a EPA, agência de proteção ambiental americana, do inglês “Environmental Protection Agency” classificou as dioxinas, POPs gerados pela combustão de materiais clorados, como os mais potentes carcinogênicos jamais testados em laboratório (WWF, 2006).

Um número substancial (LEMOS, 2003) de POPs possui a capacidade de

interferir no sistema endocrinológico, humano e animal, causando uma série de consequências desastrosas para a saúde humana e para a vida selvagem. Estas substâncias são classificadas como EDSs do inglês “Endocrine Disrupting Substances” e por seu alto potencial de efeitos adversos tem sido objeto de recentes e intensas investigações científicas.

A produção intensa de novos compostos visando atender ao mercado crescente com a justificável busca humana por conforto, fez com que Theo Colbur (OSBORN, 1997), o autor de “Our Stollen Future” afirmasse, com muita propriedade, em um artigo publicado em 1997 “que nós havíamos pulverizado o globo com compostos químicos dos quais apenas estamos começando a compreender como podem afetar a capacidade de nossas crianças aprenderem, enfrentar doenças, integrar-se socialmente e reproduzir-se”. Esta ameaça é a herança do desenvolvimento desenfreado de uma indústria química que desenvolveu nos últimos 70 anos uma nova geração de pesticidas, plásticos, materiais de construção e produtos, que vão de comida enlatada a selantes dentários. Estima-se que somente nos Estados Unidos sejam usados regularmente 72000 diferentes compostos químicos, que 2500 novos químicos sejam introduzidos anualmente e que destes somente 15 são parcialmente testados por sua segurança (DUARTE, 2002).

Os POPs tornaram-se contaminantes comuns nos peixes, nos laticínios e em outros alimentos em escala mundial. Graças a sua propriedade de se acumular no tecido adiposo, provavelmente um sem número de pessoas pode ter estoques de POPs em seus corpos capazes de causar sérios problemas de saúde no seu aparelho reprodutivo, no seu sistema imunológico, desenvolverem câncer e, quando crianças apresentarem problemas de desenvolvimento (DUARTE, 2002).

Como fato a nosso favor destaca-se que estes compostos não são mutagênicos, os efeitos de sua exposição podem ser revertidos. Além disso, cresceu consideravelmente o interesse científico neste assunto conforme atestam o grande número de publicações científicas. Ações intergovernamentais também se intensificaram nos últimos anos, tendo culminado na Convenção de Estocolmo que resultou na proibição de 12 POPs (DDT, Aldrin, clordano, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Mirex , Toxafeno, Bifenilas Policloradas, Hexaclorobenzeno, Dioxinas

e Furanos). A revista “Our Planet” publicada pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente dedicou sua edição (OUR PLANET, 2002) inteiramente à vários aspectos relacionados com produtos químicos e o meio ambiente (DUARTE, 2002).

Uma edição recente do periódico Cadernos de Saúde Pública RJ (CADERNOS, 2002) da Fundação Oswaldo Cruz é totalmente dedicada à discussão sobre os compostos com atividade endócrina. Esta questão começa também a se tornar visível para a população em geral pela veiculação de notícias relacionando o aparecimento de doenças com a exposição a pesticidas. O Jornal do Brasil noticiou em sua edição de 23/3/2002, que a Doença de Parkinson, enfermidade que atingiu o ator canadense Michael J. Fox sofreu precocemente, está relacionada com sua exposição a agrotóxicos ocorrida durante as filmagens de uma série de TV realizada na Colúmbia Britânica, província madeireira do Canadá, onde era disseminado o uso de agrotóxicos (DUARTE, 2002).

No jornal O Globo de 6/4/2002 foi publicada uma reportagem alertando para a contaminação de agrotóxicos em alimentos. Um dado importante desta reportagem é o claro alerta feito sobre a persistência destes compostos no organismo humano (DUARTE, 2002).

O número de publicações disponíveis para consulta na internet em relação a este assunto é enorme revelando a grande preocupação, tanto da comunidade científica, quanto da sociedade organizada, em relação a este problema. Um grande número de ONGs participa de campanhas e interage fortemente com as organizações intergovernamentais para esclarecer a população dos riscos que esta classe de compostos representa. No início de 1998, um pequeno grupo de ONGs fundou o IPEN (International POPs Elimination Network) (IPEN, 2006). Esta organização cresceu ao ponto de reunir mais de 300 organizações não governamentais de 70 países e sua atuação tem sido decisiva na divulgação de informações e na campanha pela eliminação dos POPS (DUARTE, 2002).

A Agricultura Biológica

Desde 1985, a Comunidade Européia – que congrega vários países da Europa – considera que o uso da agricultura biológica pode resolver vários problemas de saúde pública, que se originam da contaminação do solo, das águas e do ar pelos resíduos dos agroquímicos, cujo uso vem crescendo (PERIQUET, 1990).

Até o momento apenas uma pequena porcentagem dos agricultores aderiu a essa prática. Porém, quando as pessoas passam a procurar somente os produtos orgânicos para consumo, estabelece-se uma pressão cada vez maior para que os agricultores adotem os métodos biológicos. Em um levantamento realizado há quase vinte anos, verificou-se que cerca de um terço da população européia prefere pagar mais por produtos livres dos tóxicos empregados na agricultura e na criação de animais. Hoje essa parcela, sem dúvida, já deve ser bem maior, uma vez que aumentou a oferta desses produtos, bem como sua popularidade (PERIQUET, 1990).

Paralelamente à pressão cada vez maior exercida pelos consumidores, aumenta o número de pesquisas - principalmente nos países do norte da Europa – para procurar melhorar a qualidade dos produtos orgânicos (PERIQUET, 1990).

Surgem também novas técnicas agrícolas que permitem dispensar o uso dos agrotóxicos. Para isso, essas técnicas levam em conta a natureza de cada região, com ela se harmonizando os tratos culturais. Um exemplo é a diversificação e a rotação de culturas (EHLERS, 1996).

Outra técnica, que já está sendo bastante empregada no Brasil é o denominado plantio direto, em que, em vez de se remover todo o capim do local onde será feita uma nova semeadura, procura-se plantar no meio da palha, a qual, além de sombrear e proteger as mudas fornece húmus para o solo, ao se decompor. Finalmente, procura-se manter um equilíbrio biológico das pragas, mediante o uso de organismos que as combatem naturalmente (PERIQUET, 1990).

As Mudanças Tecnológicas e Históricas dos Agrotóxicos no Brasil

As práticas agrícolas começaram há cerca de dez mil anos atrás em regiões da África e Ásia. Durante esse período as técnicas foram aprimoradas na busca de melhores safras. Entretanto, o manejo e os instrumentos continuaram muito precários, mesmo com a experiência adquirida em milhares de anos (ARRUDA, 1990).

O lento avanço das técnicas e do manejo agrícola criou uma situação de atraso, que somente em meados do século XVIII foi superada, com a Primeira Revolução Agrícola na Europa. Essa revolução trouxe uma “modernização” na agricultura, fruto da aproximação dos cultivos agrícolas com a pecuária. O estreitamento dessas atividades era baseado na rotação de culturas, alternando anualmente o plantio de forrageiras (para o gado), seguido do plantio de leguminosas (ALTIERI, 1998).

Nesse panorama, a criação de animais supria a agricultura com esterco natural para a fertilização dos solos e a agricultura sustentava a alimentação dos rebanhos que também forneciam leite e carne, entre outros produtos, bem como eram utilizados no preparo da terra e na semeadura (ALTIERI, 1998).

O importante equilíbrio entre as atividades pastoris e as lavouras começou a ser rompido no final do século XIX. A Segunda Revolução Agrícola estava ligada às descobertas científicas no campo da Química, Mecânica e Engenharia Genética, que desenvolveu, respectivamente, fertilizantes artificiais, máquinas, implementos e sementes melhoradas, produzidas em escala industrial (EHLERS, 1996).

A partir da década de 1930, desenvolveram-se, também, compostos químicos organossintéticos que agiam no controle de organismos nocivos às plantas, também conhecidos por agrotóxicos (EHLERS, 1996).

Impulsionados pelos avanços da ‘ciência de guerra’, os produtos e

técnicas desenvolvidas foram rapidamente incorporadas pelos agricultores europeus e norte-americanos como forma de substituir, ou simplificar, o trabalhoso processo de fertilização natural, preparo da terra, plantio, tratos culturais, colheita e a utilização de numerosa mão-de-obra (EHLERS, 1996).

Em resumo, os insumos que, em sua maioria, provinham da própria fazenda passaram a ser fornecidos pelas indústrias. O contínuo avanço do setor industrial agrícola fez surgir melhorias dos produtos oferecidos, possibilitando significativo crescimento da produtividade da agricultura na Europa e EUA (EHLERS, 1996).

O 'progresso na agricultura' chega de forma contundente nos países pobres, entre os quais o Brasil, com a Revolução Verde em 1960, fundamentada na melhoria do desempenho dos índices de produtividade agrícola, por meio da substituição dos moldes locais de produção, ou tradicionais, por um conjunto bem mais homogêneo de técnicas (EHLERS, 1996).

Socialmente, a Revolução Verde representou grande engodo; pois aumentou a concentração de terra e tornou precária a vida dos pequenos agricultores descapitalizados, como também não solucionou o problema da fome no mundo. (EHLERS, 1996).

Ambientalmente, esta revolução provocou intenso processo de erosão, perda de fertilidade e até esterilização de alguns tipos de solos, perda de diversidade genética e utilização de matriz energética fóssil (altamente poluidora), além da contaminação de fontes de água, solo, alimentos, animais e o próprio ser humano, pelos agrotóxicos (EHLERS, 1996).

A importação e utilização de agrotóxicos no Brasil iniciou-se por volta de 1950. As culturas que demandavam tais produtos eram aquelas de melhor valor comercial normalmente voltadas para a exportação como café, algodão, cana-de-açúcar e milho. Paulatinamente, os cultivos de menor valor de mercado passaram a consumir essas substâncias químicas, como arroz, feijão e batata, entre outros. Posteriormente, também, foram utilizados na olericultura (legumes e verduras)

(ANDREI,1987).

As transformações no sistema de produção agrícola ocorridas desde o século XIX fizeram com que o uso dos venenos agrícolas se intensificasse. Até 1930, por todo o mundo, os venenos utilizados eram botânicos ou artificiais inorgânicos. Os botânicos são extraídos de plantas como o crisântemo (piretro) e o fumo (nicotina), enquanto os artificiais inorgânicos eram à base de arsênico, mercúrio, bário, enxofre, entre outros. Alguns destes ainda são utilizados até hoje. (EHLERS, 1996).

Os primeiros venenos organossintéticos elaborados na década de 1930 possuíam composição química diferente daqueles utilizados até então (ALTIERI,1998).

Nos EUA e na Europa os produtos químicos foram produzidos e comercializados em grande escala a partir de 1940. Nesta época, esses produtos eram usados como armas químicas de guerra, ou seja, para matar seres humanos, como o gás mostarda e o gás de nervos (CHENG,1990).

As indústrias dos países desenvolvidos perceberam que os venenos, criados na época de guerra, serviam também para dizimar pragas na agricultura. Com isso, os venenos 'modernos' foram melhorados tecnicamente para serem aplicados nas lavouras (BULL; HATHAWAY,1986).

Após 1945 os organossintéticos, como o diclorodifeniltricloroetano, DDT, Hexaclorobenzeno BHC, Parathion, entre outros, passaram a ocupar o crescente seguimento de 'defensivos agrícolas' no mercado industrial para a agricultura. Primeiramente nos países desenvolvidos e, posteriormente, nos subdesenvolvidos (BULL; HATHAWAY, 1986).

A maior parte dos agrotóxicos é produzida por grandes empresas multinacionais, de variados ramos como: farmacêuticos, petroquímicos, sementes e até de máquinas. Pode-se observar uma estreita ligação entre agrotóxicos e as empresas que trabalham com a química fina, setor que requer ampla tecnologia e

grande investimento (GELMINI, 1991). Segundo Geissbuhler, 1975, estas empresas aproveitam suas linhas de produção, estrutura de comercialização, pesquisa e desenvolvimento, para também produzirem estes produtos.

No Brasil, segundo Paschoal (1979), desde o século passado, eram utilizados venenos caseiros, à base de soda cáustica, querosene, carvão mineral, azeite de peixe entre outros produtos. Até a década de 1940, foram muito usados produtos botânicos (piretro, rotenona e nicotina), que eram até exportados. Venenos inorgânicos também foram usados, como o sulfato de tálio, cianeto de cálcio, carbonato de bário e sulfato de cobre (utilizado até hoje).

Antes do fim da Segunda Guerra Mundial, os organossintéticos começaram a ser importados e mais tarde fabricados no país com matérias primas do exterior. Os primeiros foram o BHC, DDT e Parathion, produzidos no Brasil utilizando a infra-estrutura existente nas empresas nacionais (PASCHOAL, 1979).

A partir de 1950, cresceram as instalações de indústrias para a síntese de biocidas, a maioria localizada no estado do Rio de Janeiro. Entretanto, apenas em 1975 se iniciou o “boom” das indústrias de agrotóxicos no país, com a edição pelo Ministério da Fazenda do PNDA (Programa Nacional de Defensivos Agrícolas) (PASCHOAL, 1983a; BULL & HATHAWAY, 1986).

A finalidade principal desse programa era tornar o país auto suficiente na produção de venenos agrícolas, pois grande parte dos produtos ainda continuavam a ser importados. Na verdade, o PNDA enquadrava-se no 1º PND (Plano Nacional de Desenvolvimento), que orientava sobre a substituição dos produtos importados pelos produzidos nacionalmente (PASCHOAL, 1983b). Com isso, o governo tentava equilibrar o saldo da balança comercial brasileira.

O PNDA propunha, também, o aumento da capacidade de produção com novas indústrias; como também, ampliar estudos sobre a toxicidade humana, resíduos e danos ambientais (PASCHOAL, 1983a).

Estes estudos seriam realizados no futuro Centro Nacional de Pesquisa

sobre Defensivos Agrícolas, no entanto, esse centro de pesquisa não foi construído. Dezenas de formulações foram colocadas no mercado brasileiro, sem a preocupação da interferência destas substâncias na diversidade ecológica das regiões tropicais (PASCHOAL, 1983a).

Os incentivos e estímulos para as indústrias de agrotóxicos configuravam-se numa ampla estratégia em benefício das indústrias. Eram oferecidas isenções de impostos, políticas de fomento à instalação de fábricas e créditos subsidiados (PASCHOAL, 1983a).

No âmbito comercial, desde o final da década de 1960, os agrotóxicos eram isentos de Imposto sobre a Circulação de Mercadorias (ICM) e Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI). Os produtos importados, também, eram isentos de taxa de importação, ou tinham suas alíquotas reduzidas (PASCHOAL, 1983a).

Entretanto, o apoio mais efetivo no fortalecimento das indústrias produtoras de agrotóxicos foi o Sistema Nacional de Crédito Rural (SNCR). A venda destes insumos era financiada ao produtor, pelo governo, em empréstimos com prazos elásticos de até 2 anos (BRASIL, 1998). Entre 1972 e 1980, por exemplo, esses financiamentos continham baixa taxa de juros e correção monetária e de 1974 a 1976 estiveram livres de qualquer encargo bancário (BULL; HATHAWAY, 1986).

A compra de insumos para a agricultura moderna, baseada em insumos industriais, era condição fundamental para os produtores rurais conseguirem o financiamento do crédito de custeio agrícola. No próprio manual de crédito rural, já estava determinado que, pelo menos, 15% do valor financiado deveria ser aplicado na compra de biocidas, fertilizantes, sementes e serviços relacionados aos insumos (PASCHOAL, 1979).

Neste sentido, a produção de agrotóxicos tornou-se atraente para as multinacionais que movimentam todo ano milhões de dólares, num mercado muito restrito e concorrido (NAIDIN, 1986). São produtos que necessitam de tecnologia de ponta, um grande montante de recursos financeiros para serem desenvolvidos, além de vários anos de testes até chegarem ao mercado (GELMINI, 1991;

AGROANALYSIS, 1980).

Conforme Paschoal (1983b), o aumento da produção de agrotóxicos no país foi crescente durante as décadas de 1960 até 1980. Porém, não foi proporcional aos investimentos realizados, nem ao esperado pelo governo, apesar da ampliação da produção.

Com o expressivo aumento da produção, o Brasil tornou-se, de acordo com Geissbühler (1975), o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do mundo na década de 1970, ocupando a quarta posição em 1980. A quantidade de formulações diferentes produzidas de 1970 a 1980 no Brasil chegou a 36, praticamente dobrando, e em 1985 já contava com 51 tipos de venenos (PASCHOAL, 1979).

Com relação à balança comercial, as exportações de agrotóxicos passaram de US\$ 5 milhões em 1975, para US\$ 38 milhões em 1980 e mais de US\$ 70 milhões em 1984 (BULL; HATHAWAY, 1986).

Estes resultados se explicam pela implantação e transferência de muitas multinacionais para o Brasil, motivadas principalmente pelos incentivos oficiais, pelo tamanho do mercado brasileiro e a possibilidade de abastecimento de agrotóxicos para outros países do terceiro mundo (BULL; HATHAWAY, 1986).

Segundo Bull & Hathaway (1986) a intenção de tornar o Brasil agro-exportador utilizando tecnologias modernas teve sérios reflexos econômicos, sociais (culturais) e ambientais. Como por exemplo, a substituição das culturas básicas para a alimentação por culturas de melhor valor comercial no exterior e o aumento no valor do custeio agrícola (máquinas e insumos químicos) dificultando o acesso a maioria dos agricultores descapitalizados.

Social e culturalmente ocorreu uma revolução, primeiramente com a perda dos postos de trabalho no campo e, depois, o crescente êxodo em direção ao meio urbano, que com o passar do tempo acirrou os conflitos sociais pela dificuldade de habitação, trabalho, alimentação, saúde e educação na cidade (PASCHOAL, 1983b).

Dentre os diversos impactos negativos no meio ambiente, pode ser ressaltada a perda de biodiversidade dos biomas brasileiros (Cerrado, Mata Atlântica, Pantanal, Amazônia) em favor de monoculturas, perda de solo e compactação pelo excesso de trânsito de máquinas agrícolas, bem como a rápida perda da fertilidade deste, além de contaminação dos corpos d'água por fertilizantes químicos e agrotóxicos (ANDREI, 1987).

Os Problemas Socioeconômicos e Ambientais

Os agrotóxicos são os principais poluentes do modelo agrícola industrial. Por seu vasto espectro deletério, os venenos organossintéticos não se limitam a um determinado local, apesar de serem aplicados numa área, deslocam-se por vários caminhos (PASCHOAL, 1979; CHENG, 1990).

A translocação das substâncias tóxicas pode se realizar por meio biológico, pelos processos químicos e físicos, através da atmosfera, do solo, das águas subterrâneas e superficiais (PASCHOAL, 1979; CHENG, 1990).

O uso de venenos agrícolas não pode ser entendido como um problema exclusivamente do meio rural, pois a irradiação desses produtos tóxicos, no meio urbano, ocorre em função tanto do crescente uso nas lavouras, como também, da expansão das áreas de cultivo e áreas urbanas. Por consequência disso, as substâncias chegam muito facilmente à cidade, contidas nos alimentos, nas fontes de água de abastecimento público, ou presentes no ar (ANDREI, 1987).

A contaminação humana e dos recursos naturais, pelo uso indevido e até excessivo de biocidas, constitui grave problema de saúde pública, podendo levar a intoxicações e óbitos dos seres humanos, causados pela falta de conhecimentos de cuidados preventivos e manejo agrícola inadequado (ANDREI, 1987).

Segundo o jornal Folha de São Paulo (1998), a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária aponta que em dez anos (83/93) o consumo de agrotóxicos

aumentou 44 %.

Entre 1993 a 1995, as intoxicações por agrotóxicos cresceram 18% ao ano, pelos dados do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SININTOX). Nesses dois anos foram registrados 12.866 casos de intoxicação (FOLHA, 1998).

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) apontou o Brasil como um dos países que mais exageram na aplicação de agrotóxicos nas lavouras, principalmente na horticultura (BRASIL, 1998).

Algumas causas podem ser apontadas para explicar esse alto consumo de biocidas, tais como: imediatismo financeiro, ignorância dos efeitos tóxicos nos animais e no ser humano e, mesmo, inconseqüência (BRASIL, 1998).

A questão dos agrotóxicos no mundo subdesenvolvido, à margem do acesso à educação, saúde e a políticas públicas voltadas ao cidadão, intensificam o sinergismo degradador que possuem os agrotóxicos (AGROANALYSIS, 1980).

Ao agricultor cabe ressaltar o papel de utilizador deste conjunto de produtos e técnicas, muitas vezes sem a real noção do perigo que enfrenta todos os dias. São também vítimas de um modelo que perpetua dependência, no campo financeiro e econômico, pelos financiamentos, pela necessidade de alta produtividade, pelos passivos sociais e ambientais que cabem aos agricultores e a sociedade administrarem (AGROANALYSIS, 1980).

A dimensão do tempo do uso de agrotóxicos é muito mais complexa do que parece, porque possui diversas interações entre aspectos políticos, econômicos, sociais, culturais e ambientais (ANDREI, 1987).

O presente trabalho objetiva aplicar o método desenvolvido por Dórea et al., 1999 para determinação de resíduos de sete agrotóxicos do grupo dos organoclorados: hexaclorobenzeno, heptacloro, heptacloro epóxido, alfa & gama clordane, endrin em matriz de laranja. Utilizados como inseticida na cultura de arroz,

sementes oleaginosas, cana-de-açúcar e em frutíferas e de térmitas no tratamento de madeiras, possuem tendência de bioacumulação, altamente persistentes no meio ambiente. O método é baseado nas técnicas da dispersão da matriz em fase sólida (MSPD), consiste, portanto, da matriz dispersa no adsorvente e cromatografia gasosa GC, para determinação de resíduos de compostos organoclorados em amostras de citrus.

O objetivo específico deste trabalho foi a determinação de resíduos de pesticida organoclorados em polpa de laranja, consumida em Goiânia, visto que se trata de um produto consumido tanto *in natura* como industrializado, nas diferentes camadas da população.

CAPÍTULO I – AGROTÓXICOS NO MEIO AMBIENTE

1.1 Histórico

O uso de substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas na agricultura remonta a Antigüidade clássica. O uso de produtos como o arsênio e enxofre para o controle de insetos era mencionado nos escritos de romanos e gregos nos primórdios da agricultura. A partir do século XVI até fins do século XIX as substâncias orgânicas como a nicotina (extraída do fumo) e o piretro (extraído do crisântemo) eram constantemente utilizadas na Europa e Estados Unidos para a mesma finalidade. A partir do início do século XX iniciaram-se os estudos sistemáticos buscando o uso de substâncias inorgânicas para a proteção de plantas. Deste modo, produtos à base de cobre, chumbo, mercúrio, cádmio etc., foram desenvolvidos comercialmente e empregados contra uma grande variedade de pragas (GASPARIN, 2005).

A Segunda Guerra Mundial foi o marco decisivo para o avanço científico. As pesquisas começaram a desenvolver-se e trouxeram consigo conseqüências importantes para a vida do homem. Com a descoberta do extraordinário poder inseticida do organoclorados diclorodifeniltricloreto (DDT), aclamado como pesticida universal e tornando-se o mais amplamente utilizado dos novos agrotóxicos sintéticos, antes que seus efeitos ambientais tivessem sido intensivamente estudados (GASPARIN, 2005).

As suas propriedades como a baixa solubilidade em água, com alta

persistência e sua forma de ação, desconhecida até aquele momento, propiciou resultados verdadeiramente notáveis e seu uso rapidamente se expandiu. Durante a Segunda Guerra Mundial, na Itália, o DDT em pó foi pulverizado na pele da população para prevenir epidemias de tifo transmitidas por piolhos, que causavam alta mortalidade. Ele foi usado, também, em grandes áreas do globo terrestre para eliminar o mosquito vetor da malária. Mais tarde, o DDT foi utilizado no controle de pragas da agricultura, particularmente em colheitas com alto rendimento econômico (FLORES, 2004).

Com o crescimento populacional e econômico do pós-guerra, a demanda por alimentos e matérias primas aumentou. Já na década de 1950, em todo mundo, especialmente nos países fornecedores de produtos agrícolas, ocorreu um expressivo aumento das áreas agricultáveis. Em termos mundiais o objetivo era acabar com a fome existente no mundo, desde que, para isso, fossem utilizados os componentes do pacote tecnológico da agricultura moderna, ou seja, máquinas, implementos agrícolas, fertilizantes sintéticos, sementes melhoradas e defensivos agrícolas (GASPARIN, 2005).

O problema surgiu quando o DDT, à semelhança de todos os organoclorados, reduziu sua eficácia, obrigando o uso de dosagens cada vez maiores. Por esse motivo, foram desenvolvidas fórmulas que se caracterizavam por maior eficácia e maior biodegradabilidade. Com o passar dos anos, no entanto, a promessa de se livrar de insetos foi quebrada, e o milagre químico, que tinha dado início à era dos agrotóxicos, não ocorreu. O poder residual considerado como qualidade positiva desses compostos começou a ser encarado como sério inconveniente, o qual encerrava significado ecológico de extrema gravidade. A ação residual dos organoclorados era devida à sua estabilidade química, que lhes conferia prolongada persistência no ambiente (FLORES, 2004). Resíduos de organoclorados haviam contaminado praticamente todos os ecossistemas, sendo detectados nos mais variados substratos e tendo provocado a inquietação dos estudiosos do assunto e da população em geral. Na segunda metade da década de 60, muitos países trataram de intensificar as pesquisas relativas ao assunto e, ao mesmo tempo, tomaram medidas legais, restringindo ou proibindo seu emprego (FLORES, 2004).

O Brasil é um dos países que mais consomem agrotóxicos nas suas culturas, devido ao modelo agrícola adotado e a ampla diversidade biológica, predominante na maior parte do seu território, que favorece a incidência de pragas e moléstias (GASPARIN, 2005).

A partir de 1970, a produção agrícola sofreu grandes transformações. A política de estímulo do crédito agrícola, associada às novas tecnologias, impulsionou várias culturas, principalmente destinadas à exportação. Pacotes tecnológicos ligados ao financiamento bancário obrigavam os agricultores a adquirir insumos e equipamentos, muitas vezes desnecessários. Entre os insumos, estavam os agrotóxicos, que eram recomendados para o controle de pragas e doenças, como método de resguardar o potencial produtivo das culturas. Esse método obrigava aplicações sistemáticas de agrotóxicos, mesmo sem ocorrência das pragas, resultando em pulverizações excessivas e desnecessárias (FLORES, 2004).

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) divulgou em agosto de 2004 o relatório de indicadores de Desenvolvimento Sustentável, revelando que o uso de agrotóxicos no Brasil aumentou de 2,3 kg/ha. para 2,8 kg/ha. Estes números indicam que o Brasil está entre os maiores usuários do produto, perdendo apenas para a Holanda, Bélgica, Itália, Grécia, Alemanha, França e Reino Unido, segundo dados do Sindicato Nacional das Indústrias de Defensivos Agrícolas (SINDAG) (FELICONIO, 2002).

Para se ter uma idéia da gravidade do tema para a saúde pública, uma pesquisa da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) realizada em maio de 2004, revelou que as frutas e saladas consumidas pelos brasileiros têm alto índice (81,2%) de contaminação por agrotóxicos, especialmente a alface, batata, maçã, banana, morango e mamão, sobretudo estes dois últimos, comprometidos em boa parte das amostras (FELICONIO, 2002).

Além dos resíduos que intoxicam os agricultores durante a aplicação destes produtos, a aspersão de agrotóxicos como os fungicidas nas cascas das frutas e legumes ou o uso de agrotóxicos que atuam em profundidade (que circulam

na seiva da planta e depois se depositam dentro dos frutos ou das folhas) podem contaminar os alimentos de forma que mesmo uma higienização adequada não elimina completamente todos os resíduos. Ou seja, a longo prazo, a ingestão destes produtos é praticamente inevitável (FELICONIO, 2002)

Em relação a laranja um problema grave é a contaminação da polpa cítrica com agrotóxicos utilizados na cultura da laranja. A concentração residual na polpa depende de vários fatores, como: características químicas do composto e dose utilizada, ocorrência de chuvas, tempo de aplicação do pesticida, tempo de colheita e espécies de *Citrus spp.* cultivados. A presença de agrotóxicos na polpa cítrica pode ser um risco para animais e seres humanos se não forem respeitados os períodos de carência ou se o processamento não obedecer às normas recomendadas para tempo e temperatura de secagem (OLIVEIRA et al., 2004).

Um das utilidades da polpa desidratada é sua utilização como aditivo em ração animal.

A polpa cítrica, alimento concentrado fibroso, com elevado teor de fibra digestível tem propriedades semelhantes às das forragens (DePETERS et al., 1997). Pobre em fósforo e proteína, rica em cálcio e energia, é utilizada nas dietas de bovinos (DEAVILLE et al., 1994; GRASSER et al., 1995). A composição centesimal do alimento varia em razão das variações na matéria prima usada e do método de obtenção, além dos ingredientes adicionados durante o processamento (DePETERS et al., 1997).

O principal problema na armazenagem da polpa cítrica está relacionado a sua capacidade higroscópica, favorecendo o crescimento e desenvolvimento de fungos e até mesmo a combustão espontânea (CARVALHO, 1996).

1.2. Meio Ambiente

O meio ambiente inclui tudo o que afeta diretamente o metabolismo ou o comportamento de um ser vivo ou de uma espécie, incluindo a luz, o ar, a água, o

solo ou os outros seres vivos que com ele coabitam (FERREIRA, 1993).

O conceito de meio ambiente é, contudo, bem novo, assim como a gestão do meio ambiente constitui uma atividade também recente. Até há pouco tempo, os recursos ambientais eram tratados de forma isolada no Brasil, razão pela qual os instrumentos e os mecanismos necessários à gestão do meio ambiente ainda não estavam desenvolvidos e aperfeiçoados em sua plenitude. Por outro lado, as estruturas de Governo que foram desenvolvidas ao longo do tempo para atender às demandas da sociedade, no que se refere à conservação e a preservação dos recursos naturais, estavam mais voltadas para o incentivo do desenvolvimento econômico, no qual a exploração desses recursos era apenas mais um elemento (FERREIRA, 1993).

As medidas de conservação e preservação do patrimônio natural, histórico e artístico mais significativas foram: a criação de parques nacionais e de florestas protegidas nas regiões Nordeste, Sul e Sudeste; o estabelecimento de normas de proteção dos animais; a promulgação dos códigos de floresta, de águas e de minas; a organização do patrimônio histórico e artístico; a disposição sobre a proteção de depósitos fossilíferos, e a criação, em 1948, da Fundação Brasileira para a Conservação da Natureza (FERREIRA, 1993).

Destaca-se a criação das seguintes unidades de conservação pelo governo federal: parques nacionais, reservas biológicas, reservas ecológicas, estações ecológicas, áreas de proteção ambiental e áreas de relevante interesse ecológico. Nos estados e municípios a preocupação centrou-se na proteção de mananciais e cinturões verdes em torno de zonas industriais (FERREIRA, 1993).

Atualmente a preocupação com o meio ambiente está levando a sociedade a refletir sobre o assunto, e a apresentar respostas com ações concretas e mobilizações de conscientização dos diversos segmentos. A degradação do meio ambiente está provocando alterações bruscas nos ecossistemas, comprometendo o equilíbrio biológico existente entre as espécies e o meio. A viabilidade da sustentabilidade na agropecuária só terá êxito quando a conscientização da preservação do meio ambiente for praticada, isto é, o homem aprender a respeitar a

natureza. A euforia das grandes safras cedeu lugar a uma série de preocupações relacionadas aos problemas socioeconômicos e ambientais provocados por esse padrão produtivo. A preocupação com o ambiente e com a qualidade de vida no planeta levou ao surgimento de um novo paradigma das sociedades modernas: a sustentabilidade (EHLERS, 1999).

A sustentabilidade está voltada para algumas características básicas, tais como: a conservação dos recursos naturais, como o solo, a água e a biodiversidade; a diversificação, a rotação de culturas e a integração da produção solo-planta-animal e meio ambiente; a valorização dos processos biológicos, a economia de insumos; o cuidado com a saúde dos agricultores e a produção de alimentos com elevada qualidade nutritiva e em quantidade suficientes para atender à demanda global (EHLERS, 1999).

De uma maneira geral, quando os agrotóxicos são aplicados na agricultura, se distribuem também no ambiente e conseqüentemente podem entrar em diversos organismos animais por diferentes vias de exposição (SPADOTTO, 1998).

Quando estas substâncias são dispersas no ambiente, as populações das áreas próximas podem ser expostas às mesmas, através da inalação de gases ou partículas de água ou comida, e absorção pela pele através do contato com água de chuva, mar, rio, de uso doméstico, etc. Através do conhecimento do comportamento do produto nos diversos compartimentos ambientais, pode-se determinar as eventuais vias de exposição ou rotas de ingresso no organismo. Os dados toxicológicos são informações obtidas através da experimentação em animais de laboratório ou através da coleta de dados da exposição humana derivada de casos acidentais. A avaliação do risco de ocorrência de danos a saúde consiste basicamente em fases que permitem o estudo comparativo entre os agentes de risco, diferentes populações e diferentes tempos de exposição. Após a identificação de um agente como causador de um determinado efeito, procede-se a análise da dose e resposta, determinando a relação entre a dose ou quantidade do agente e a resposta biológica usando dados de testes toxicológicos experimentais e epidemiológicos (SPADOTTO, 1998).

A avaliação da exposição (fase três) analisa a magnitude e a duração da exposição ao agente e as diferentes rotas de ingresso no organismo. Por último, a caracterização do risco (fase quatro) examina a associação entre uma dose e a probabilidade da ocorrência do efeito adverso através do uso de modelos matemáticos. Os modelos de estudos com animais têm sido amplamente utilizados e o risco de um efeito prejudicial para o ser humano é feito através da extrapolação inter-espécies, baseada em modelos farmacocinéticos e fisiológicos de comparação. O estudo da possibilidade de um determinado pesticida causar danos a organismos vivos envolve a avaliação e a integração dos dados de diversas categorias de observações. Assim utiliza-se diferentes testes experimentais na tentativa de obterem-se dados imparciais dos efeitos das substâncias em estudo, uma vez que a maior ou menor gravidade de ação no organismo dependerá de diversos fatores relacionados com o ambiente, o agente e o organismo (SPADOTTO, 1998).

Os protocolos de avaliação de agentes químicos levam em conta diferentes vias de exposição (oral, inalatória, cutânea) em diferentes tempos de exposição. Assim, há estudos de toxicidade aguda, de curto e médio prazos como também a longo prazo. Este último compreende ainda testes do potencial carcinogênico, embriofetotóxico e mutagênico do agente. Em relação ao protocolo de agentes biológicos além do enfoque da toxicidade de uma possível substância produzida pelo microrganismo ou algum componente da formulação, há também a avaliação de aspectos patogênicos tais como a, infectividade e persistência do agente microbiano. Este protocolo consiste em três fases. A primeira objetiva a avaliação da preparação do agente quanto a potenciais de riscos devidos a patogenicidade, infectividade e toxicidade agudas. A segunda fase é realizada quando a anterior indica a existência de infectividade ou toxicidade (testes agudos e subcrônicos). A terceira fase é feita quando há indícios de patogenicidade na fase um, sendo avaliados também os efeitos reprodutivos, orgânicos e de imunodeficiências (SPADOTTO, 1998).

Quando é observado um efeito prejudicial ao animal, a determinação de sua relevância para o homem é feita baseada nas condições de realização do teste. Ainda, segundo Martin (2004), a validade do modelo utilizado depende

primordialmente da sua sensibilidade, reprodutibilidade, do grau de interpretação do fenômeno biológico e da correta identificação e quantificação do efeito observado.

Por último considerando que a avaliação de risco toxicológico depende de uma comparação dos níveis de exposição com níveis que causem uma resposta biológica mensurável é, portanto, necessário se tomar conhecimento dos níveis de concentração cada vez mais aprimorados, (MARTIN, 2004).

A toxicidade dos agrotóxicos varia de acordo como o grupo químico em que se enquadram, sendo seu efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos apresentados pelo fenitration (organosfosforado) (MARH, 2004).

Os agrotóxicos são divididos em diferentes classes, dentre as quais pode-se citar: herbicidas, fungicidas, acaricidas, algicidas, larvicidas e inseticidas. Suas funções básicas na agricultura incluem a elevação da produção com aumento da produtividade, a melhoria da qualidade dos produtos e a redução do trabalho e dos gastos com energia. Sem dúvida esses objetivos foram alcançados nas últimas décadas (SILVA, 1999). No entanto, o uso indiscriminado e pouco criterioso de agrotóxico trouxe e continua trazendo problemas muito sérios para o ambiente e para a saúde humana. Dados estatísticos da Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF) mostram que o uso de agrotóxicos dobrou de volume na década de 90, sendo que os herbicidas representam cerca de 85% desse aumento (SILVA, 1999).

A venda total de agrotóxicos em 2004 atingiu US\$ 4,4 a 5 bilhões, 43,3% a mais em faturamento do que em 2003 de acordo como o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG). O consumo desses produtos difere nas várias regiões brasileiras, nas quais se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais. Pela elevada quantidade total de herbicidas usados, as culturas de soja, milho e cana-de-açúcar merecem atenção por ocuparem extensas áreas no Brasil (POHL, 2000).

1.2.1 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias químicas destinadas a matar, repelir, atrair, regular ou interromper o crescimento de pragas, que são organismos incluindo insetos, ervas, pássaros, mamíferos, peixes, e micróbios, que competem com os humanos pela obtenção de alimentos, destruindo as sementeiras e propagando enfermidades. Os agrotóxicos não são necessariamente venenos, porém quase sempre são tóxicos. Atuam através do tratamento de sementes com fungicidas e inseticidas, no controle de fungos patogênicos no solo, ou pela eliminação de ervas daninhas por herbicidas. São resultado do antigo desejo do homem de livrar-se das pragas que invadem seu modo de vida. Mas, no mundo moderno, já é conhecidos a outra face de algumas destas substâncias: são venenos perigosos para a saúde e o meio ambiente (UNISANTOS, 2006).

Os agrotóxicos são classificados como:

1. Orgânicos de síntese: carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados.
2. Inorgânicos: à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco.
3. Botânicos: à base de nicotina, piretrina, sabadina, rotenona.

1.2.1.1 Interação meio ambiente-agrotóxicos

Os agrotóxicos atingem o solo não só pela incorporação direta na superfície. Esses compostos podem, ainda, atingir o solo de forma indireta, pela pulverização das partes verdes dos vegetais e pela queda de frutos ou folhas que receberam aplicação de agrotóxicos. Uma vez no solo, podem ser transportados em grandes quantidades, pelas águas das chuvas, que levam a cobertura vegetal e parte do solo, atingindo, principalmente, águas superficiais como rios e lagos (TAJARA; NUNES, 2004). Os agrotóxicos podem também se infiltrar no solo, atingindo as águas subterrâneas e ser encontrados em poços utilizados para abastecimento de água para uso doméstico ou para dessedentação de animais

(TAJARA; NUNES, 2004). A importância relativa dessas duas formas de transporte depende, em grande parte, do tipo de solo e do relevo da região. Hoje existem evidências de que consideráveis quantidades de agrotóxicos atingem o mar. Segundo a Academia de Ciências dos Estados Unidos, cerca de 25% da produção mundial de organoclorados chega a este ecossistema. Sabe-se que a principal rota de entrada dos organoclorados no oceano, como o DDT e Aldrin, é a atmosfera. Estimativas têm indicado que a poeira transportada pelos ventos apresenta até $150 \text{ mg DDT g}^{-1}$, enquanto as demais fontes possíveis de contaminação do oceano, no total, contribuem com apenas 1 mg DDT g^{-1} . Existem porém, evidências de que quantidades maiores estejam entrando na cadeia alimentar dos oceanos (TAJARA; NUNES, 2004).

1.3. Grupos de Pesticidas

A história da humanidade é marcada por uma quantidade inacreditável de prejuízos causados por pragas agrícolas. Relatos bíblicos descrevem grandes períodos de escassez causados por invasões de gafanhotos. Em tempos mais recentes, na Irlanda, por volta de 1845, milhares de pessoas morreram de fome em consequência da requeima-da-batata, doença que dizimou os batatais daquela região. (FLORES et al., 2004). Em Bengala, na Índia, a fome foi causa da morte de inúmeras pessoas devido à doença causada por fungo, que matou mais de 50% das lavouras de arroz (FLORES et al., 2004). Em 1870, no Ceilão, hoje Sri Lanka, a cultura de café foi devastada pela ferrugem e teve que ser substituída pela de chá (FLORES et al., 2004). O Brasil presenciou a devastação da cultura de cacau pela vassoura-de-bruxa na região de Itabuna e Ilhéus, na Bahia, a qual, além de consequências econômicas, ocasionou sérios problemas sociais como o êxodo rural e o desemprego, e ecológicos, como a destruição de partes da Mata Atlântica (FLORES et al., 2004).

O comércio mundial de agrotóxicos cresce a cada ano. Embora muitas mudanças e inovações surjam conforme as necessidades do mercado, entre elas o advento das culturas transgênicas, resistentes a algumas pragas, o uso de herbicidas é destacado, visto que a maioria destas inovações não impede o florescimento de ervas daninhas no campo (FLORES et al., 2004).

Existem vários produtos químicos que são utilizados no controle de pragas. Mais de 300 princípios ativos distribuídos em mais de 2000 formulações são empregados nas mais variadas culturas, finalidades e modalidades de uso. No entanto, a desmedida aplicação de agrotóxicos tem originado conseqüências negativas, como o desaparecimento de algumas espécies de insetos úteis e, conseqüentemente, aparição de novas pragas. Além disso, muitas espécies de insetos tornaram-se resistentes a certos inseticidas, o que levou à busca de novos produtos de maior seletividade. Dos compostos usados em grande escala, encontram-se, inicialmente, os organoclorados, depois os organofosforados, carbamatos, piretróides e toda uma série de derivados de triazinas, dentre outros (FLORES et al., 2004).

1.3.1. Classificação e grupo dos agrotóxicos

Há muitas formas de classificar os agrotóxicos, entre elas: finalidade, modo de ação, persistência, deslocamento, duração do efeito do tratamento, toxicidade, origem, grupo químico (CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS, 2006).

1.3.1.1. Quanto à finalidade

Segundo (LARA; BATISTA, 1992), os agrotóxicos destacam-se:

- a) ACARICIDA: de combate aos ácaros (incluem os carrapaticidas);
- b) ESCORPIONICIDAS: de combate aos escorpiões;
- c) INSETICIDA: de combate aos insetos;
- d) MOLUSCICIDA: de combate aos moluscos;
- e) NEMATICIDA: de combate aos nematóides;
- f) RODENTICIDA: de combate aos roedores;
- g) VAMPIRICIDA: de combate aos morcegos.

Os inseticidas também são subdivididos quanto à idade do agente em:

- a) ADULTICIDA: de combate aos insetos adultos;
- b) LARVICIDA: de combate às larvas dos insetos;
- c) OVICIDA: atuam nos ovos dos insetos.

1.3.1.2 Quanto ao modo de ação

- a) CONTATO: resultante da absorção pelo tegumento do organismo alvo em borrifações residuais ou espaciais;
- b) INGESTÃO: o praguicida age e penetra no organismo alvo através da via oral;
- c) FUMIGANTE: alcança o organismo alvo na forma de vapor, através de suas vias respiratórias.

Convém salientar que alguns praguicidas possuem múltiplos mecanismos de ação (CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS, 2006).

1.3.1.3 Quanto à persistência

Segundo Gallo et. al (2002), os agrotóxicos, quanto à persistência, são classificados segundo a meia vida, é o tempo necessário, após aplicado, para que tenha sua eficácia reduzida à metade. Consideram-se persistências:

- CURTA: até 90 dias;
- MÉDIA: de 91 a 180 dias;
- LONGA: maior que 180 dias.

1.3.1.4 Quanto ao deslocamento

O deslocamento do praguicida no ambiente durante sua meia vida pode ser:

- PEQUENO: até 20 cm;
- MÉDIO: de 21 a 60 cm;
- GRANDE: maior que 60 cm (CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS, 2006).

1.3.1.5. Quanto à duração do efeito de tratamento

a) EFEITO RESIDUAL: o ingrediente ativo aplicado num determinado local permanece em dosagens letais para um organismo alvo por um tempo prolongado (algumas semanas ou meses);

b) EFEITO INSTANTÂNEO (*knockdown*): logo que aplicado, o efeito é imediato sobre o organismo que se quer combater (CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS, 2006).

1.3.1.6. Quanto à toxicidade

Com o objetivo de distinguir seu grau de toxicidade, os praguicidas são classificados em quatro classes toxicológicas. A classificação toxicológica é baseada na identificação do componente de risco referente a uma substância química e diferencia a toxicidade dos praguicidas, com base no ingrediente ativo e sua formulação. As toxicidades aguda oral, dérmica (DL50) e inalatória (CL50) para ratos em relação aos praguicidas foram o princípio fundamental da classificação sendo que valores de DL50 dérmica tiveram uma forma de classificação mais rígida do que os valores da DL50 oral. (LARA; BATISTA, 1992).

1.3.1.7 Quanto à natureza química

Quimicamente, os praguicidas são classificados como compostos inorgânicos ou orgânicos.

- INORGÂNICOS: Embora conhecidos pelos povos gregos, romanos e chineses muitos séculos antes da nossa era (arsênico e enxofre), o uso moderno dos inseticidas data de 1867, quando um produto chamado verde-Paris foi preparado comercialmente e usado contra um grande número de pragas. Após essa data, outros produtos inorgânicos apareceram, como aqueles à base de bário, boro, flúor, antimônio, tálio, chumbo, cádmio, mercúrio, além da calda sulfocálcica e os óleos minerais. Como desvantagens, destacam-se sua acumulação nos tecidos orgânicos, estabilidade e longa persistência no ambiente por serem à base de metais. Possuem alta toxicidade e não têm antídotos. Sua importância reduziu-se

bastante com o aparecimento dos praguicidas orgânicos; hoje não totalizam 10% dos produtos em uso. (LARA; BATISTA,1992)

- **ORGÂNICOS:** Os praguicidas orgânicos (denominados assim devido à presença do átomo de carbono na fórmula) constituem o grupo de maior importância. São divididos em SINTÉTICOS (compostos produzidos pelo homem) e NATURAIS. A utilização pelo homem de compostos orgânicos naturais é remota. Os de origem vegetal constituem a maioria deste grupo, sendo os mais conhecidos os piretros, utilizados muito na antiguidade, obtidos a partir de macerado de flores de *Chrysanthemum*, com ação nervosa paralisante reversível. Além dos compostos de origem vegetal, podem-se citar os de origem animal e os derivados do petróleo. A descoberta dos compostos orgânicos sintéticos possibilitou a geração de imensa gama de produtos orgânicos, classificados como: organoclorados, clorofosforados, organofosforados, carbamatos, piretróides, dinitro compostos, cloronitrofenol etc (LARA; BATISTA,1992).

1.3.2. Características dos Organoclorados

Os Organoclorados constituem o grupo pioneiro dos praguicidas sintéticos. De largo uso agrícola e domiciliar, os organoclorados desempenharam papel marcante no combate a organismos nocivos ao homem, com repercussões sociais e econômicas importantes. Foram desenvolvidos durante a II Guerra Mundial, para proteção contra malária, tifo exantemático e outras enfermidades transmitidas por insetos, bem como para o controle de enorme quantidade de espécies prejudiciais à lavoura, sendo considerada na época uma panacéia. Com o advento de legislações restritivas em muitos países, por sua persistência ambiental, tendência a acúmulo no organismo e o aumento da resistência dos insetos, diminuiu-se a sua utilização. No Brasil, o uso dos organoclorados é proibido para o uso agrícola, sendo somente autorizado para órgãos públicos responsáveis pelas Campanhas de Saúde (Portaria n.º 329 de 2/9/85) do Ministério da Agricultura), embora atualmente esteja também em desuso por estes últimos (Lara e Batista,1992). Os organoclorados correspondem a hidrocarbonetos clorados, ainda que, além do cloro, alguns deles possuam oxigênio. São derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou do ciclodieno (CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS, 2006).

1.3.2.1. Persistência / degradação

Atualmente são muito criticados, dada a sua longa persistência no ambiente (até 30 anos no solo) e a acumulação nas cadeias alimentares. Devido à notável resistência ao ataque de microrganismos e à alta estabilidade de grande parte dos organoclorados à ação da luz solar e temperatura ambiente, não são degradados facilmente, o que leva à contaminação do meio, quebrando o equilíbrio biológico (FLORES et al., 2004).

1.3.2.2. Categoria de inseticidas

Os organoclorados incluem o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), o lindano e os ciclodienos (p. ex., dieldrin, endrin, clordano e heptacloro) (3). Estes inseticidas são, geralmente, muito lipofílicos e não são facilmente transformados em metabólitos mais hidrofílicos e excretados. Desta forma, eles estão aptos à partição nos tecidos graxos e à bioacumulação. De fato, o DDT pode permanecer no corpo por anos. Geralmente, os inseticidas organoclorados atuam estimulando um aumento excessivo na excitabilidade (isto é, sensibilidade à despolarização) dos neurônios. Isto causa uma rápida e repetitiva queima de neurônios, manifestada por tremores, hiperexcitabilidade, convulsões e eventual paralisia. Esta forma de neurotoxicidade é chamada de excitotoxicidade (FLORES et al, 2004).

1.3.2.3. Modo de ação

Atuam por ingestão e contato, bloqueando a transmissão dos impulsos nervosos (CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS, 2006).

1.3.2.4. Resíduos no ambiente e nos organismos vivos

Alguns inseticidas organoclorados foram utilizados indiscriminadamente na década de 60 em razão da elevada eficiência destes no controle de pragas. Esses inseticidas são bastante persistentes, de forma que, mesmo tendo sido seu uso proibido pela legislação brasileira há vários anos, em diferentes localidades,

ainda hoje se constata níveis elevados de contaminação (CHAGAS et al,1999).

Gelmini (1991); Waliszewski et al., (1997); Ejobi et al., (1996) afirmam que o uso de organoclorados está proibido desde 1985. No entanto, em diversos países como Brasil, México e Uganda, o emprego desses compostos ainda é permitido em campanhas de saúde pública, quando aplicados por órgãos competentes, ou quando empregados no processo de industrialização da madeira.

Segundo Charlier e Plomteux (1999) devido ao seu uso desordenado tornaram-se contaminantes do meio ambiente e dos alimentos. Por sofrerem bioacumulação, esses compostos podem ser encontrados em tecidos animais em concentrações superiores às constatadas no meio ambiente.

O problema da contaminação ambiental por organoclorados desperta maior interesse devido à presença de seus resíduos no meio ambiente e em tecidos humanos (MUKHERJEE; GOPAL, 1993). Os organoclorados são altamente lipossolúveis, vindo a se acumular no tecido adiposo. A propriedade lipofílica é usada como um dos indicadores da exposição humana a esses compostos. No meio ambiente, os organoclorados são translocados e biomagnificados ao longo da cadeia alimentar com possíveis efeitos deletérios sobre os organismos que ocupam os níveis tróficos mais elevados (EJOBI et al., 1996).

Mídio & Martins (2000); Pozo (1979) asseguram que dentre os efeitos deletérios pode-se citar a neurotoxicidade para o homem e demais vertebrados carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade, assim como irritação e lesão ocular e cutânea são outros efeitos tóxicos atribuídos aos agrotóxicos organoclorados. De acordo com alguns trabalhos de Periquet, (1990); Pohl & Tylanda, (2000), a indução enzimática hepática origina grupos funcionais bastante eletrofílicos. Tal característica, comum nos compostos mutagênicos, levou autores como Safi et al. (1993) a relacionar a estrutura dos agrotóxicos com a citotoxicidade e danos causados ao ácido desoxirribonucléico (DNA). Os organoclorados são absorvidos pelas vias respiratória, dérmica e digestiva. A absorção pelos alimentos ocorre lentamente no intestino, sendo influenciada por fatores como constituintes graxos da dieta, quantidade de alimento ingerido, estado nutricional e febre (HECK,

COSTABEBER & EMANUELLI, 2001).

1.4. Principais Grupos de Pesticidas

As triazinas são um grupo composto por (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), é usada como um herbicida nas culturas de algodão, milho, soja, feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e no preparo de áreas para o plantio. Suas principais características como herbicida são alto potencial de lixiviação, lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor e moderada solubilidade em água (30 mg L⁻¹). A toxicidade de atrazina é bastante alta para os seres vivos (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2004).

Quanto ao grau de toxicidade destes produtos, eles são subdividido em 04 classes toxicológicas (FELICONIO, 2006):

- Classe I (Rótulo Vermelho): Neste grupo estão as substâncias ou compostos químicos considerados "altamente tóxicos" para o ser humano. Exemplo: grupo dos clorados (DDT, BHC, etc)
- Classe II (Rótulo Amarelo): Este grupo é considerado "medianamente tóxico" para o ser humano. Exemplo: grupo dos carbamatos.
- Classe III (Rótulo Azul): Os produtos desta classe são classificados em "pouco tóxico" para o ser humano. Exemplo: grupo dos organofosforados.
- Classe IV (Rótulo Verde): Esta classe é considerada "praticamente não-tóxico" para o ser humano. Neste grupo estão os piretróides de origem vegetal.

▪

1.4.1 Organoclorados Estudados Neste Trabalho

1.4.1.1 Hexaclorobenzeno (HCB)

O hexaclorobenzeno (HCB), C₆Cl₆, é um composto estável, relativamente fácil de preparar a partir de cloro e benzeno. Foi utilizado durante várias décadas após a Segunda Guerra Mundial como fungicida seletivo de uso agrícola nas colheitas de cereais. Sendo extremamente persistente, emitido como subproduto

pela indústria química e por processos de combustão, permanece como um agente causador de contaminação ambiental amplamente difundido. É um agente problemático, pois pode causar câncer de fígado em roedores de laboratório e, provavelmente, em seres humanos, TOMLIN (1994) e SUWALSKY (1999). Apesar de o HCB ser muito solúvel em solventes orgânicos, como hidrocarbonetos líquidos, ele é quase insolúvel em água, dissolvendo-se apenas 0,006 mg em 1,0 L de água TOMLIN (1994), HARTLEY (1987). A agência de proteção ambiental norte-americana (U.S. EPA) inclui o HCB na lista de limite máximo permitido de contaminação é de 0,001 mg L⁻¹, mesmo índice permitido no Brasil para compostos para quais são estabelecidos os padrões de potabilidade da água, TOMLIN C. (1994), HARTLEY (1987).

A exposição humana habitual ao HCB não é tão grande para representar um risco significativo à saúde, muito embora tenha sido estimado que 99% dos cidadãos norte americanos apresentem níveis detectáveis do composto em sua gordura corpórea. (BAIRD C., 2002; TOMLIN C., 1994; SUWALSKY et al 1999).

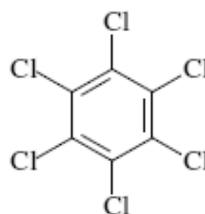


Figura 1. Estrutura química do hexaclorobenzeno (HCB).

1.4.1.2 Atrazina

A atrazina é um herbicida triazínico, empregado largamente na agricultura para o controle de ervas daninhas. "Estima-se que a cultura canavieira no Brasil vem consumindo acima de 20 mil toneladas desse tipo de substância por ano". O dado é preocupante na medida em que a atrazina, graças ao seu alto potencial de escoamento e elevada persistência nos solos, é um potencial contaminador da água (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2004).

O herbicida mais estudado e utilizado nas lavouras é a atrazina, porém

não é facilmente biodegradada. Alguns microrganismos têm demonstrado habilidade de biodegradar parcial ou totalmente a molécula levando a formação de NH_3 e CO_2 (FELICONIO, 2006).

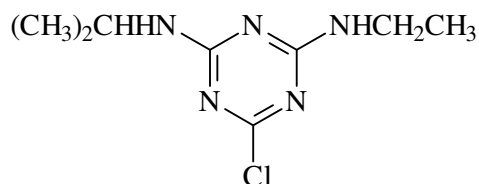


Figura 2. Estrutura química da molécula da Atrazina.

1.4.1.3 Metoxicloro

Nome técnico ou comum: metoxicloro, metoxi-DDT, DMDT e marlate. Nome químico: 2,2-bis (p-metoxifenil) 1,1,1-tricloroetano. Sólido em forma de escamas cinzas, praticamente insolúvel em água, pouco solúvel nos álcoois e bastante solúvel na maioria dos solvente orgânicos. Baixa toxicidade, pequena meia-vida biológica, sendo por isso um substituto natural do DDT, especialmente no controle de insetos de frutas e de vegetais comestíveis. É também utilizado em forragens.

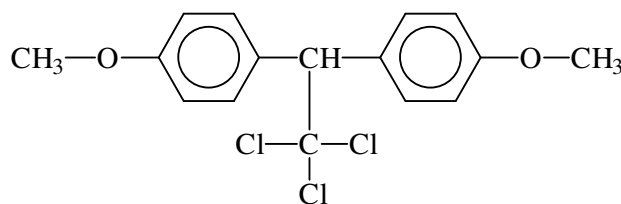


Figura 3. Estrutura química do Metoxicloro.

1.4.1.4 Heptacloro

Nome técnico ou comum: heptacloro, heptagran, ceresol, dinox, arbinex 30TN, basaklor, heptaclorane, heptasol, heptox, rhodiachlor, velsicol 104 etc. Tem aspecto de cera, fundindo-se entre 46 e 74 graus. Puro é um sólido cristalino, com ponto de fusão de 95 graus. Praticamente insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. Usado quase exclusivamente como formicida. Em alguns países é usado unicamente no controle de térmitas no tratamento da madeira. Altamente persistente

no meio, sendo oxidado a epóxido ou epoxiheptacloro. Isolado do clordane técnico em 1946 (FELICONIO,2002).

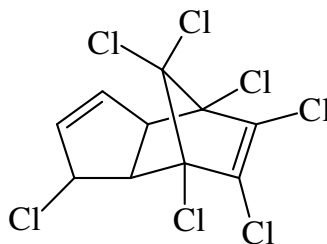


Figura 4. Estrutura química do Heptacloro.

1.4.1.5 Heptacloro Epóxido

De acordo com EXTOWNET (1996) e (FAO, 2000), o Heptacloro e seu Epóxido (mostrado na Figura 4), no solo, são altamente persistentes com meia vida a campo de 250 dias, não sendo extremamente moveis. São estáveis a presença de luz, ar, e aquecimento moderado (ate 160 oC). A taxa media de degradacao varia de 5.25 a 79.5% por ano dependendo do tipo de solo. Quando não incorporado ao solo a volatilização e a maior rota de perda em áreas úmidas. Este composto já foi detectado até 16 anos apos o uso, motivo pelo qual e considerado um risco para as águas subterrâneas (EXTOWNET,1996 e FAO, 2000). São praticamente insolúveis na água. Neste ambiente sofrem hidrolise a compostos que são processados por microrganismos, para Heptacloro epoxido, preferencialmente em condições anaeróbias. Apos a hidrolise, as rotas significativas de desaparecimento no ambiente podem ser: volatilização, adsorção aos sedimentos e fotodegradação. Estes compostos possuem alta tendência de bioacumulação (EXTOWNET, 1996; FAO, 2000).

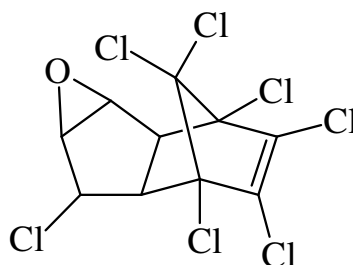


Figura 5 – Estrutura química do heptacloro epóxido.

1.4.1.6 γ -clordane e α -clordane

Nome técnico ou comum: clordano, octacloro, chloridan, chlortox, toxichlor, aspon, belt, topichlor, topiclor, sythane, termex, synclor etc. Líquido escuro de aspecto xaroposo. Mistura complexa de compostos clorados. Utilizado como inseticida em culturas de arroz, e sementes oleaginosas, cana-de-açúcar e em frutíferas. Em solução oleosa é usado quase que exclusivamente no controle de térmitas (FELICONIO, 2002). A estrutura do γ clordane é a mesma do α clordane diferindo apenas na posição do átomo de cloro ligado ao carbono da dupla ligação (TOWLIN,C.D.S.,2003)

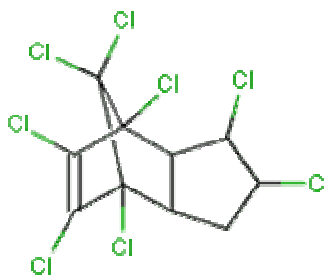


Figura 6. Estrutura química do Clordane.

1.4.1.7 Endrin

Nome técnico ou comum: endrin, endrex, hexadrin etc. É um estereoisomero do dieldrin. O composto puro é um sólido cristalino, branco, que funde a mais de 200 graus, com decomposição. Produto de cor pardacenta. Praticamente insolúvel em água, moderadamente solúvel em acetona, benzeno e xileno. É indicado como inseticida nas culturas de algodão e cereais, e no combate ao gafanhoto e ratos silvestres em pomares. Todavia, o seu uso está proibido em

diversos países, inclusive no Brasil (FELICONIO,2002).

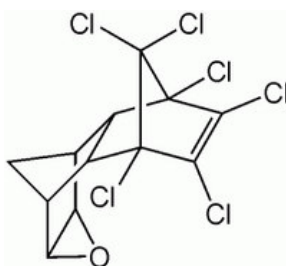


Figura7. Estrutura química do Endrin.

1.5 Ação Residual no Ambiente e nos Organismos Vivos

Quando os agrotóxicos são aplicados nos agroecossistemas, eles sofrem uma série de reações e redistribuem-se nos diversos componentes deste ambiente, contaminando-os. Por exemplo, considerando-se os herbicidas aplicados nos solos, o destino destes podem ser direcionados em três tipos. Os processos físicos: volatilização, lixiviação pela chuva e erosão com o solo por vento e água. Processos químicos: fotodecomposição, adsorção, reações químicas com os constituintes do solo e retirada pelas plantas e microrganismos, e processos microbiológicos, representados pela decomposição microbiana (MACHADO NETO, J.G. 1991).

Com o uso intensivo dos agrotóxicos pode-se afirmar, que estes compostos estão presentes em todos os tipos de ambientes e ecossistemas do mundo. Os níveis podem ser muito baixos para se detectar por métodos analíticos atualmente existentes e podem até mesmo não ter qualquer significado imediato em muitas áreas, particularmente onde a chamada civilização não tenha ainda alcançado (FELICONIO, 2004).

O modo de ação destas substâncias sobre os insetos ocorre da seguinte maneira: ao entrar em contato com a pele ou casca do animal, atinge suas terminações nervosas, causando sua paralisia quase instantânea, seguida de morte, por isto dizemos que o inseticida tem ação de contato (FELICONIO, 2006).

Quanto aos agrotóxicos organo-sintéticos, estes possuem diversos modos de ação. Que podem ser classificadas do seguinte modo (FELICONIO, 2006):

- Ação de Contato: quando a substância quimicamente ativa do agrotóxico (chamado princípio ativo) é absorvida pela pele (tegumento) do inseto.
- Ação de Ingestão: quando o agrotóxico penetra no organismo por via oral.
- Ação de Profundidade: Caracteriza o modo de atuação de um inseticida que tem ação translaminar, ou seja, que aplicado na face de uma folha, exerce sua toxidez contra insetos alojados inclusive na outra face da folha. Esta ação também pode ser observada nos frutos, quando o pesticida atinge o interior dos mesmos por translocação (transporte pela seiva da planta parasitada), destruindo as larvas do inseto, como ocorre com as moscas-da-fruta.
- Ação Fumigante: Caracteriza o modo de ação de um pesticida que age penetrando no inseto na forma de vapor através de suas vias respiratórias.

Os processos de transformação e degradação dos agrotóxicos no solo dependem tanto das características do próprio solo como das características físico-químicas das substâncias. Moléculas de alto peso molecular, contendo halogênios e/ou anéis aromáticos condensados, como é o caso dos agrotóxicos organoclorados, são mais persistentes. Os solos argilosos, por exemplo, com alto teor de matéria orgânica, tendem a reter resíduos por maior tempo, facilitando, assim, a persistência dos agrotóxicos (FLORES, 2004).

1.5.1 Contaminações

O problema da contaminação por organoclorados tem se agravado e adquirido proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação do uso quanto pela sua extensão geográfica. Outrora, as zonas contaminadas eram muito reduzidas. Atualmente tendem a cobrir o planeta inteiro, tem sido encontrado DDT até na neve do Alasca (FLORES, 2004).

Como os compostos organoclorados são muito lipossolúveis, eles

percorrem rapidamente a cadeia alimentar, com resultados desastrosos para espécies, incluindo o homem, que ocupam o topo desta cadeia (FLORES, 2004).

Análises de amostras de leite materno têm fornecido dados alarmantes em várias partes do mundo. Pesquisadores analisaram 60 amostras de leite materno em mulheres egípcias. Os resultados indicaram a presença de DDE e Lindano em praticamente todas as amostras. Outros organoclorados, como DDT, Endrin e Endossulfan, também foram encontrados em níveis elevados em algumas amostras. A presença destes agrotóxicos foi atribuída à intensa atividade agrícola na região (FLORES, 2004).

O câncer gastrointestinal é o terceiro tipo de câncer mais comum nas regiões de Uttar Pradesh e Bihar na Índia. A principal fonte de água destas regiões é o Rio Ganges, o qual é altamente poluído com agrotóxicos agrícolas (FLORES 2004). Num trabalho realizado com 60 indivíduos doentes destas regiões, descobriu-se que os mesmos apresentavam altas concentrações biliares dos organoclorados BHC, DDT, Aldrin e Endossulfan. Foi sugerido que estas substâncias possam estar implicadas na ocorrência deste tipo de câncer nestes locais (FLORES, 2004).

A presença e a persistência de agrotóxicos no ar depende da natureza química e física dos tóxicos, do método de aplicação e das condições atmosféricas. Alguns herbicidas com alta pressão de vapor volatilizam-se facilmente, mesmo durante as aplicações. Foi atestada a contaminação do ar através da volatilização de organoclorados e organofosforados. Seus resíduos permanecem na superfície da terra e com a chuva ou irrigação intensifica-se a vaporização, fazendo com que as partículas tóxicas elevem-se à atmosfera onde ficam suspensas (GASPARIN, 2005).

Os ventos podem levar para a atmosfera grande quantidade de partículas tóxicas, conduzindo-as por longas distâncias, para depois lançá-las novamente no solo. Aplicações aéreas, efetuadas sem os cuidados necessários, acarretam a perda de 10 a 70% dos produtos aplicados, poluindo gravemente o ar e afetando as populações das cidades próximas às culturas tratadas. Além destes aspectos há ainda a luz ultravioleta que promove a fotodegradação de muitos inseticidas na atmosfera (GASPARIN, 2005).

No Brasil, o problema não é diferente. Recentemente, foram encontrados resíduos de agrotóxicos organoclorados em amostras de sangue de várias pessoas que vivem e trabalham na área urbana do Rio de Janeiro. Na Cidade dos Meninos, município de Duque de Caxias, RJ, uma antiga fábrica de inseticidas do Ministério da Saúde, desativada na década de 50, abandonou ao ar livre quantidade elevada de inseticida, que tinha como principal constituinte o BHC. O poluente atingiu o solo e a vegetação. Foram encontrados traços de veneno até na água de coco do local, e escavações comprovaram que o lençol freático também está contaminado. Estudantes do Curso de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), que não tinham exposição direta a inseticidas organoclorados, tiveram seu sangue analisado, constatando-se a presença de DDE e BHC (FLORES, 2004).

Nos últimos anos, uma série de órgãos internacionais têm se manifestado a respeito da contaminação com organoclorados. Durante uma reunião da United Nations Environment Program (UNEP), ocorrida em maio de 2001, em Estocolmo na Suécia, representantes de 90 países, incluindo o Brasil, assinaram a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, que visa proibir a produção e o uso de 12 substâncias orgânicas tóxicas. Os 12 poluentes, conhecidos também como "dúzia suja" são: Aldrin, Clordano, Mirex, Diedrin, DDT, Dioxinas, Furanos, Endrin, Heptacloro, Heptacloro Epóxido, BHC e Toxafeno (FLORES, 2004).

1.6. Normas e Legislação

Como o homem passou a sentir os efeitos danosos advindos da utilização abusiva e errônea dos defensivos agrícolas, instaurou-se a necessidade de proteger juridicamente tais produtos (GASPARIN, 2005).

A Constituição Federal de 1988 regulamenta a política agrícola pela ordem econômica (art. 170), prevendo o respeito ao princípio da defesa do meio ambiente.

Os agrotóxicos podem ser utilizados legalmente, no entanto deve-se ter

um controle do uso, para que possa assegurar o direito que todos têm ao meio ambiente ecologicamente equilibrado e a sadia qualidade de vida (art. 225, caput) (GASPARIN, 2005).

Por esses motivos o governo está constantemente buscando criar leis que minimizem os problemas causados pelo uso constante dessas substâncias tais como:

A Lei Federal 7.802 de julho de 1989, além de conceituar os agrotóxicos, dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, a qual foi alterada pela Lei 9.974 de 06 de junho de 2000, e posteriormente regulamentada pelo Decreto 4.074, de 04 de janeiro de 2002.

O Decreto 4.074/02, nos seus artigos 2º, 3º e 4º, tratam da competência administrativa conjunta dos Ministérios da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Saúde e Meio Ambiente e do que cabe a cada um desses ministérios em particular em relação aos agrotóxicos (arts. 5º, 6º e 7º). O Decreto também institui o Comitê Técnico de Assessoramento para Agrotóxicos (art. 95), o qual tem, dentre outras competências, “assessorar os Ministérios responsáveis na concessão do registro para uso emergencial de agrotóxicos e afins e no estabelecimento de diretrizes e medidas que possam reduzir os efeitos danosos desses produtos sobre a saúde humana e o meio ambiente” (GASPARINI, 2005).

CAPÍTULO II – CITRUS

2.1 A Laranja no Brasil e no Mundo

Os citrus são as frutas mais cultivadas em todo o mundo. Entre as variedades cítricas, a laranja é a principal representante do grupo. A cadeia de citrus contempla as frutas *in natura*, a produção de sucos (concentrados, reconstituídos, pasteurizados e frescos) e de óleos essenciais e "*pellets*" de polpa seca – os dois últimos voltados ao uso industrial MIDIC (Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior, 2003).

O Brasil está entre os quatro principais países produtores, onde 2% da área cultivada são cobertas por laranjais, que se espalham por mais de 27 mil estabelecimentos rurais (MDIC, 2003).

A laranja é a fruta que mais se destaca no cenário brasileiro, detendo 30 % da produção mundial, de acordo com dados da safra de 1998/1999 MPA (Ministério da Agricultura e Abastecimento, 2003)

No Brasil, a produção obtida na safra de 2002 alcançou aproximadamente 18,5 milhões de toneladas de acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e da Food and Agricultural Organization (FAO). Os maiores produtores de laranja do país são os Estados de São Paulo, Bahia e Sergipe sendo as principais variedades cultivadas: a Pêra, a Natal, a Hamlin e a Lima.

A laranja produzida no país é destinada principalmente à indústria de sucos e, cerca de 10% da produção de laranja vai para a venda *in natura*. Com a produção do suco de laranja industrializado o Brasil torna-se um grande exportador, cerca de 70% do total, e a União Européia a principal importadora. Para o mercado americano, seguem outros 20% – participação que veio caindo ao longo da década passada por causa da concorrência dos mexicanos. Todo produto agrícola exportado é submetido a normas de controle que prevêem, entre outras coisas, a realização de análise de resíduos de agrotóxicos. Um dos grandes problemas que atingem a produção de laranjas é o descuido com a fitossanidade segundo a Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos (ABECITRUS), este fato leva a necessidade do controle da qualidade das laranjas no que diz respeito a agrotóxicos já que compromete a qualidade do fruto inviabilizando seu consumo e comercialização, além de trazer prejuízos econômicos para o produtor. (ABECITRUS 2001),

2.2 Importância e Desempenho

Dada à importância da citricultura na economia brasileira podemos observar através de um detalhamento dos valores carreados pelas exportações de laranja e derivados no quinquênio 1996 – 2000, esses valores da movimentação da cadeia citrícola, evidenciam efeitos alocativos e distributivos, com seus impactos econômicos e financeiros (NEVES,2000).

Para a consecução do estudo, o desenvolvimento metodológico, se apóia em estatísticas sobre exportações obtidas em relatórios, publicações e sites da Secretaria do Comércio Exterior (Secex/MDIC), Companhia Nacional de Abastecimento (Conab/MARA) e de Empresas Exportadoras de Cítricos bem como de uma revisão bibliográfica de trabalhos que enfocam a cadeia citrícola em sua administração, estratégia via oportunidades e ameaças, e pontos fortes e fracos (NEVES,1999; NEVES & NEVES, 1999;NEVES, NEVES & VAK,2000; NEVES, 2000a, 2000b). O estudo observou alguns aspectos: como nas exportações brasileiras de cítricos e derivados, as causas e efeitos das variações no volume e nas divisas carreadas para o quinquênio 1996-2000, também apresenta os efeitos alocativos e distributivos da movimentação econômico-financeira da cadeia

produtiva ao longo 1999.

2.2.1 Cítricos e derivados: exportações brasileiras (1996-2000)

Nas exportações da citricultura brasileira, a laranja como fruta fresca de mesa tem pouca importância, não ultrapassando as 100 mil toneladas. O valor das exportações está ao redor dos US\$ 20 milhões (NEVES 2000).

Como a partir dos anos 60, a citricultura brasileira, particularmente a paulista, voltou-se para a produção de matéria-prima para a indústria de processamento de suco, não houve uma preocupação com a produção comercial de frutas *in natura* (de mesa) adequada às rígidas exigências do mercado externo (NEVES, 1999).

Ademais, a citricultura brasileira de frutas de mesa sofre barreiras não-tarifárias, principalmente as técnicas e as fitossanitárias, em importantes mercados importadores como os Estados Unidos, onde as laranjas *in naturas* são impedidas de entrar em território americano por estarem fora das especificações estabelecidas pelo Departamento de Agricultura (USDA), e na União Européia, pois o Brasil não é considerado área livre da “pinta preta” e do cancro cítrico. Mesmo com estas restrições existem empresas que conseguem colocar produtos na União Européia, seguindo, porém, rigorosamente, as exigências impostas pelas empresas importadoras, apoiadas nas normas e legislações impostas pela Comunidade Européia. Não se tem um padrão constante, operando principalmente na contra estação e em períodos de insuficiência de oferta dos principais países produtores de cítricos da Europa (NEVES, 2000a).

Os valores das exportações mostram a baixa participação relativa da laranja fresca de mesa, que representou 1,3% em 1995, 2,0% em 1997, 1,1% em 1998, 1,6% em 1999 e 1,4% em 2000 em termos das divisas carregadas com exportação de laranjas frescas (NEVES, 2000a).

O forte das exportações da citricultura se dá no suco concentrado, que representa mais de 85% do total de divisas (87,9% em 1996, 86,2% em 1997, 96,1%

em 1998, 92,7% em 1999 e 93,6% em 2000). O maior valor obtido com as exportações de suco concentrado foi em 1996 (US\$ 1,397 bilhão) devido ao elevado preço médio alcançado (US\$ 1.175/t) não representando, porém, o maior volume exportado (1,189 milhão de toneladas) verificado em 2000 (1,277 milhão) no qual o baixo preço médio alcançado (US\$ 809/t) levou a um valor menor no total (US\$ 1,033 bilhão) em relação aos demais anos (NEVES, 2000b).

Ainda, segundo (NEVES, NEVES & VAL, 2000) registra-se que na cesta de exportações citrícolas, encontra-se o óleo essencial, que apresenta reduzida importância em termos de volume físico, se comparado aos volumes de suco concentrado e farelo de polpa, porém colabora nas divisas carreadas, devido à alta agregação de valor em termos de preço médio, superando, por valor unitário, o suco concentrado nos anos de 1996 a 2000. Estas informações revelam a importância da cadeia agroindustrial no Brasil e a valorização da fruticultura nacional, pois se enquadra entre os principais produtos de exportação, trazendo divisas que, no quinquênio analisado (1996 a 2000), variam entre US\$ 1,1 bilhão (2000) e US\$ 1,6 bilhão (1996) aproximadamente (NEVES, 2000).

2.2.2 Movimentação da cadeia produtiva da citricultura no ano de 1999

O único estudo conhecido foi desenvolvido por Neves et al. (2000), que estimou a movimentação econômica financeira citrícola durante 1999.

Para Neves et al. (2000) a movimentação total da cadeia citrícola, no ano de 1999, foi estimada em US\$ 3,891 bilhões, equivalendo, aproximadamente, a R\$ 7 bilhões (1 US\$=1,80). Esta estimativa mostra a importância da citricultura brasileira, pois esta movimentação de recursos econômico-financeiros traz em seu bojo efeitos alocativos e distributivos, considerando a geração de emprego, a formação de capital e renda, a agregação de valor original, a ativação do setor terciário (serviços, transporte, comércio, etc.) e a interiorização do desenvolvimento, principalmente no Estado de São Paulo, onde a citricultura apresenta significativa expressão na economia e balança comercial paulista (NEVES, 2000a).

A análise do desempenho exportador da cadeia citrícola brasileira revela sua importância na economia do país, principalmente no agronegócio, e, também, na balança comercial, no intercâmbio importações, e exportações do Brasil (NEVES et al, 2000a).

Tomando-se todos os produtos exportáveis da citricultura nacional, em que predomina o suco concentrado de laranja verifica-se ainda, a importância do farelo de polpa e do óleo essencial e, em menor escala, da laranja fresca de mesa. Face a importância do suco concentrado na pauta das exportações, a coordenação da cadeia citrícola repousa na indústria de processamento, que administra o fluxo exportador de forma organizada e monitorada por uma exportação concentrada em pouca empresas, caracterizando um oligopólio (NEVES, 2000b).

Estas informações evidenciam ainda, a valorização da fruticultura nacional, elevada pelo excelente desempenho exportador da citricultura, que vem superando US\$ 1 bilhão por ano, agregando valor à economia do país e servindo de exemplo na exportação para as demais frutas. Atualmente além da laranja, frutas consideradas exóticas e dinâmicas (manga, maçã, mamão papaia, melão e uvas) vem apresentando, foco exportador, atendendo as demandas mundiais insatisfeitas, cujas exigências em qualidade, certificação, classificação padronização e segurança do alimento vêm crescendo paulatinamente, alavancadas, nos dias de hoje, na maior profissionalização e efetiva organização e gestão dos negócios frutícolas (NEVES, 2000).

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

A análise de resíduos de agrotóxicos em laranja foi desenvolvida no laboratório de Físico-Química, do Departamento de Matemática e Física (MAF), situado no Campus I área III da Universidade Católica de Goiás (UCG). utilizando-se a técnica de Extração por Dispersão da Matriz em Fase Sólida *Matrix Solid-Phase Dispersion* (MSPD) e análise por cromatografia em fase gasosa. A MSPD foi introduzida no Brasil por Dórea e Lanças (1999) e consiste basicamente em introduzir a amostra em um recipiente contendo um suporte sólido (adsorvente), homogeneizá-la e transferi-la (matriz e adsorvente) para coluna contendo sílica gel-60 e eluir com solvente apropriado. A MSPD consiste, portanto, da matriz dispersa no adsorvente (DÓREA, 2000).

3.1. Amostragem

A amostra testemunha de laranja Pêra-Rio foi adquirida em um mercado de produtos orgânicos, em Goiânia, com a finalidade de se obter uma amostra livre de agrotóxicos. As amostras comerciais de laranjas foram obtidas de três produtores diferentes.

As amostras a serem testadas foram adquiridas em feiras livres na cidade de Goiânia, oriundas, segundo informações dos vendedores, das regiões produtoras localizadas nos municípios de Frutal no Estado de Minas Gerais, Bebedouro no Estado de São Paulo e Anápolis no Estado de Goiás. Obteve-se um total de três amostras de laranjas de três produtores diferentes.

3.2. Preparo das Amostras

As amostras foram lavadas, descascadas e, em seguida, cortadas em pequenos pedaços e subtraídas as sementes, a polpa picada foi triturada em liquidificador. O triturado foi acondicionado em potes de isopor e guardado em freezer.

3.3. Procedimento Analítico para a Extração por MSPD

A amostra macerada foi inicialmente homogeneizada com 0,5g de C₁₈, a mistura resultante foi transferida para uma coluna de polietileno contendo 0,5 g sílica-gel 60, e adicionados 10 mL de solvente para a eluição. O eluato foi concentrado por evaporação em fluxo de N₂ até a secura, em seguida o extrato foi diluído em 2mL de acetona e 2 µL deste foram injetados no cromatógrafo a gás.

O preparo das amostras empregadas neste trabalho seguiu o fluxograma indicado na figura 6.

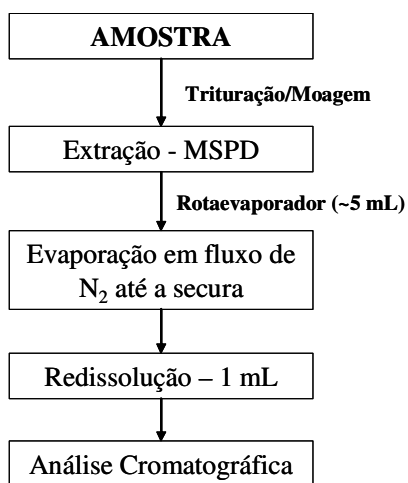


Figura 8. Fluxograma do procedimento de análise empregado nas amostras de laranja.

3.4. Análises Cromatográficas

Até a metade do século XX, as separações eram feitas por métodos clássicos, tais como a destilação. A cromatografia é um poderoso método de separação com aplicação em todos os ramos da ciência, compreendendo um grupo diversificado de métodos que permitem separar componentes semelhantes de uma amostra (COLLINS, BRAGA, 1977).

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto denominada fase móvel.

3.4.1. Métodos cromatográficos

Existem vários métodos de cromatografia, o mais comum é quanto ao tipo de superfície na qual a separação ocorre: se dentro de um tubo, podendo ser de vidro (no caso da cromatografia preparativa) ou atualmente, de sílica fundida, SiO_2 . Esta técnica é denominada cromatografia em coluna, enquanto que se uma superfície plana (geralmente uma placa de vidro ou metal impregnado com a fase estacionária ou então em folha de papel de filtro embebida com solvente apropriado) será denominada cromatografia planar.

De acordo com a fase móvel utilizada, a cromatografia em coluna poderá ser classificada em três grandes grupos: cromatografia líquida quando a fase móvel for um líquido, cromatografia gasosa (utilizada neste trabalho) quando a fase móvel for um gás, ou cromatografia com fluido supercrítico quando um líquido ou gás no estado supercrítico for utilizado na fase móvel. Na cromatografia em fase gasosa a fase móvel é denominada de gás de arraste ou gás portador, por ser um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas, através da coluna.

A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna. Através da qual o gás de arraste flui continuamente.

De acordo com a natureza da fase estacionária, é possível dividir a cromatografia gasosa em cromatografia de partição e cromatografia de adsorção.

Na cromatografia de adsorção a fase estacionária é um sólido de grande área superficial, usualmente um adsorvente como carvão vegetal, sílica gel, peneira molecular ou polímeros porosos. Essa modalidade é geralmente empregada na separação de gases como nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono e outros.

Na cromatografia de partição, a fase estacionária é uma película delgada líquida que recobre um sólido inerte denominado suporte. A base da separação cromatográfica, neste caso, é a distribuição da amostra dentro e fora desta película ou seja, a partição da amostra entre a fase móvel e a fase líquida estacionária.

A figura 9 exibe um esquema das formas de classificação, dando ênfase à Cromatografia Gasosa.

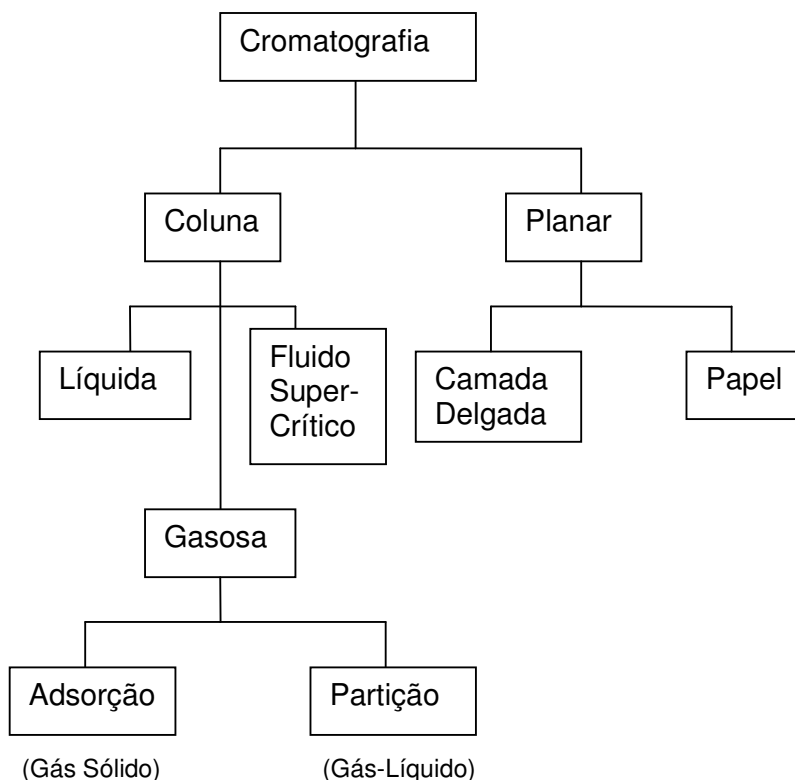


Figura 9: Esquema das Formas de Classificação Cromatográficas.

A figura 10 apresenta um esquema geral de separação cromatográfica.

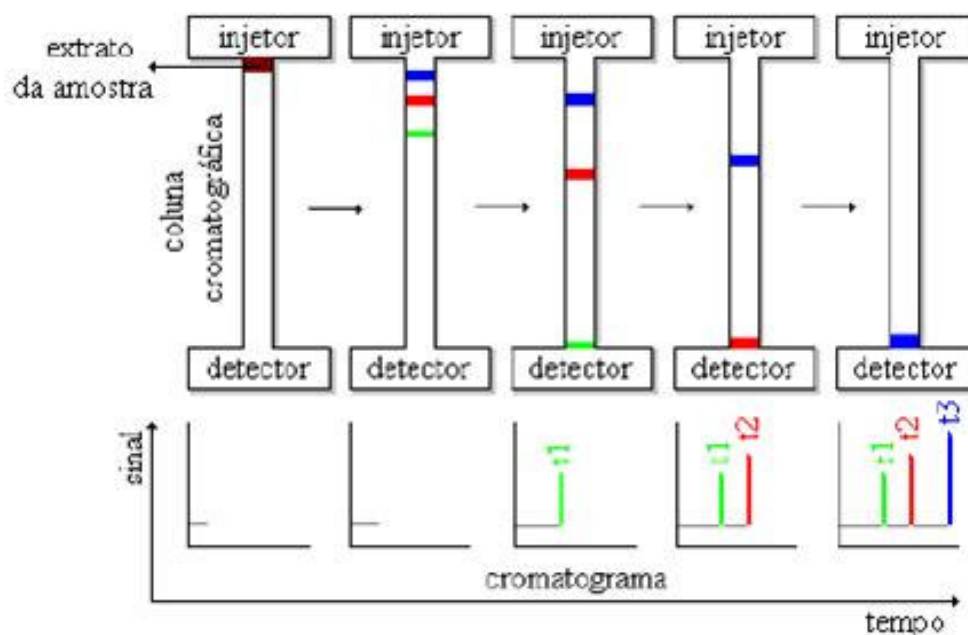


Figura 10: Esquema de separação cromatográfica.

3.4.2. Cromatografia em fase gasosa

Para a determinação de resíduos de compostos organoclorados em matrizes ambientais, o modo cromatográfico mais utilizado é a cromatografia em fase gasosa (GC).

Na cromatografia em fase gasosa, o extrato da amostra é injetado e vaporizado no topo da coluna. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que atua como fase móvel. Sua única função é carregar os componentes do extrato da amostra através da coluna, pois o processo de separação está baseado na diferença de volatilidade dos componentes da amostra (SKOOGD et al, 2002; COLLINS, BRAGA, 1977). A figura 9 apresenta as partes principais de um cromatógrafo a gás.

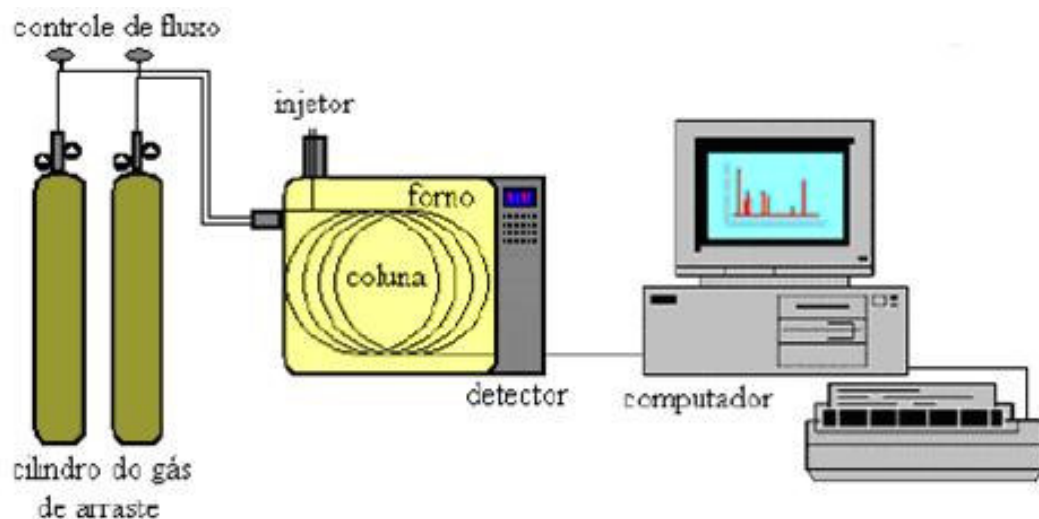


Figura 11: Principais partes do cromatógrafo em fase gasosa.

3.4.3 Determinações cromatográficas

As alíquotas de 2,0 μL dos extratos das amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás Agilent 6890, série II, equipado com detector de ionização de chama e injetorsplit (figura 12).



Figura 12: Cromatógrafo a gás Agilent 6890, série II, equipado com detector de ionização de chama, FID e injetor/split/splitless.

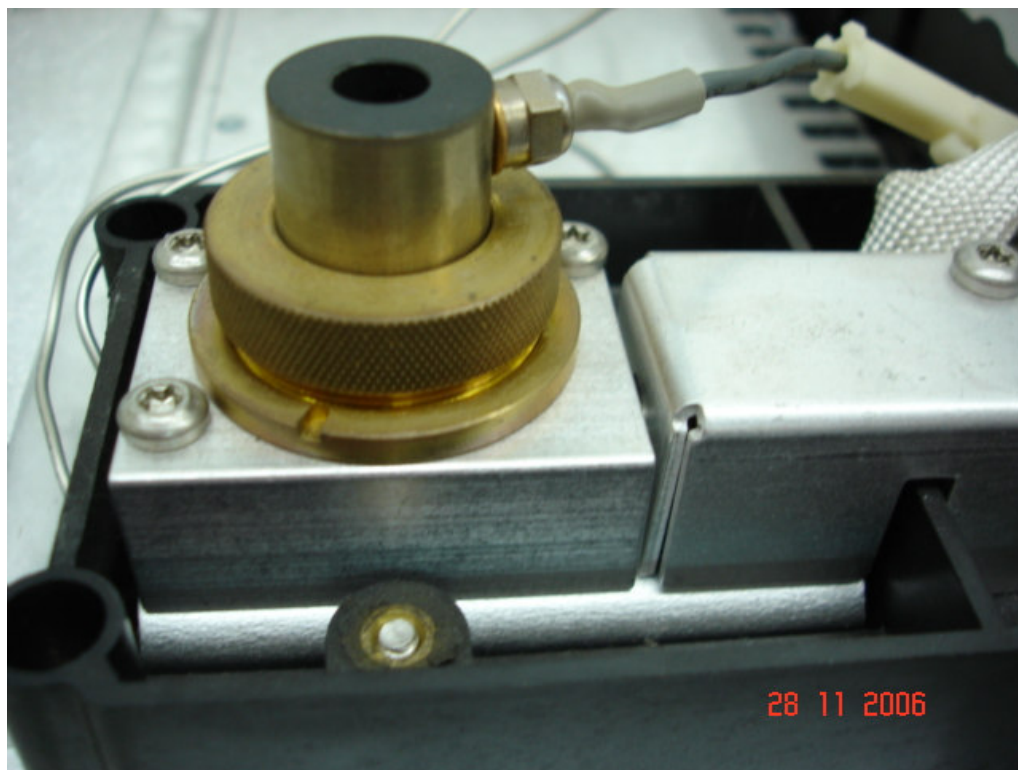


Figura 13: Detalhe do detector do cromatógrafo a gás.

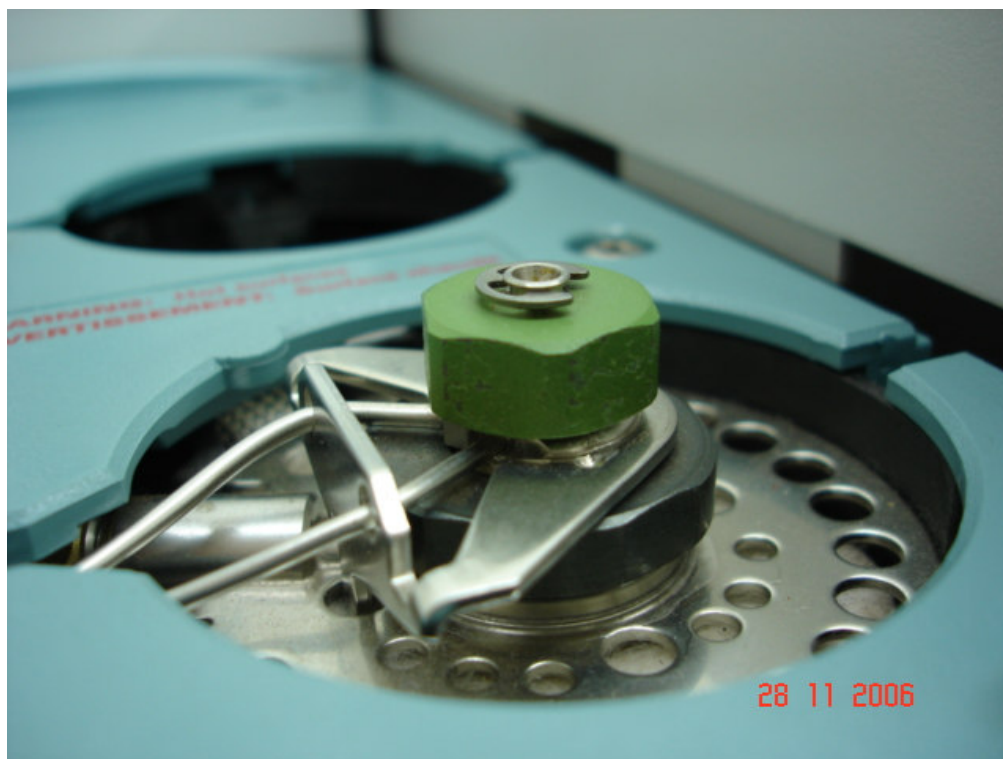


Figura 14: Detalhe do cromatógrafo a gás - injetor.

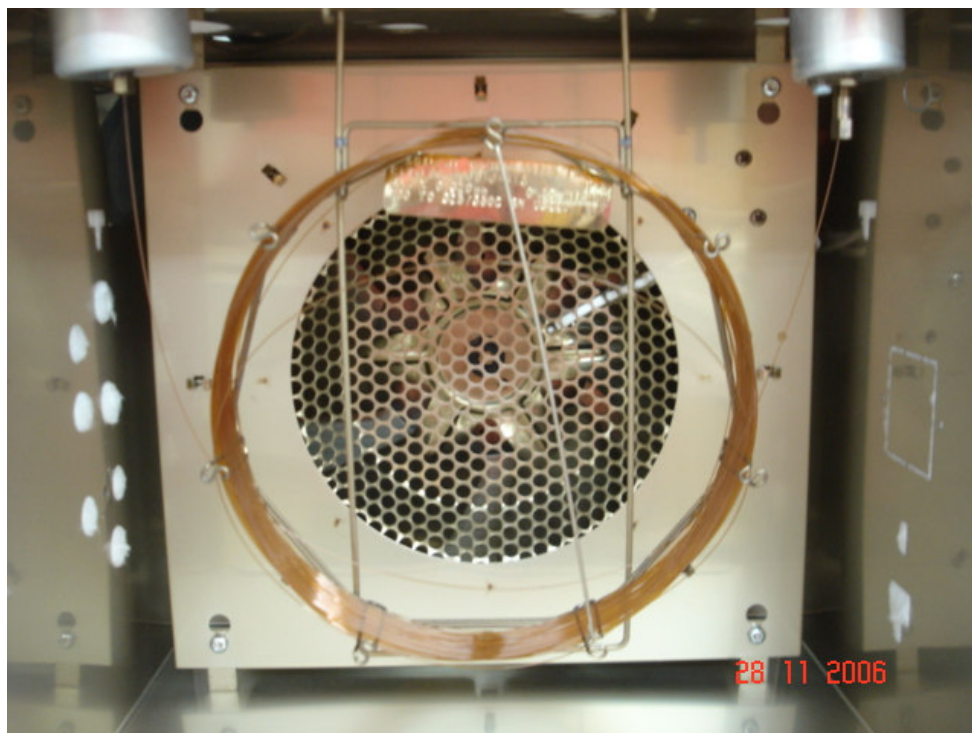


Figura 15: Detalhe do cromatógrafo a gás – forno e coluna.

As análises cromatográficas foram realizadas seguindo as condições listadas na Tabela 1 mostrada a seguir.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	H ₂ , 2,2 mL/min
Pressão	8,3 psi
Velocidade linear média (170 °C)	52 cm/s
Coluna	DB-5 (5% fenil - 95% polidimetilsiloxano) 30,0m x 0,32 mm x 0,25 µm
Injeção	2,0 µL/splitless
Temperatura	250 °C
Programação de temperatura	170 °C @10 °C/min – 300 °C
Detector	FID
Mistura de gases	
ar	350 mL/min
H ₂	35,0 mL/min
N ₂ <i>make-up</i>	25,0 mL/min

Tabela 1: Parâmetros das análises cromatográficas realizadas neste trabalho.

3.5. Preparação do Branco

A amostra testemunha foi preparada de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- macerado de laranja + C18 (0,5g de cada) – homogeneização das amostras (triplicata), seguida de adição da mesma em coluna contendo 0,5g de sílica-gel-60;
- eluição com 10 mL dos solventes Tolueno, Hexano e Acetato de Etila respectivamente p/ cada amostra – em seguida concentração em rotaevaporador até aproximadamente 5 mL, seguida de secagem sob fluxo de N₂. As amostras foram armazenadas sob refrigeração, em atmosfera de N₂ até o momento da análise.
- o extrato foi diluído em 2 mL de acetona para a injeção (2 µL) no cromatógrafo.

Os cromatogramas a seguir (Figuras 17 a 19) mostram os resultados obtidos na preparação do Branco, a figura 16 refere-se a mistura do padrões.

- A identificação dos picos: baseada na ocupação dos tempos de retenção dos padrões dos organoclorados, mostrados na Figura 16.

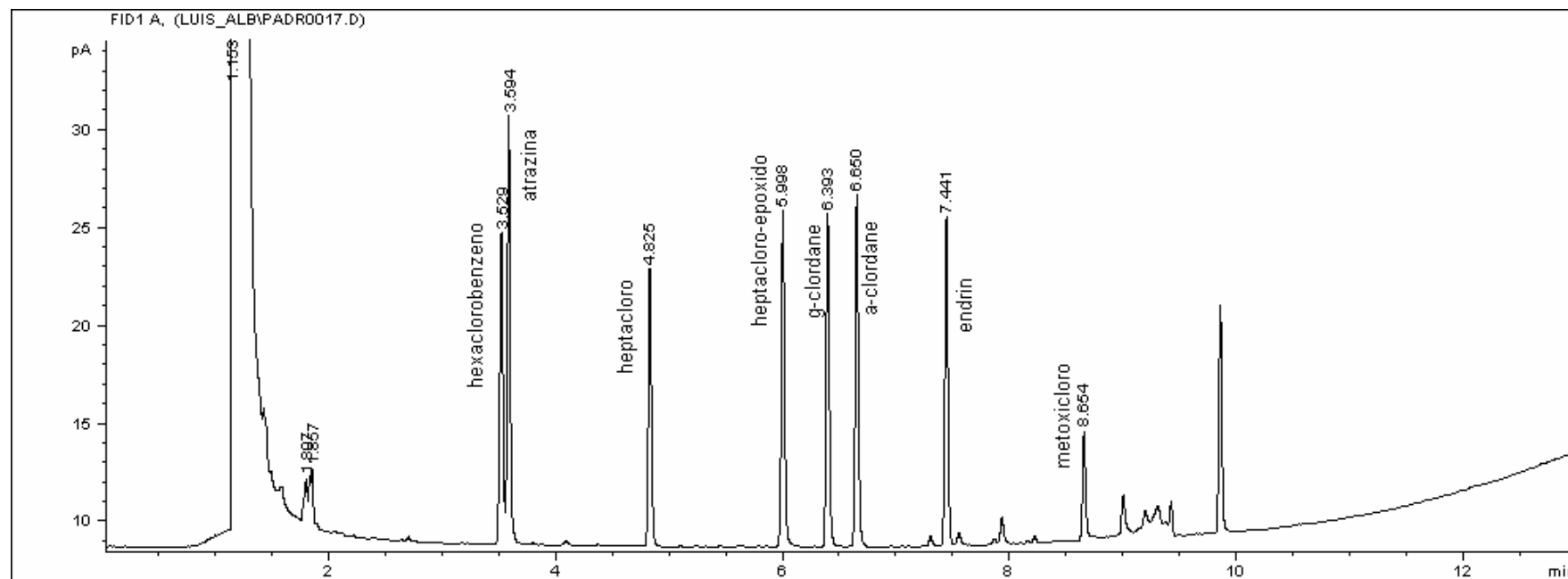


Figura 16: Cromatograma da mistura dos padrões.

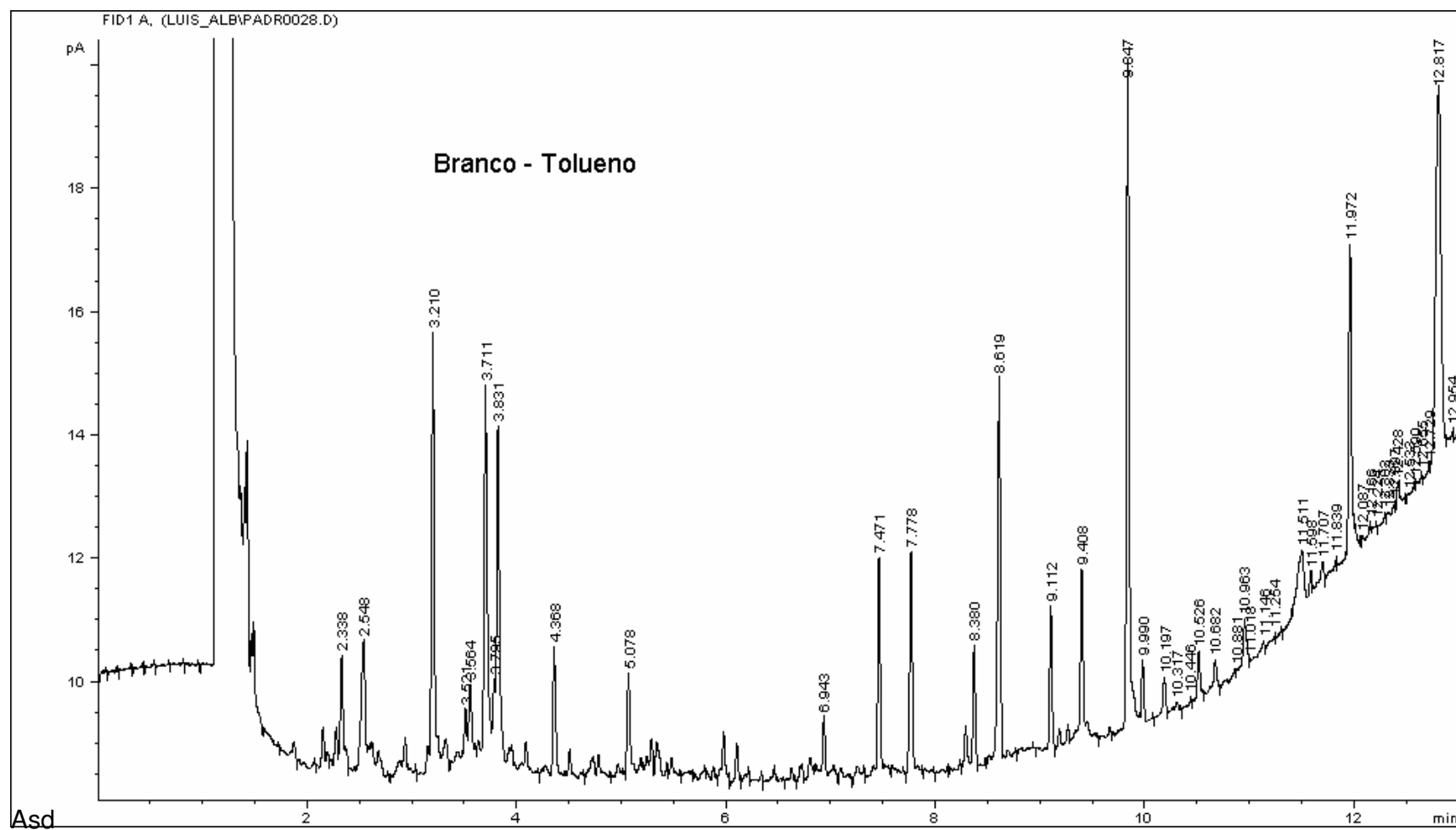


Figura 17: Resultados na preparação do Branco - Tolueno. Condições:coluna 5% fenil – 95% polidimetilsiloxano, injeção:2,0µl splitless; 250°C
 Programação de temperatura: 170°C @ 10°C/min;300°C

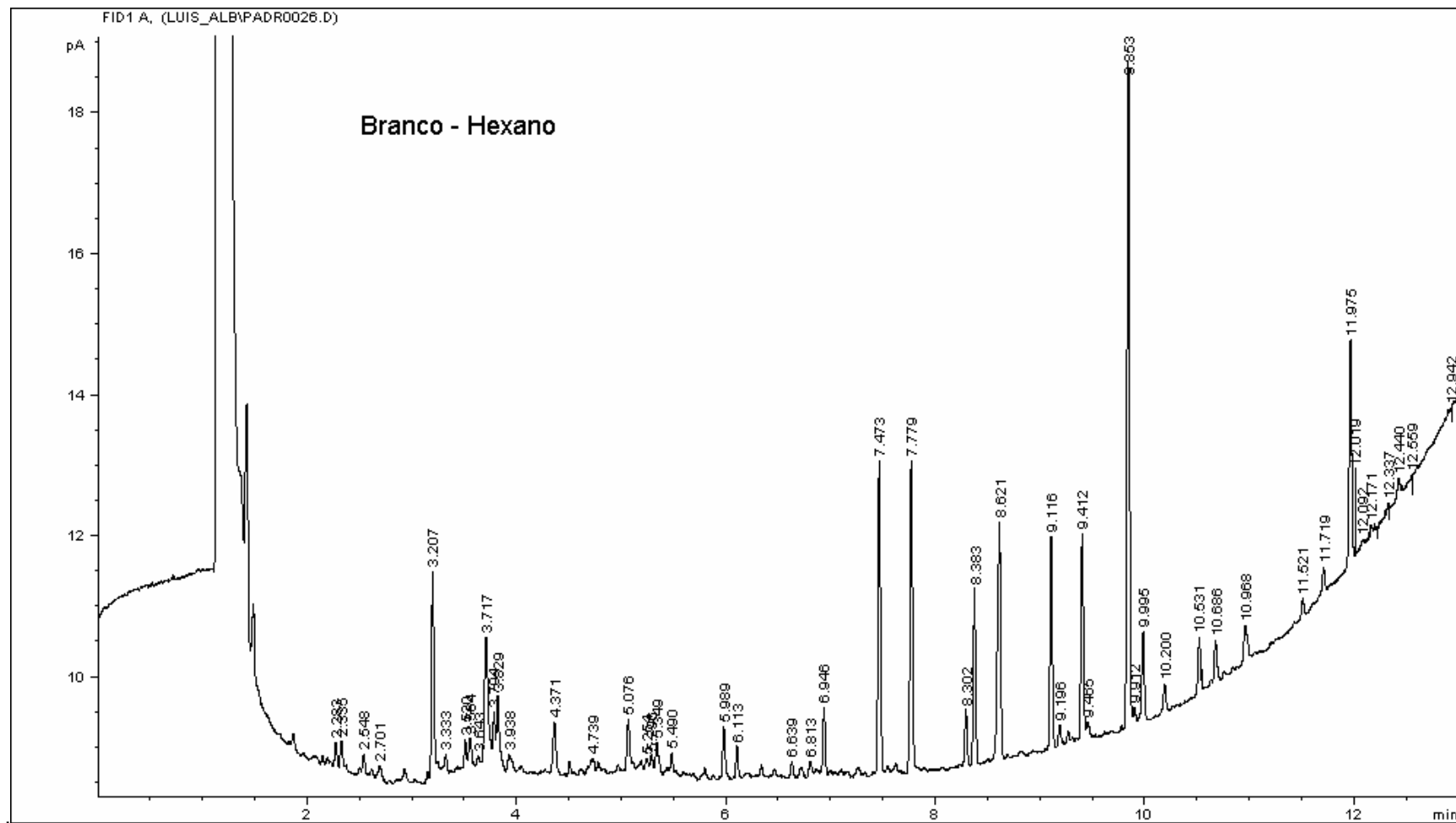


Figura 18: Resultados na preparação do Branco – Hexano . Condições:coluna 5% fenil – 95% polidimetilsiloxano, injeção:2,0µl splitless; 250°CProgramação de temperatura: 170°C @ 10°C/min;300°C

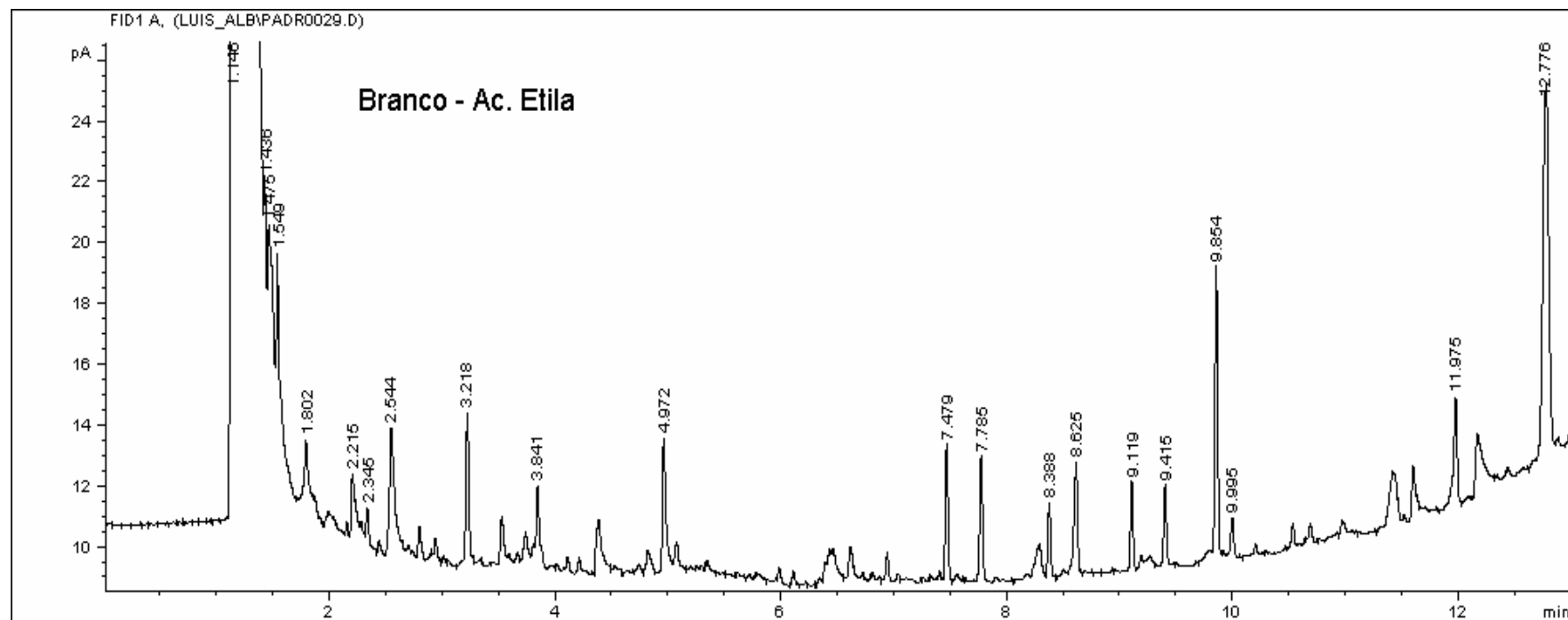


Figura 19: Resultados na preparação do Branco – Acetato de Etila . Condições:coluna 5% fenil – 95% polidimetilsiloxano, injeção:2,0µl splitless; 250°CProgramação de temperatura: 170°C @ 10°C/min;300°C

3.6. Obtenção das Curva de Calibração

Para a preparação das soluções padrão dos pesticidas, foi utilizada a mistura de padrões SUPELCO (Bellefonte, PA – USA), lote número LB15820, n° de cat. 47728-U, métodos EPA-505/525 – MIX-B, na concentração de 500 mg.kg⁻¹ para cada componente. O volume da ampola (1mL) foi diluído em 10mL, a partir dessa solução estoque foram preparadas 3 amostras nas seguintes concentrações: 5,0; 10,0 e 20,0 mg.kg⁻¹. Cada solução foi aplicada em triplicata para a obtenção da curva de calibração dos compostos indicadas nas figuras 20 a 27.

Para verificar a resposta do detector de ionização de chamas, fez-se as curvas analíticas para todos os compostos organoclorados analisados, na faixa entre 5 e até 100 µg L⁻¹, observando linearidade para todos.

As figuras 20 a 27 apresentam as curvas analíticas para os compostos organoclorados estudados.

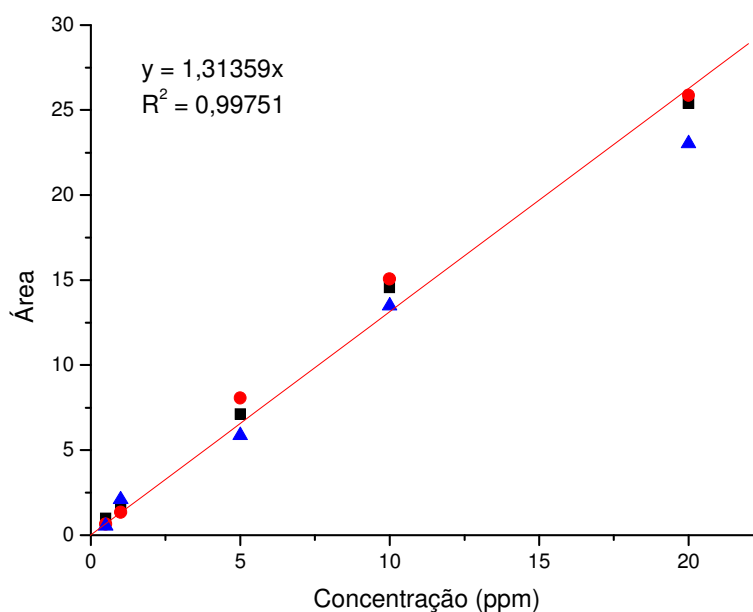


Figura20: Curva de calibração do Hexaclorobenzeno

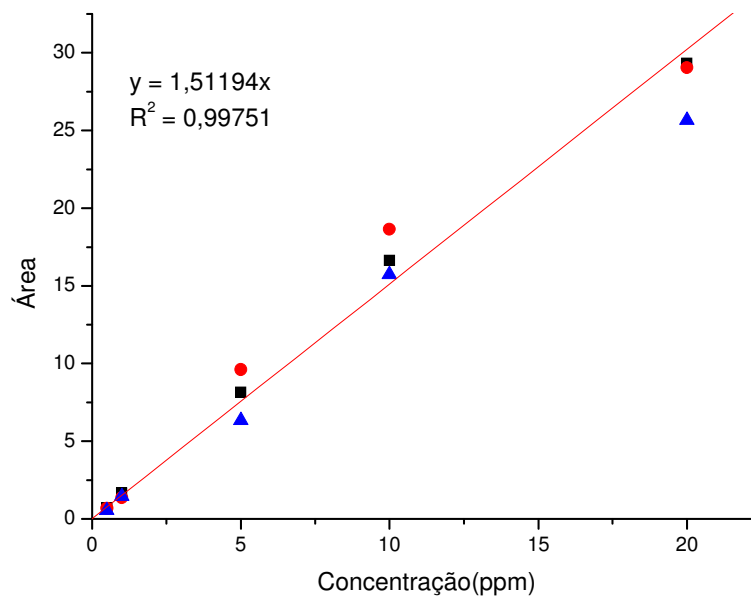
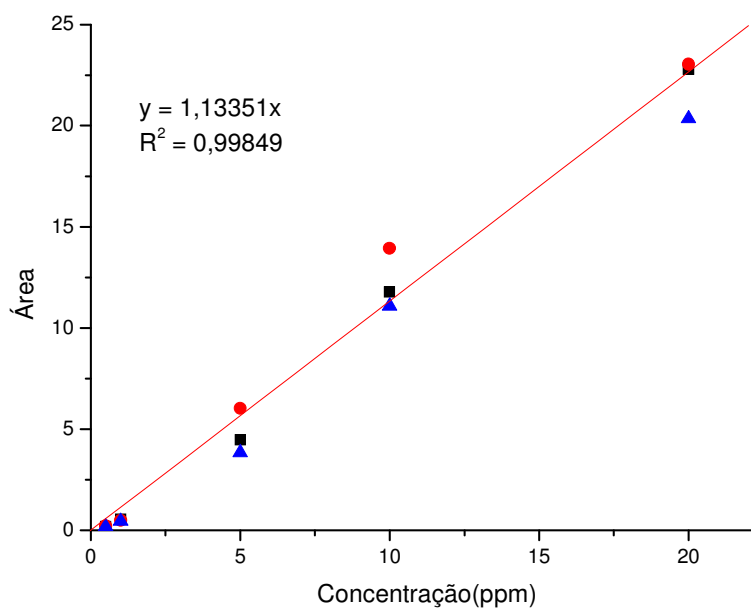


Figura 21: Curva de calibração da Atrazina



Figu22: Curva de calibração do Heptacloro

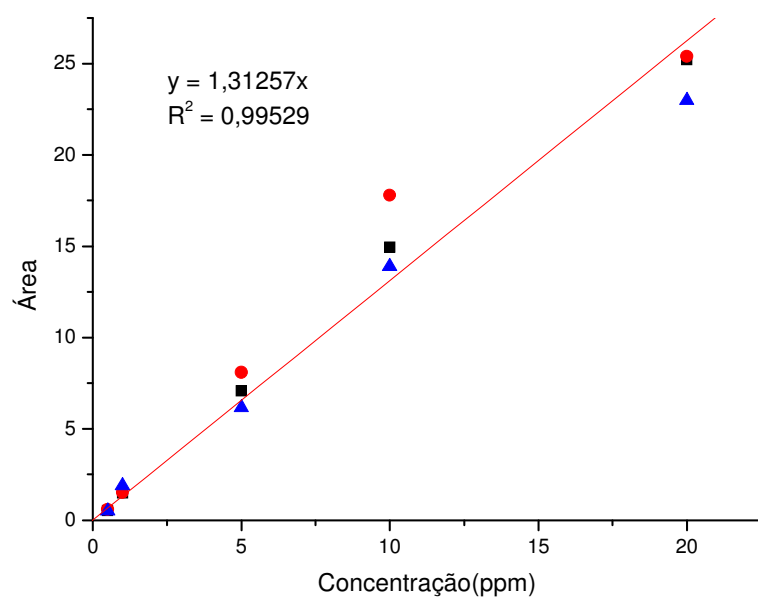
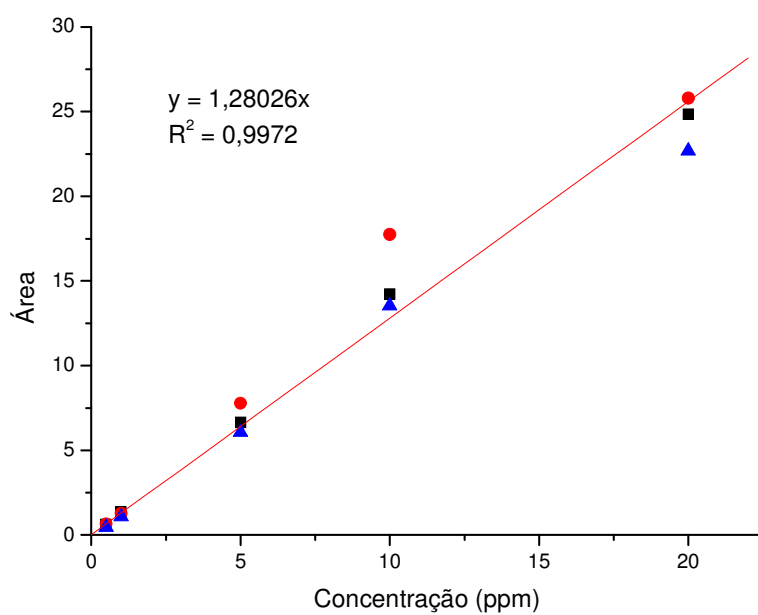


Figura 23: Curva de calibração do Heptacloro epóxido

Figura 24: Curva de calibração do γ -clordane

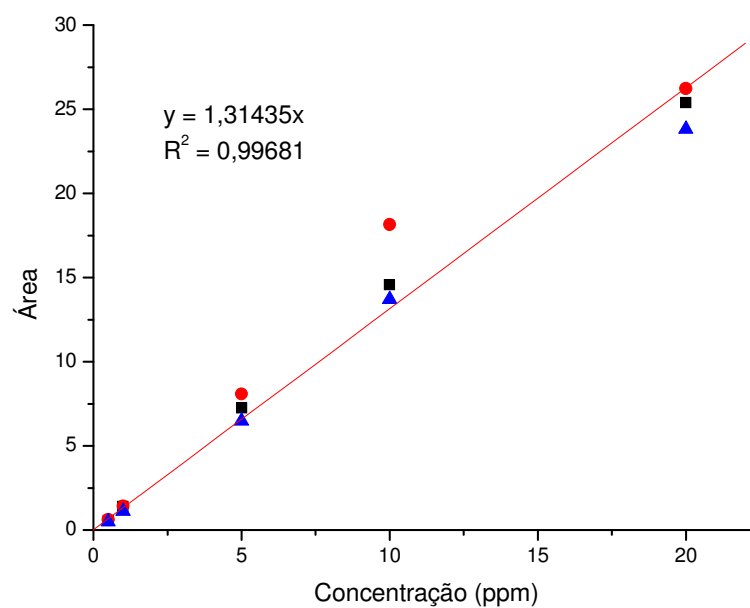
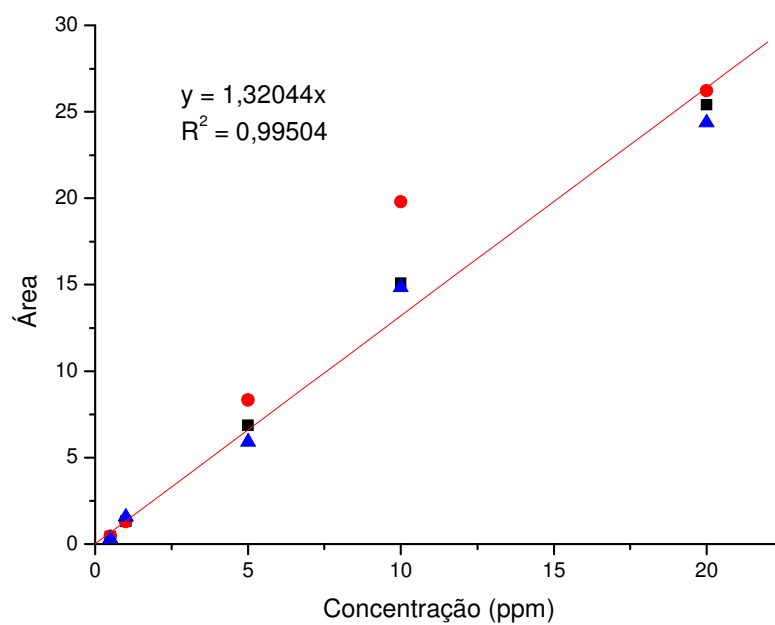
Figura 25: Curva de calibração do α -clordane

Figura 26: Curva de calibração do endrin

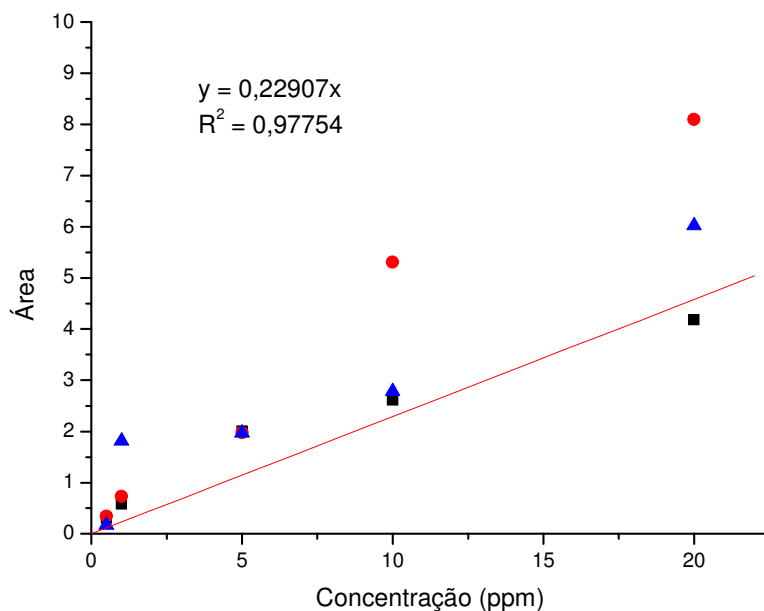


Figura 27: Curva de calibração do metoxicloro

3.7. Percentagem de Recuperação

Para as extrações e porcentagem de recuperação foram pesadas amostras em triplicata da polpa da laranja macerada seguindo o procedimento resumido na Figura 17. Esse procedimento foi utilizado para as determinações da recuperação para os três solventes: acetato de etila, hexano e tolueno.

Com os dados obtidos nos cromatogramas das análises das amostras, foram calculadas as percentagens de recuperação, para a determinação de qual solventes testados seria o ideal para a eluição da amostra. Os resultados obtidos para as percentagens de recuperação são mostrados nas Tabelas 01 a 03. A análise das Figuras 28 a 34 mostra que o acetato de etila apresentou o melhor percentagem de recuperação para a maioria dos compostos estudados, sendo portanto escolhido para aplicação numa amostra real uma vez que a proposta é a análise de vários pesticidas simultaneamente.

Tabela 01 - Resultados obtido para a determinação das percentagens de recuperação dos compostos estudados, empregando-se o acetato de etila como eluente.

Nome	Massa injetada (µg)	% recuperação	Média (%)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Hexaclorobenzeno	20	62,33 60,74 74,77	65,95	± 7.682	11,650
	50	43,54 15,35 16,24	25,04	± 15.509	61,94
Atrazina	20	51,60 72,52 30,66	51,59	± 20.93	40,57
	50	35,48 10,74 5,01	17,08	± 16.19	94,79
Heptacloro	20	44,25 40,20 47,32	43,92	± 3.57	8,13
	50	16,66 16,20 13,40	15,42	± 1.76	11,41
Heptacloro-epóxido	20	76,48 34,25 38,27	49,70	± 3.31	46,90
	50	36,05 50,72 7,69	31,49	± 21.87	69,45
γ-clordane	20	84,56 100,25 109,87	98,23	± 12.77	13,00
	50	37,71 37,46 33,03	36,07	± 2.63	7,29
α-clordane	20	88,47 83,90 84,68	79,02	± 2.44	3,09
	50	35,58 32,47 33,77	33,94	± 1.56	4,60
endrin	20	64,26 31,55 57,49	51,11	± 17.27	33,79
	50	43,82 7,53 8,00	19,78	± 20.82	105,26

Tabela 02 - Resultados obtido para a determinação das percentagens de recuperação dos compostos estudados, empregando-se o hexano como eluente.

Nome	Massa injetada (µg)	% recuperação	Média (%)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Hexaclorobenzeno	20	23,01 18,89 22,08	21,33	± 2,16	10,13
	50	38,66 9,13 8,82	18,87	± 17,14	90,83
Atrazina	20	34,44 13,45 16,76	21,55	± 11,29	52,39
	50	3,54 7,39 6,26	5,73	± 1,98	34,55
Heptacloro	20	15,53 10,06 56,96	27,52	± 25,65	93,20
	50	11,25 18,78 21,26	17,10	± 5,21	30,47
Heptacloro-epóxido	20	50,05 23,56 26,18	33,26	± 14,60	43,90
	50	49,18 11,80 8,38	23,12	± 22,63	97,88
γ-clordane	20	47,21 40,66 37,08	41,65	± 5,13	12,32
	50	43,35 22,26 17,47	27,69	± 13,77	49,73
α-clordane	20	ND	ND	ND	ND
	50	38,55 22,92 4,42	21,96	± 17,09	77,82
endrin	20	46,46 21,34 39,54	35,78	± 12,98	36,28
	50	35,45 12,33 22,05	23,28	± 11,87	50,99

ND – Não detectado.

Tabela 03 - Resultados obtido para a determinação das percentagens de recuperação dos compostos estudados, empregando-se o tolueno como eluente.

Nome	Massa injetada (µg)	% recuperação	Média (%)	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
Hexaclorobenzeno	20	53,15 28,24 21,86	33,75	± 16,54	49,00
	50	32,56 8,93 7,25	16,25	± 14,15	87,08
Atrazina	20	72,04 32,99 57,68	54,24	± 19,75	36,41
	50	64,27 22,20 16,84	34,44	± 25,97	75,41
Heptacloro	20	26,86 14,23 24,88	21,99	± 6,79	30,88
	50	13,50 12,16 9,80	11,82	± 1,87	15,82
Heptacloro-epóxido	20	85,34 36,42 24,35	48,70	± 32,30	66,32
	50	43,70 17,40 10,05	23,72	± 17,69	74,58
γ-clordane	20	71,20 28,86 17,71	39,26	± 28,22	71,88
	50	46,04 17,72 4,43	22,73	± 21,26	93,53
α-clordane	20	51,50 39,01 9,66	33,39	± 21,48	64,33
	50	41,86 18,41 12,38	24,22	± 15,58	64,33
endrin	20	79,27 57,18 31,76	56,07	± 23,77	42,39
	50	47,06 25,00 5,94	26,00	± 20,58	79,15

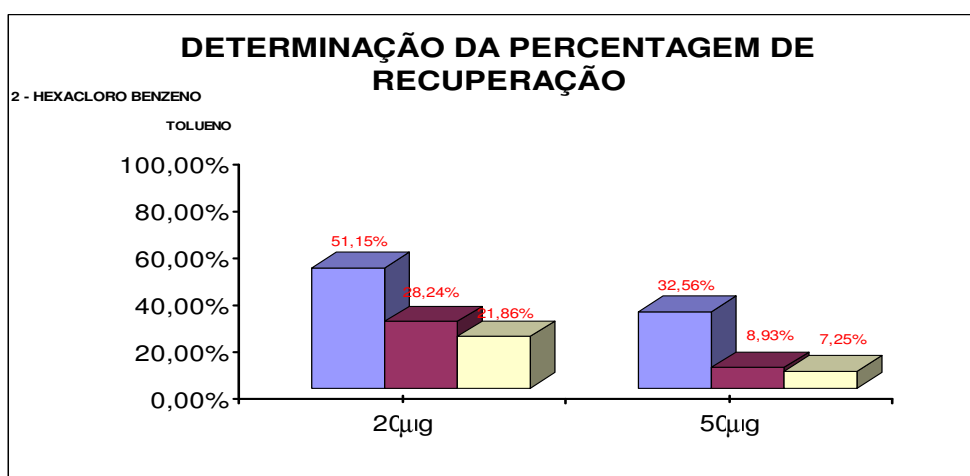
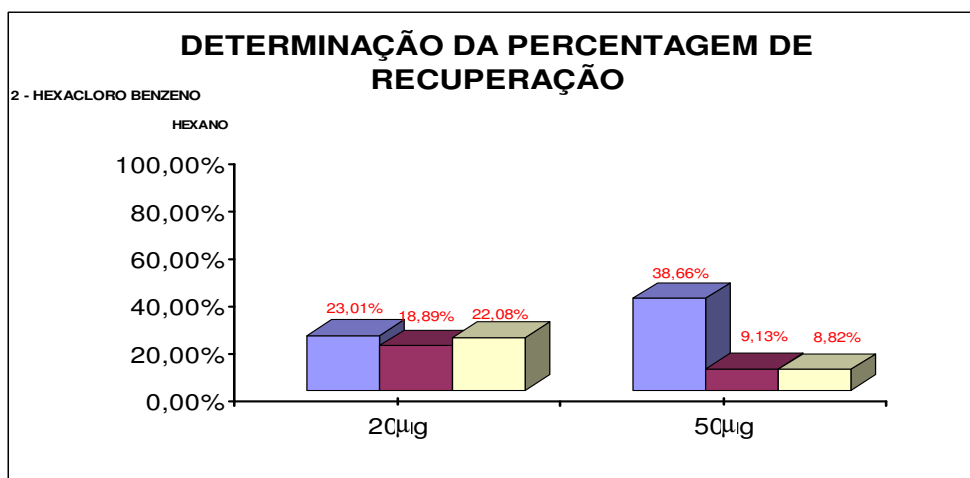
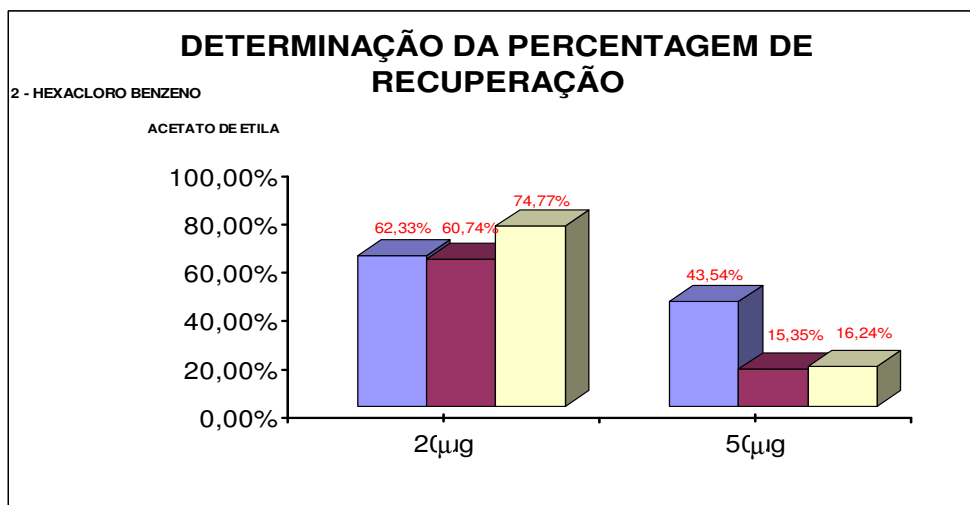


Figura28: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Hexacloro Benzeno utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

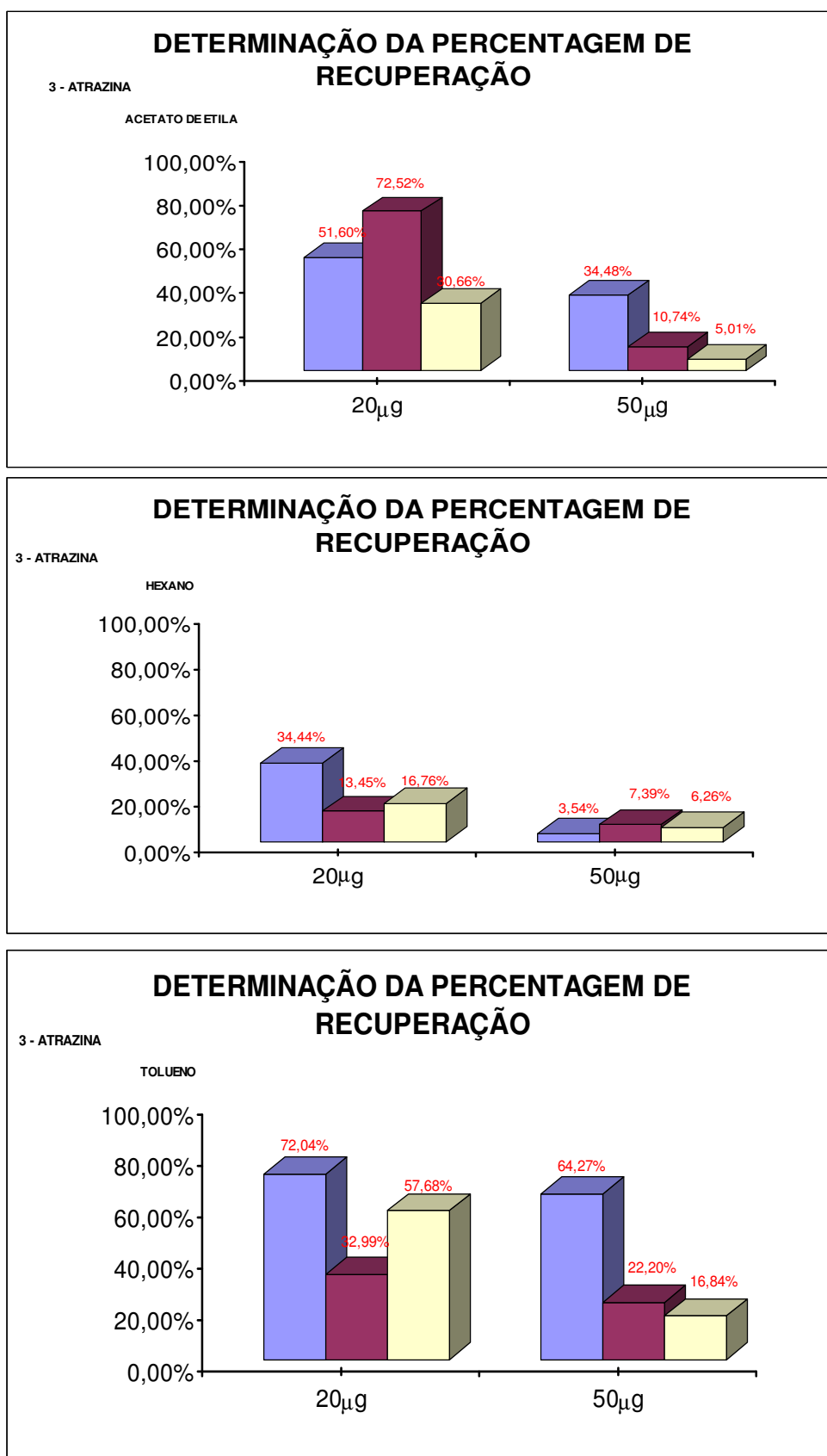


Figura29: Gráficos da porcentagem de recuperação para a Atrazina utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

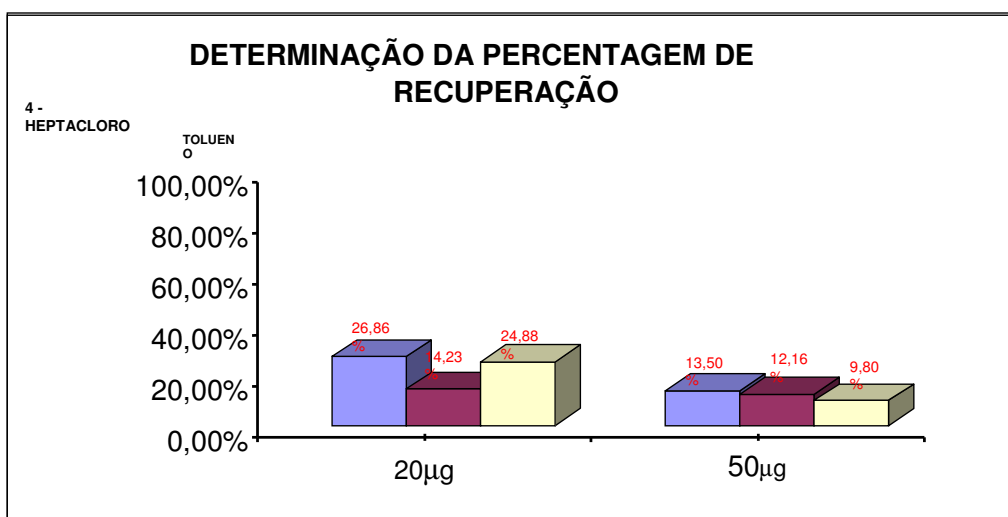
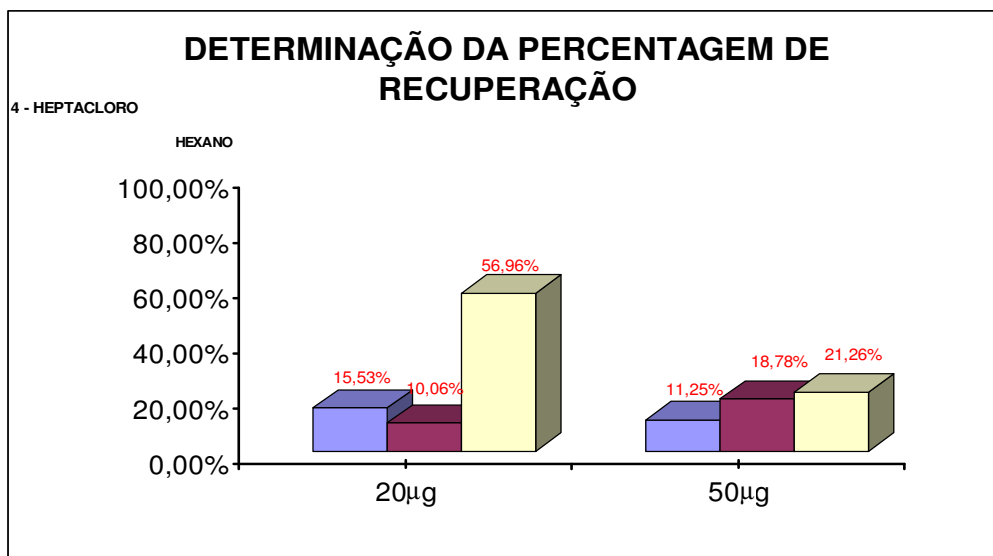
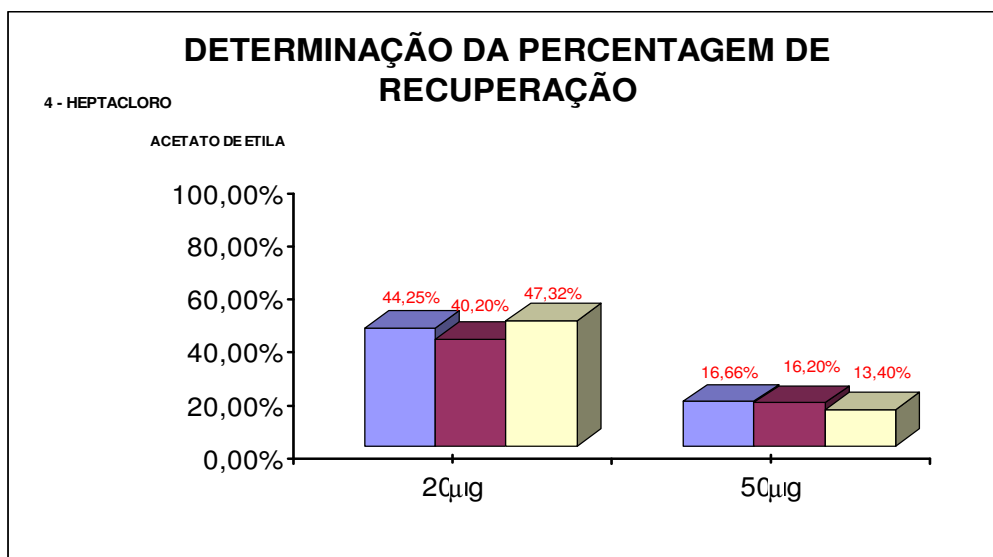


Figura 30: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Heptachloro utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

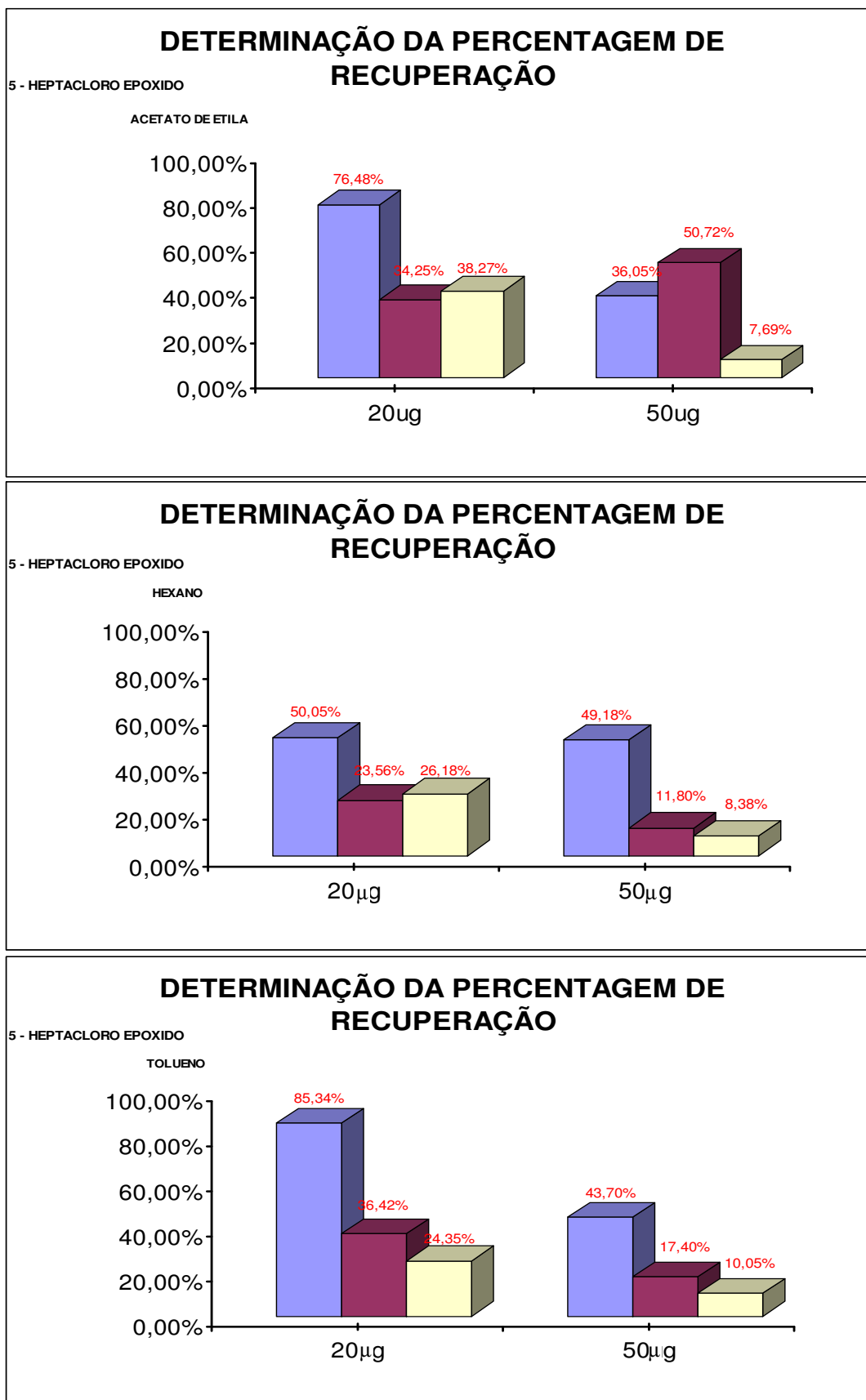


Figura 31: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Heptachlor Epóxido utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

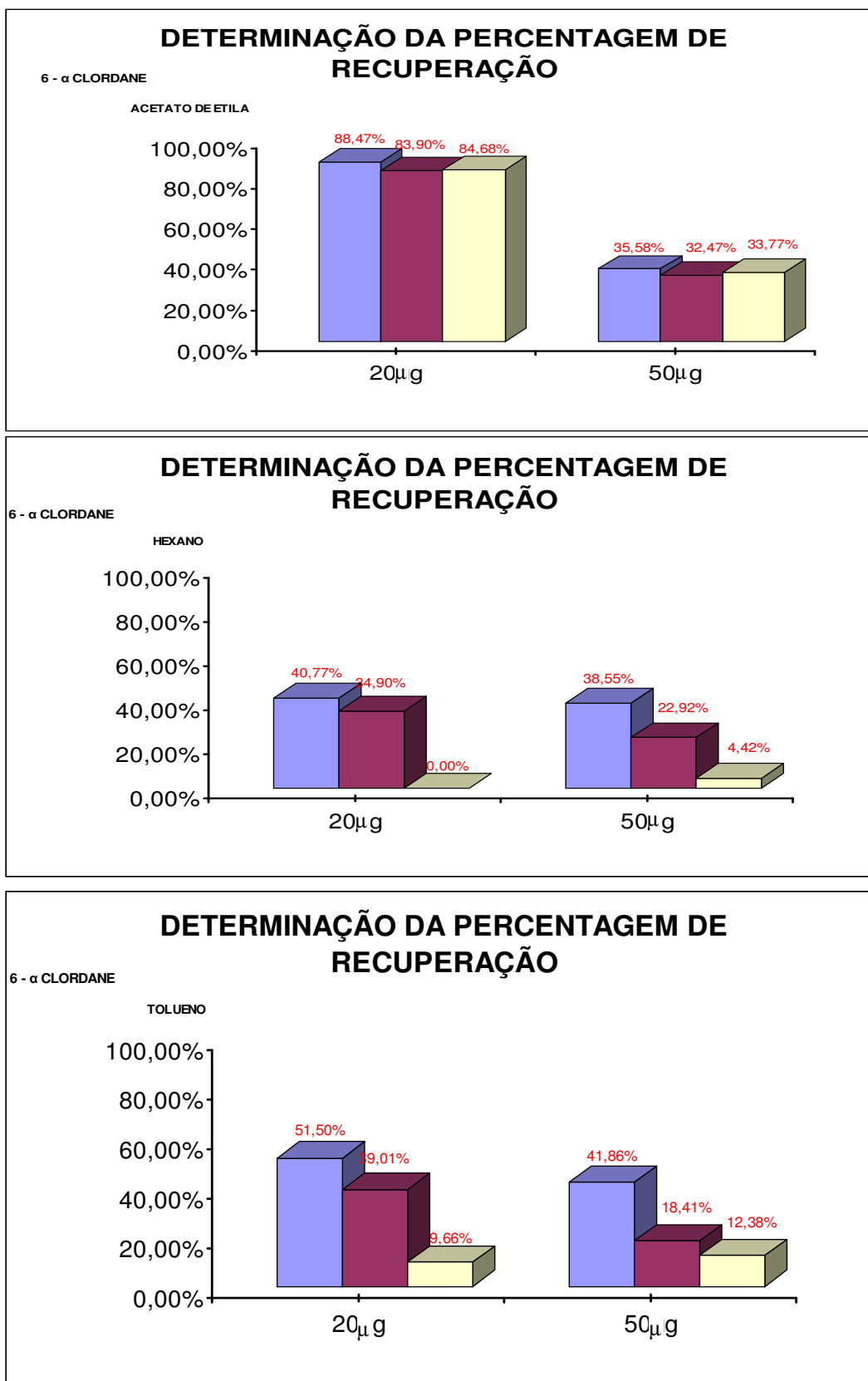


Figura 32: Gráficos da porcentagem de recuperação para o α -clordane utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

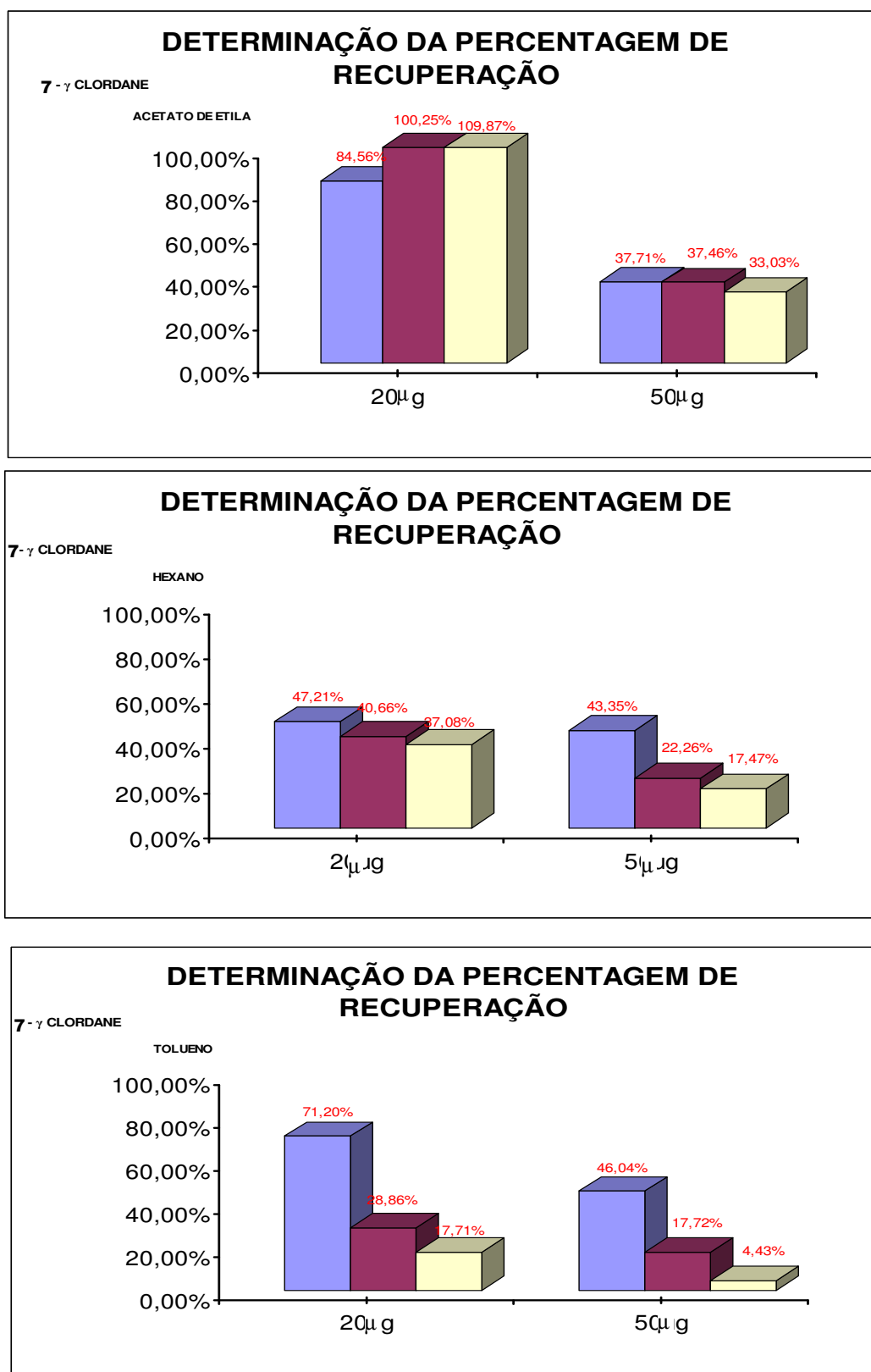


Figura 33 Gráficos da porcentagem de recuperação para o Clordane utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

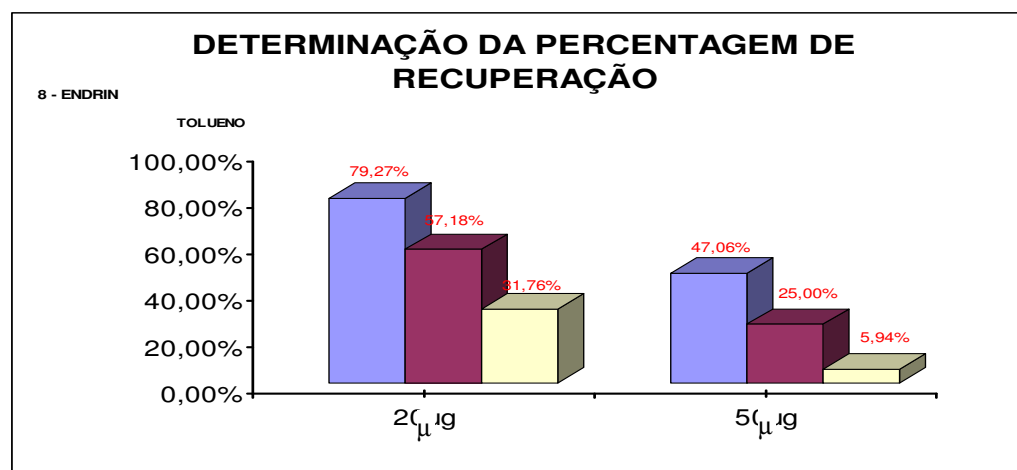
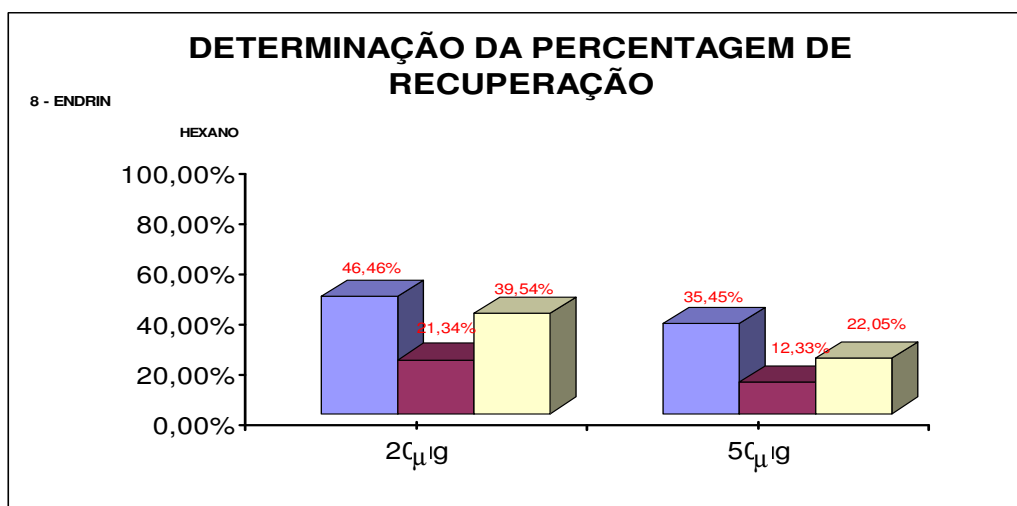
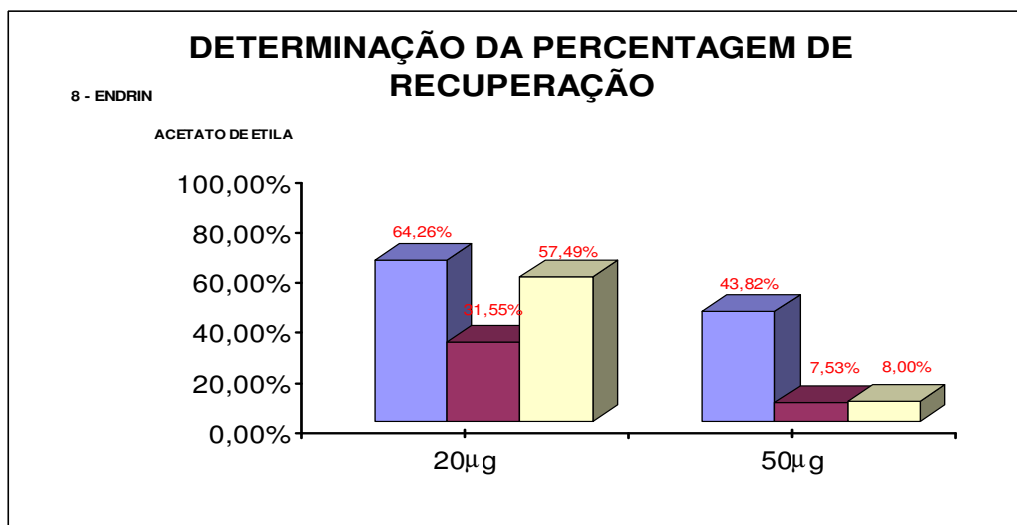


Figura34: Gráficos da porcentagem de recuperação para o Endrin utilizando como eluentes os solventes: a) acetato de etila, b) hexano e c) tolueno.

3.9. Reagentes e Soluções

Reagentes:

- Acetato de etila grau HPLC -Vetec Química,D.Caxias-RJ.
- Tolueno grau HPLC, Vetec. Químico, D.Caxias- RJ.
- Acetona grau HPLC, Vetec Química, D.Caxias- RJ.
- Hexano, grau HPLC, Merck, Gibbstown- USA.

Foram utilizados acetato de etila (Merck), sílica gel (Merck) e MIXB – Cart. nº 47728-0 Supelco (Bellefonte, PA – USA)

Foram pesados 0,5g da amostra moída em um béquer, adicionados 0,5g de C₁₈ e homogeneizados com bastão de vidro. Transferiu-se a amostra para a coluna, de SPE (contendo 0,5g de sílica gel 60) e adicionado 10mL de acetato de etila a mesma, deixando o solvente eluir sob leve vácuo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A suposta presença de Endrin nas amostras de laranja Pêra Rio nos leva a concluir que se deve incrementar o estudo e controle da quantidade de agrotóxico em laranja, independentemente do uso permitido, visto que se trata de um produto consumido *in natura* e industrializado em todas as camadas da população.

Não se conhece até o presente, a forma de interferir no processo de degradação destes compostos, ou de retirar o que já foi absorvido da cadeia alimentar. Pelos dados que possuímos hoje, o seu destino ambiental é o de permanecer no meio ambiente repartindo-se entre a biota. Se estes compostos possuírem efeito de sinergia, possibilidade aumentada, mas ainda não comprovada cientificamente devido às dificuldades metodológicas inerentes ao assunto, o seu gerenciamento responsável será uma questão ainda mais complexa. O número de possíveis combinações entre eles e seus metabólitos ou produtos de degradação é praticamente infinito.

A amostra de laranja Pêra Rio orgânica testemunha apresentou-se satisfatória para a validação o método realizado, já que não tinha agrotóxicos estudados, porém em estudo qualitativo, da polpa, das amostras supostamente contaminadas foi possível a identificação de indícios do agrotóxico organoclorado que apresenta um LMR (Limite Máximo Residual) de 0,02 a 2,0 mg/kg para citros (CODEX ALIMENTARIUS, 2000). O resultado positivo só pode ser confirmado ou obtido com análises adicionais. As amostras de laranjas oriundas das plantações do Estado de São Paulo e do Estado de Minas Gerais apresentaram suspeitas de

contaminação por produtos comerciais cujos os princípios ativos podem ser organoclorados mais especificamente endrin. Como mostra os cromatogramas a seguir (figuras 35 e 36).

Figura 35: Cromatograma da amostra comercial de Laranja de São Paulo-SP 11. Condições:coluna 5% fenil – 95% polidimetilsiloxano, injeção:2,0µl splitless; 250°C; Programação de temperatura: 170°C @ 10°C/min;300°C.

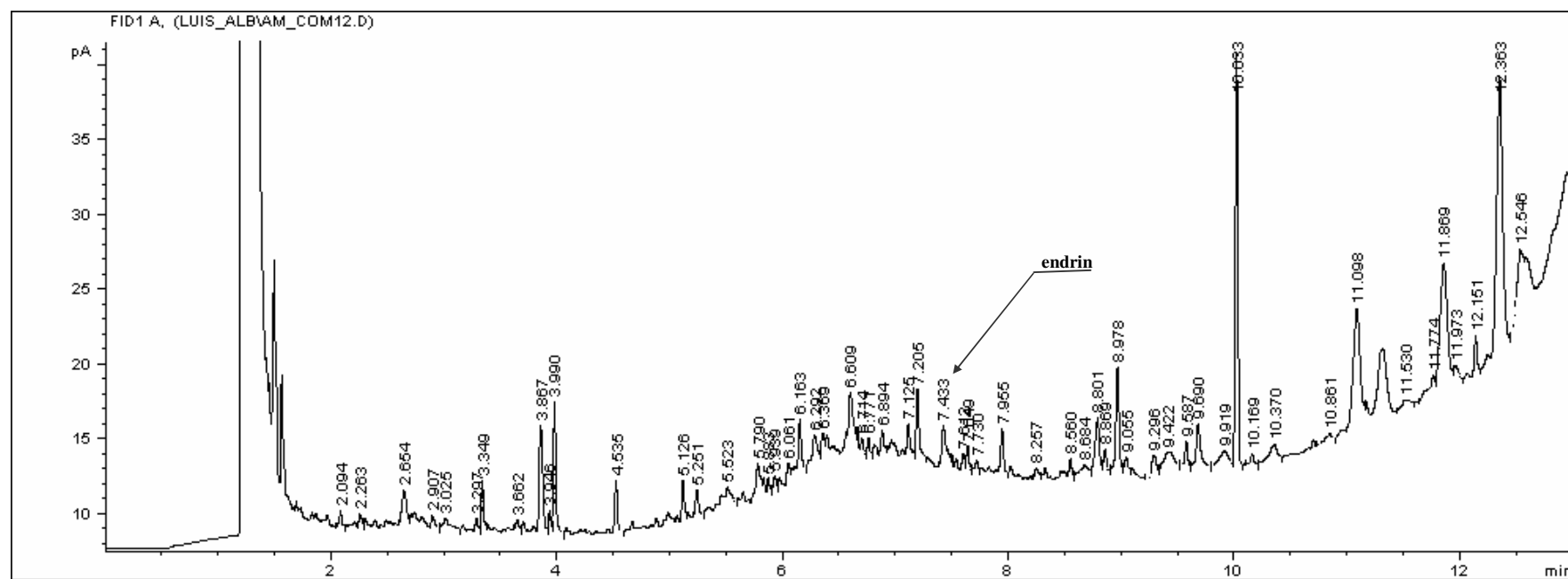


Figura 36: Cromatograma da amostra comercial de Laranja de Goiás-GO 12 Possível contaminação por endrin. Condições:coluna 5% fenil – 95% polidimetilsiloxano, injeção:2,0µl splitless; 250°C; programação de temperatura: 170°C @ 10°C/min;300°C.

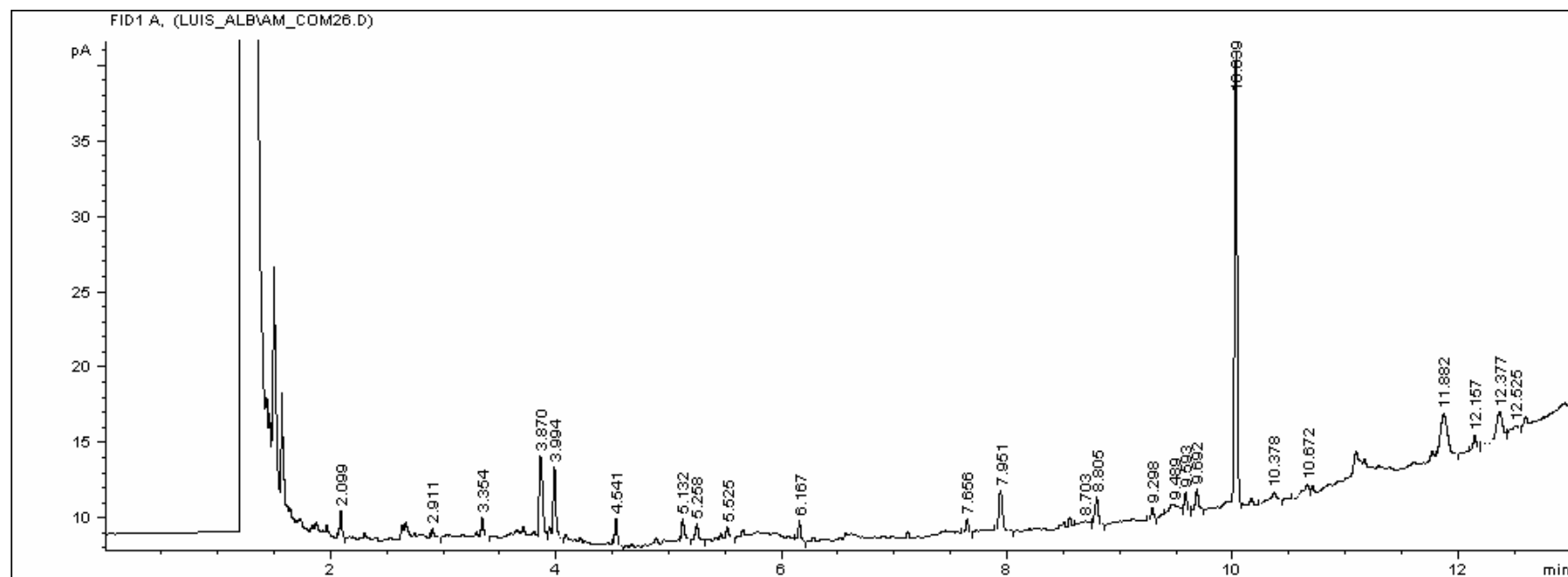


Figura 37: Cromatograma da amostra comercial de Laranja de Minas Gerais-MG 26 isenta de contaminação por endrin. Condições: coluna 5% fenil – 95% polidimetilsiloxano, injeção: 2,0 µl splitless; 250°C; programação de temperatura: 170°C @ 10°C/min; 300°C.

A maior parte da laranja produzida no país está direcionada para a indústria de sucos, parte esta que é rigorosamente analisada tanto antes como depois da exportação do suco, o que sugere que o maior problema são os pequenos produtores, que direcionam sua produção para o comércio local, muitas vezes pouco fiscalizado, deixando a população exposta aos riscos inerentes ao uso abusivo de defensivos. Além disso, seria interessante estender a pesquisa ao suco da laranja, a fim de se verificar a possível contaminação do produto final, já que nem sempre as laranjas são lavadas antes da preparação do suco, seja pelo consumidor em sua residência ou em estabelecimentos comerciais, antes de sua extração em máquinas uma vez que existe a possibilidade do suco ser contaminado por resíduos presentes na casca. As taxas de recuperação foram obtidas através de duas determinações realizadas em paralelo para o nível de concentração estudado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O passo inicial para evitar a contaminação por estes compostos já foi dado: a intensa mobilização intergovernamental, não governamental e científica na direção de um gerenciamento responsável resultou num importante acordo de eliminação dos compostos comprovadamente de maior impacto. Espera-se que a Conferência Mundial de Desenvolvimento Sustentável de Joanesburgo, as partes ratifiquem a Convenção de Estocolmo e faça cumpri-la.

Este passo foi importantíssimo, mas ainda resta muito a fazer. Precisamos aprender a conviver com a presença destes compostos na biota, identificar e tentar, se possível, minorar seus impactos assim como impedir que novos compostos de similar efeito sejam produzidos. Avanços importantes na química analítica permitiram a detecção e quantificação destes compostos e muito contribuirão para redirecionar a indústria química rumo à alternativas mais saudáveis para o planeta.

Por importantes que sejam os resultados obtidos na regulamentação destes compostos, e os avanços científicos na sua detecção, em concentrações cada vez menores, por mais proativas que sejam as políticas das indústrias químicas, e por mais eficazes que sejam as pesquisas tecnológicas no sentido da produção de compostos de menor impacto ambiental, o objetivo do impacto zero é inatingível. Produtos de graus de risco variável sempre serão sintetizados e consumidos no nosso estágio de

civilização.

Assim, campanhas educativas têm que ser iniciadas também para os consumidores de produtos químicos. Iniciativas como as do “Chemical Right to Know” (Direito de Conhecer um Produto) têm que ser difundidas e dimensionadas de forma atingir o consumidor doméstico também. A explosão demográfica transforma o uso doméstico de substâncias numa possibilidade de contaminação maciça.

Como exemplo de que esta consciência pode ser criada na população existe a bem sucedida campanha antitabagismo: poucas pessoas desconhecem hoje a lista de malefícios que o cigarro pode causar a sua saúde, fato que não ocorria há uma década.

Da mesma forma como o cigarro é disponibilizado em bares e armazéns, porém com advertências claras sobre seus efeitos, desinfetantes, pesticidas, desengordurantes, detergentes, amaciantes, etc., são disponibilizados em supermercados sem o mesmo tipo de cuidado e fármacos em farmácias. Consumidores lançam nos esgotos uma quantidade infinita de substâncias de efeitos desconhecidos que vão dos metabólitos dos remédios que ingerimos, muitas vezes sem indicação médica, a subprodutos da degradação de produtos domésticos. O conhecimento dos impactos ambientais que podem resultar do uso indiscriminado de um pesticida doméstico é ainda restrito. Campanhas poderiam ser veiculadas visando esclarecer que o uso indiscriminado e pouco criterioso de produtos químicos pode vir a afetar a vida das espécies animais, a vida humana e a nossa descendência.

Campanhas desta natureza certamente teriam efeito positivo na indústria química. A diminuição do consumo indiscriminado de produtos cujo destino ambiental é incerto a forçaria a investir na produção de substâncias de menor impacto ambiental sempre que isto fosse tecnologicamente possível. O princípio da precaução poderia ser invocado mais freqüentemente, assim como a culpa por similaridade mais utilizada na ausência de informações precisas sobre um produto químico.

Não podemos esquecer que o mesmo desenvolvimento tecnológico que possibilitou a síntese e produção em grandes volumes destes compostos também nos trouxe as ferramentas computacionais e analíticas que possibilitaram o seu melhor gerenciamento e que a revolução dos meios de comunicação possibilita a disseminação da informação em proporções inimaginadas há uma década.

A estratégia para que a tecnologia nos traga melhor qualidade de vida com o menor impacto ambiental possível baseia-se em uma maior democratização da informação, educação para utilização dos recursos naturais, respeito aos direitos do cidadão e justiça social, levando a sociedade a participar da produção dentro de um desenvolvimento sustentável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABECITRUS. *Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos*. Disponível em: <www.abecitrus.com.br>. Acesso em 04 set. 01.

AGROANALYSIS. *O Defensivo Agrícola*. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas. v. 4, n. 10, p. 7-30, out. 1980.

ALTIERI, M. *Agroecologia: a dinâmica produtiva da agricultura sustentável*. 2.ed. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 1998. (Série Universitária, n.54).

ANDREI, E. Substâncias Tóxicas em Agricultura, Pecuária e Produtos Domissanitários: In: *Nova Classificação Toxicológica*. 2.ed. São Paulo, Andrei, 1987, 229p.

ARRUDA, H. P. de. Receituário agrônomo. In: *Compêndios de defensivos agrícolas*. São Paulo: Andrei, 1990.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BERNES, C. The Swedish Enviromental Protection Agency. In: *Persistant Organic Pollutants*. Disponível em <www.internat.environ.se/documents/pollutants/orggift/organe.html>. Acesso em 29 dez 06.

BRANCO, S. M. *Natureza e agroquímicos*. 2.ed. São Paulo: Moderna, 2003. (Coleção Desafios).

_____. *O Meio Ambiente em Debate*. Moderna: São Paulo, 1988.

BRASIL usa e abusa dos agrotóxicos. Folha de São Paulo, São Paulo, 3 mar. 1998. Agrofolha, p.1-5.

BRASIL. Lei n. 7602. 11 jul.1989: *Lei dos agrotóxicos*. Brasília: IBAMA, 1990.

BULL, D; HATHAWAY, D. *Pragas e Venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo*. Petrópolis: Vozes /OXFAN/FASE, 1986.

CADERNOS de Saúde Pública. v.18, n.2. Rio de Janeiro, mar./abr., 2002.

CARVALHO, M. P. Citros. In: *Alimentos*. São Paulo: FEALQ, 1996. p.171-214.

CHARLIER, C. J.; PLOMTEUX, G. J. *Influence of pesticide residues on human health*. Acta Clinica Belgica, v.1, p.44-49, 1999.

CHENG, H. H. Pesticides in the soil environment: an overview. In: CHENG, H.H. (org.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.1-6.

CLASSIFICAÇÃO dos Pesticidas. Disponível em: <www.sucen.sp.gov.br/docs_tecsegurancacap12cla.pdf>. Acesso em:13 set. 2006.

CODEX ALIMENTARIUS. v.2a. Pesticide Residues. In: *Food. Methods of analysis and sampling*. 2 ed., part 1, Roma. 2000.

COLLINS H. C.; BRAGA B.L.; BONATO P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. Campinas, Ed. Unicamp, 1997. 279p.

D'AMATO C., João P. M. T.; OLAF M. *Instituto de Biofísica Carlos Chagas*

Filho. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências da Saúde, Rio de Janeiro: Quím. Nova. v.25 n..6^a. São Paulo. Nov./Dez., 2001.

DEPETERS, E.J.; FADEL, J.G.; AROSEMENA. A. *Digestion kinetics of neutral detergent fiber and chemical composition within some selected by-products feedstuffs*. Anim. Feed. Sci. Technol., v.67, p.127-140, 1997.

DETERMINAÇÃO de resíduos de pesticidas em laranjas. In: *Manual da Qualidade*. Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ. Seção 10 (65.3120.070).

DÓREA, H. S, LANÇAS, F. M. Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction of Organophosphorus and Synthetic Pyrethroid Pesticides in Cashew Nut and Passion Fruit. *Journal Microcolumn Separations*, v.11, n.5, p.367-375, 1999.

DÓREA, H.S. & SANTOS, A.P. *Agrotóxicos – Parte I: Passado, presente e futuro*. Cadernos UFS- Química e Meio Ambiente, v.II, Fascículo 3, p.87-96, 2000.

DUARTE, M. A. I. *Poluentes Orgânicos Persistentes*. Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade do Brasil. UFRJ, 2002.

EHLERS, E. *Agricultura sustentável: origens e perspectivas de um novo paradigma*. São Paulo: Livros da Terra, 1996.

EJOBI, F. et al.. *Organochlorine pesticide residues* In: cow's milk in Uganda. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.56, p.551-557, 1996.

_____. Extension Toxicology Network. Pesticide information profiles: Chlordane. In: EXTOKNET. 1996. Disponível em: <extoxnet.orst.edu/pips/dicofol.htm> Acesso em 04 mai. 2006.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Assessing soil contamination: a reference manual*. Roma: FAO, 2000. Disponível em: www.fao.org/docrep/003/X2570E00.htm. Acesso em: 30 set. 2006.

FELICONIO, A. L. *Agrotóxicos: riscos para a saúde e o meio ambiente. Produtos Orgânicos Especialmente para o Sítio do Moinho*. Disponível em <www.sitiodomoinho.com/jornal/Powervoice/DefaultNewsShow.asp?Editoria=6&Noticia=35>. Acessado em: 04 out. 2006.

FERREIRA, A. S. Pesticidas no Brasil: impacto ambiental e possíveis conseqüências de sua interação com a desnutrição humana. *Revista Brasileira Saúde ocup*;21(80):51-61, out./dez. 1993.

FLORES, A. V. *Determinação de Resíduos de Organoclorados em Águas e Sedimentos*. Dissertação de Mestrado, Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2000. 61p.

FLORES, A. V et. al. *Organoclorados: um problema de saúde pública*. *Ambiente & Sociedade* v. VII n. 2 jul./dez. 2004. Disponível em: <www.scielo.br/pdf/asoc/v7n2/24690.pdf>. Acesso em: 04 out. 2006

JORNAL FOLHA DE SÃO. *Problemas Sócio Econômicos e Ambientais*. www.scielo.br/pdf/asoc/v7n2/24690.pdf. acessado em 24/03/05 FOLHA, 1999.

GASPARIN, D. C. *Defensivos Agrícolas e seus Impactos sobre o Meio Ambiente*. TCC. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da PUCPR, Curitiba, 2005, 93p. Disponível em: <www.pucpr.br/educacao/academico/graduacao/cursos/ccet/engambiental/tcc/2005/pdf/daniele_gasparin.pdf>. Acessado em: 04/10/2006.

GEISSBÜHLER, H. *Enfoque da indústria agroquímica sobre o controle integrado de pragas (CIP)*. [s.l.]:Ciba: Geigy, 1975.

GELMINI, G. A. *Agrotóxicos: legislação básica*. Campinas: Cargill, 1991. 398p.

GILMAN, A. G. et al. *As bases farmacológicas da terapêutica*. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara/Koogan, 1990. p.7-29.

HARTLEY D.; KIDD H. *The Agrochemicals Handbook*. 2ed. Nottingham, Royal Society of Chemistry, 1987. 750 p.

HECK, M.C.; COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. *Aspectos farmacocinéticos e degradação no meio ambiente dos compostos organoclorados*. Boletim da SBCTA, v.35, n.1/2, p.33-40, 2001.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola*. Disponível em <www.ibge.gov.br> Acesso em 04 set. 03.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, Biorremédio é eficiente na eliminação de herbicidas do solo Agência USP, 2004. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=0101600409> 27 Acessado em: 04/10/2006

IPEN. International POPs Elimination Network. Disponível em <<http://www.ipen.org/ipenweb/aboutipen.html>>. Acesso em 21 ago 06.

LARA, W.H. E BATISTA, G.C. *Pesticidas*. Química Nova, v.15, p.161-166, 1992.

LEMOS H. M. Poluentes Orgânicos Persistentes. In: *A intoxicação Química do Planeta*. Informativo do Instituto Brasil. Pnuma n.60. Jun./Jul 2001.

MACHADO NETO, J.G. *Ecotoxicologia de agrotóxicos*, Jaboticabal, FCAV-FUNEP, 1991 Disponível em: <www.casla.com.br/artigos/a.meiamb.html>. Acesso em 04 out. 2006.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Fruticultura e Estatísticas Agrícolas. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/fruticultura/>> Acesso em 04 set. 2003.

MARTIN, E. S. *Agrotóxicos: intoxicações humanas e contaminação ambiental no projeto Rebojo*. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, 2004.

MDIC. Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Cadeias produtivas. Disponível em <www.mdic.gov.br>. Acesso em 12 set. 2003.

MÍDIO, A. F., MARTINS, D. I. Toxicologia de Alimentos. São Paulo: Varela, 2000. p. 163-252. 30

MUKHERJEE, I; GOPAL, M. *Organochlorine pesticide residues in dairy milk in and around Delhi*. *Jornal da AOAC Internacional*, v.76, n.2, p.283-286, 1993.

NAIDIN, LEANE C. Crescimento e Competição na indústria de Defensivos Agrícolas no Brasil. Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado). CPDA/UFRRJ. Disponível em <www.hipersociologia.org.ar/alas/recibidas/Martins.doc> Acessado em: 10 set. 06.

NEVES, E. M. Economia da produção Citrícola e Efeitos Alocativos. In: *Preços Agrícolas*, Piracicaba, v.14, n.162, Abril, 2000a. p.9-12.

_____. Há oligopólio na produção e exportação de suco concentrado de laranja? In: *Preços Agrícolas*, Piracicaba, v.14 n.63, Maio, 2000b. 2000, p.17-19.

NEVES, M. F.; NEVES, E. M. *The Orange Juice Distribution Channels*. *Journal for the Fruit Producing and Juice European and Overseas Industry* (Fruit Processing/Flussiges Obst), Schonborn: Alemanha, v.9, n.8, p.298-307, 1999.

NEVES, M. F.; NEVES, E. M.; VAL, A. M. *Canais de Distribuição de Suco de Laranja: Características, Ameaças e Oportunidades*. *Revista Laranja*, Cordeirópolis. v.21.n.1, 2000. p.1-28.

NUNES, M. V.; TAJARA, E. H. *Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados*

no homem. Rev. Saúde Pública v.32, n.4, São Paulo. ago, 1998.

OLIVEIRA et al. *Análise de pesticidas, aflatoxinas e análise de macro e microminerais de polpa cítrica peletizada comercial*. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., v.56, n.5, 2004. p.679-682.

OSBORN, T., *Restoring Children Birthrights*. Our Planet, v.8, n.6. UNEP, Nairobi, 1997.

OUR PLANET, Vol.12, n°4. UNEP, Nairobi, 2002

PASCHOAL, A. D. *Biocidas: morte a curto e a longo prazo*. Revista Brasileira de Tecnologia. Brasília, v.14, n.1, jan./fev. 1983a. p.17-27.

_____. *O ônus do modelo da agricultura industrial*. Revista Brasileira de Tecnologia. Brasília, v.14, n.1, jan./fev, 1983b. p. 28-40.

_____. *Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções*, Rio de Janeiro: FGV, 1979.

_____. *Produção Orgânica de alimentos: agricultura sustentável para os séculos XX e XXI, guia técnico e normativo para o produtor, o comerciante e o industrial de alimentos orgânicos e insumos naturais*. Disponível em: <www.sitiodomoinho.com.br>. Acesso em 10 set. 2006.

PERIQUET, A. *Toxicologia y seguridad de los alimentos*. Barcelona: Omega, 1990.

POHL, H.R.; TYLEND, C.A. Breast-feeding exposure of infants to selected pesticides: a public health viewpoint. *Toxicology and Industrial Health*, v.16, n.2, p.65-77, 2000. Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985.[online] Disponível em:<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=568/>. [Acessado em:12/09/2006]

SILVA, S. C. *Brasil é o quarto maior consumidor de agrotóxicos*. O Estado de São Paulo, 18.jul.1999. p.a16. (Geral Ambiente).

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <www.sindag.com.br>. Acesso em 14 fev.05.

SKOOG D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. 836p.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; RODRIGUES, G. S. Uso de agrotóxicos nas diferentes regiões brasileiras: subsídio para a geomedicina. In: *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v.8, p.111-126, 1998.

SUWALSKY M.; RODRIGUES C.; VILLENA F.; AGUILAR F.; SOTOMAYOR C.P. *The pesticide hexachlorobenzene induces alterations in the human erythrocyte membrane. Pesticide Biochemistry and Physiology*. V. 65, p. 205 – 214, 1999.

TAJARA, E. H.; NUNES, M. V.; *Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem*. Rev. Saúde Pública v.38, n.4, São Paulo. ago, 2204

TOMELIN ,C. (ed) *The Pesticide Manua*. 10 ed. Farnham UK, Crop Protection Publication 1994- 55p.

UNISANTOS. Universidade Católica de Santos. In: *Inseticidas Organoclorados*. Disponível em www.unisantos.br/~metropms/unitox/insetic/inset.htm Acesso em 22 set. 06.

WANIA, F. E MACKAY, D. *Global Distillation, Our Planet*, V.8, n.6. UNEP, Nairobi, 1997.

WWF. *Enviromental stories and features from WWF*. Disponível em www.panda.org/news/features/story.cfm?id=2056 . Acesso em 15 dez 06.