



MÁRCIA HELEN DIAS DA MOTA

ANÁLISE DE RESÍDUOS DOS PESTICIDAS ATRAZINA E
SIMAZINA EM MAÇÃ CONSUMIDA NA CIDADE DE GOIÂNIA
– GOIÁS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ECOLOGIA E PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL

GOIÂNIA

2007



MÁRCIA HELEN DIAS DA MOTA

ANÁLISE DE RESÍDUOS DOS PESTICIDAS ATRAZINA E
SIMAZINA EM MAÇÃ CONSUMIDA NA CIDADE DE GOIÂNIA
– GOIÁS.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ecologia e Produção Sustentável da Universidade Católica de Goiás como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ecologia e Produção Sustentável.

Orientador: Prof. Dr. Marçal Antônio Ruggiero

GOIÂNIA

2007

MÁRCIA HELEN DIAS DA MOTA

ANÁLISE DE RESÍDUOS DOS PESTICIDAS ATRAZINA E SIMAZINA EM
MAÇÃ CONSUMIDA NA CIDADE DE GOIÂNIA - GOIÁS

APROVADA EM: 31 / 01 / 2010

Banca examinadora

Prof. Dr. Marçal Antônio Ruggiero (PUC-GO) – Orientador

Prof. Dr. Breno de Faria e Vasconcellos (PUC-GO)

Profª Dra. Maria Helena de Sousa (UFG)

DEDICATÓRIA

Às minhas mães Messias e Elvira pela luta incansável na formação do meu caráter como verdadeira pessoa humana e cidadã consciente de meus direitos e deveres sociais.

À amiga Keyla Helena (*in memoriam*) que me ensinou que vale a pena lutar por um sonho mesmo que ele pareça inacessível.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo nesta vida.

Ao meu orientador, professor Dr. Marçal Antônio Ruggiero que com muita competência me aconselhou e contribuiu para o meu conhecimento.

A cada um dos professores do Curso, por terem proporcionado o meu contato com novas perspectivas de visão do mundo, me permitindo exercer agora uma maior contribuição para o desenvolvimento da sociedade.

A Professora Ms. Sandra Regina que nunca se enfadou em compartilhar seus conhecimentos comigo, viabilizando a aplicação de métodos e técnicas com o rigor necessário a uma pesquisa científica.

Aos Professores Dr. Salvador de Carvalho e Ms. Rodrigo Mariano da Silva, que acreditaram em meu potencial e me recomendaram para ser aluna desta Universidade.

Ao casal de amigos, Sr. José Dalmo e Sônia Vasconcelos que confiaram na minha capacidade intelectual e moral, me incentivando e tornando financeiramente possível essa empreitada.

Às colegas de turma, Andréia Magalhães e Adibe Khouri que passaram a fazer parte da minha lista de pessoas com quem posso contar para dividir alegrias ou tristezas, com a confiança que se deposita em poucos.

Às colegas de serviço que se transformaram em amigas verdadeiras, Sheyla Bonfim, Fernanda Fraga e Vera Lúcia Cardoso que muito me ajudaram com apoio emocional e psicológico, além de compartilharem conhecimentos científicos muito úteis.

Aos colegas e amigos do Colégio Estadual do Setor Sudoeste, por me incentivarem e ajudarem a dissipar as dúvidas iniciais a respeito da viabilidade de iniciar mais esse degrau na minha escalada acadêmica, em um momento familiar tão delicado.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente me ampararam nessa caminhada, seja com preces, palavras amigas ou auxílio intelectual.

“Quando a última árvore tiver caído...

...quando o último rio tiver secado...

...quando o último peixe for pescado...

...vocês irão entender que dinheiro não se come.”

Greenpeace

RESUMO

Neste trabalho, foram feitas análises de amostras de maçãs, adquiridas em diversas localidades da cidade de Goiânia, Goiás, com o intuito de verificar se as mesmas estão contaminadas com resíduos dos herbicidas atrazina e simazina, amplamente utilizados na agricultura brasileira. Para isso, foram feitos testes com amostras certificadamente cultivadas sem adição desses produtos (branco) e comparados os resultados com os testes efetuados nas amostras reais, do fruto consumido pela população em geral. A amostra foi macerada e homogeneizada com C₁₈, colocada em uma coluna com sílica gel e eluída com 10 mL de acetona. Em seguida, o filtrado foi evaporado e rediluído em 1,0 mL de acetona, a fim de ser aplicado no cromatógrafo. A técnica utilizada foi a da cromatografia gasosa, cuja metodologia é de amplo conhecimento da comunidade científica, e foi escolhida tanto pela precisão quanto pela disponibilidade de aparelhagem. O desenvolvimento deste trabalho é uma tentativa de fornecer mais alicerces para a luta pelo desenvolvimento de uma agricultura sustentável, que exerça uma influência negativa relativamente menor que as atuais práticas.

Palavras-chave: maçã, herbicidas, desenvolvimento sustentável, atrazina, simazina.

ABSTRACT

In this work, were analyzed samples of apples purchased at several locations in the city of Goiânia, Goiás, in order to verify that they are contaminated with residues of the herbicides atrazine and simazine, widely used in the brazilian agriculture. For this, tests were made with a certified samples grown without addition of these products (white) and compared the results with tests performed on real samples of the fruit consumed by the general population. The sample was macerated and homogenized with C₁₈, placed in a column with silica gel and eluted again with 10 ml of acetone. Then it was evaporated and eluded again in 1.0 ml of acetone, in order to be applied in the chromatograph. The technique used was gaseous chromatography, whose methodology is widely known by the scientific community, and was chosen by both the precision as the availability of the equipment. The development of this work is an attempt to provide further foundation for the struggle for development of sustainable agriculture, which carries a negative influence on less than current practice.

Keywords: apple, herbicides, sustainable development, atrazine, simazine.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fórmula estrutural da molécula de atrazina -----	32
Figura 2: Fórmula estrutural da molécula de simazina -----	33
Figura 3: Fotografia de maçã da variedade Fuji. -----	34
Figura 4: Visão superior do injetor do cromatógrafo -----	46
Figura 5: Visão posterior do cromatógrafo, mostrando aparelhagem interna responsável pela ventilação do sistema -----	47
Figura 6: Curva de calibração da atrazina, relacionando a área da curva (pA) com a concentração da amostra (mg/Kg) -----	51
Figura 7: Curva de calibração da simazina, relacionando a área da curva (pA) com a concentração da amostra (mg/Kg) -----	52
Figura 8: Cromatograma obtido das amostras de maçã cultivada sem herbicidas, contaminadas com concentrações conhecidas dos pesticidas, nas condições descritas anteriormente -----	53
Figura 9: Cromatograma obtido da amostra padrão de Atrazina (500mg/Kg) conforme descrito anteriormente -----	54

Figura 10: Cromatograma obtido da amostra padrão de Simazina (500mg/Kg) conforme descrito anteriormente. ----- 55

Figura 11: Cromatograma obtido das amostras de maçã cultivada sem herbicidas, nas condições descritas anteriormente ----- 56

Figura 12: Cromatograma obtido das amostras de maçã adquiridas na Região Sudoeste da cidade de Goiânia, nas condições descritas anteriormente. ----- 57

Figura 13: Cromatograma obtido das amostras de maçã adquiridas na Região Central da cidade de Goiânia, nas condições descritas anteriormente. ----- 58

Figura 14: Cromatograma obtido das amostras de maçã adquiridas na Região Norte da cidade de Goiânia, nas condições descritas anteriormente. ----- 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção, área colhida e rendimento médio da cultura de maçã no Brasil, entre 1990 e 2005. -----	36
Tabela 2: Produção e área colhida da cultura de maçã nos principais estados produtores no Brasil, entre 1990 e 2005. -----	37
Tabela 3: Dados sobre exportações de maçã no Brasil (em toneladas), destacando a forma de comercialização e o destino das mesmas, entre 1996 e 2005. -----	38
Tabela 4: Dados sobre importações de maçã no Brasil (em toneladas), destacando a forma de comercialização e a origem das mesmas, entre 1996 e 2005. -----	38
Tabela 5: Dados sobre os valores movimentados nas exportações de maçã no Brasil (USD mil, FOB), destacando a forma de comercialização e o destino das mesmas, entre 1996 e 2005. -----	39
Tabela 6: Dados sobre os valores movimentados nas importações de maçã no Brasil (USD mil, FOB), destacando a forma de comercialização e a origem das mesmas, entre 1996 e 2005. -----	39

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Dados obtidos através de injeções de amostras de maçã contaminadas com atrazina e simazina numa concentração de 200 mg/Kg. ----- 49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UCG – Universidade Católica de Goiás

C₁₈ - octadecilsilano

IAPAR – Instituto Agrônômico do Paraná

FAO – Food and Agriculture Organization

ONU – Organização das Nações Unidas

EUA – Estados Unidos da América

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

DDT – diclorodifeniltricloroetano

BHC - hexaclorociclobenzeno

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

PNDA – Programa Nacional de Defensivos Agrícolas

PND – Plano Nacional de Desenvolvimento

SNCR – Sistema Nacional de Crédito Rural

ICM – Imposto sobre Circulação de Mercadorias

IPI – Imposto sobre Produtos Industrializados

ABPM – Associação Brasileira dos Produtores de Maçãs

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

PAM – Produção Agrícola Municipal

LSPA – Levantamento Sistemático da Produção Agrícola

IQSC – Instituto de Química de São Carlos

USP – Universidade de São Paulo

mg/Kg – partes por milhão

μL – microlitro (10^{-6}L)

mL – mililitro (10^{-3}L)

min - minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 BREVE HISTÓRICO DOS PESTICIDAS	20
2.1 Classificação dos agrotóxicos quanto aos grupos químicos	22
2.1.a Organoclorados	22
2.1.b Organofosforados	23
2.1.c Carbamatos	23
2.1.d Piretróides	24
2.1.e Outros Grupos Químicos	24
2.2 Histórico dos agrotóxicos no Brasil	25
2.3 Características Gerais dos agrotóxicos pesquisados neste trabalho	31
2.3.1 Atrazina	31
2.3.2 Simazina	32
2.3.3 Licenciamento dos produtos	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Material analisado	34
3.2 Origem das amostras	40
3.3 Material utilizado para a extração das amostras e/ou preparo das soluções usadas	40
3.4 Extração das amostras	41
3.5 Soluções	42

3.6 Procedimentos experimentais	43
3.7 Padronização dos parâmetros cromatográficos	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Validação do método	48
4.1.1 Curvas de calibração	48
4.1.2 Percentual de recuperação	48
4.1.3 Análise dos cromatogramas	49
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento crescente da população mundial e o seu freqüente êxodo para os centros urbanos, o mundo enfrenta atualmente uma demanda crescente na produção de alimentos.

Somente a ampliação das áreas de plantio não é suficiente para suprir tão grande necessidade e é uma ação que não pode ser realizada indiscriminadamente, já que coloca em risco a preservação de biomas de incalculável valor ambiental. Por isso, há uma luta constante tanto pelo controle de agentes biológicos que possam prejudicar a produção das lavouras quanto na tentativa de se melhorar a produtividade do solo (EMBRAPA, 2004).

Usualmente, utilizam-se quatro métodos principais no controle de doenças e pragas, que podem ser usados de forma individual ou em combinações adequadas a cada problema. São eles:

1. Exclusão: não permite a entrada do agente patogênico em uma localidade em que nunca foram introduzidos;
2. Erradicação: destruição dos espécimes doentes, a fim de não propagar os agentes patogênicos (como exemplo, bactérias, vírus e fungos);
3. Resistência: desenvolver, através da engenharia genética, plantas com capacidade de resistir à invasão dos microorganismos;
4. Proteção: aplicação externa de substâncias fungicidas, bactericidas ou inseticidas, que protejam a planta do ataque das “pragas”, normalmente eliminando ou repelindo as mesmas.

Desses quatro métodos disponíveis, a escolha normalmente recai sobre o uso de defensivos agrícolas (agrotóxicos) que possam ajudar a proteger as plantações de doenças e parasitas, permitindo colheitas melhores e uma distribuição mais farta de alimentos.

O modelo de produção agrícola convencional baseia-se no uso de tecnologias voltadas para priorizar a produtividade das lavouras em curto prazo, através do uso intensivo de pesticidas e adubos químicos sintéticos. Com isso, verifica-se que o calendário de aplicação de fertilizantes e agrotóxicos ao invés de seguir as necessidades das culturas, obedece a datas mensais de acordo com a conveniência do agricultor.

Essa forma de aplicação de fertilizantes e agrotóxicos é extremamente prejudicial, pois a utilização desse tipo de implemento exige um manejo adequado e diferenciado para cada substância. É necessário ter um controle rígido sobre os métodos de aplicação, as dosagens e o tempo de espera até a colheita.

Os riscos da presença de resíduos tóxicos em níveis não toleráveis são incontestáveis, uma vez que a situação dos agrotóxicos no meio rural brasileiro é alarmante e se encontra sem controle adequado. As dosagens, prazos de carência e registros não são respeitados pelos agricultores em geral. Quando se pesquisam resíduos em produtos colhidos, verifica-se uma alta frequência de casos positivos, ultrapassando os limites pré-estabelecidos (Ribeiro, 2001). Determinados produtos nacionais têm encontrado obstáculos à exportação por não se enquadrarem nos dispositivos regulamentares (excesso de resíduos tóxicos) do mercado internacional (EMBRAPA, 2004).

Diversas entidades apontam para práticas que causem menores impactos ambientais, econômicos e sociais. Segundo o Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR (2005), o que se

tenta fazer, na maioria dos casos, não é abolir o uso de “agrotóxicos” e sim adotar práticas nas quais o uso não seja tão prejudicial para os ecossistemas como um todo

Como uma alternativa viável, a EMBRAPA (2004) aponta a necessidade de introduzir no sistema agrícola adotado no cerrado brasileiro a rotação de culturas, uma vez que hoje predomina na Região Centro-Oeste a monocultura da soja que tende a provocar a degradação física, química e biológica do solo, queda na produtividade das culturas e desenvolvimento de doenças, pragas e plantas daninhas. As culturas indicadas para essa alternância são gramíneas, como milho e pastagens, que exploram o solo de uma maneira diferente das leguminosas.

O desenvolvimento de uma agricultura sustentável evidencia a preocupação atual com a saúde e o bem estar da população e com as condições do meio ambiente em si, à medida que técnicas mal utilizadas prejudicam ambas as partes, principalmente a médio e longo prazo. (IAPAR, 2005).

Há que se considerar a produção agrícola como uma totalidade maior e mais complexa do que a simples soma das partes como adubação, controle de pragas e doenças, gestão dos resíduos, entre outros. Assim, a produção deve ser planejada de forma integrada, considerando a propriedade como um "organismo vivo", dinâmico e repleto de interações entre cada parte que não pode ser descolada do todo. Portanto, é imprescindível desenvolver todos os aspectos que visam a sustentabilidade do processo produtivo, ou seja, ecológicos, culturais, econômicos, políticos e sociais (Planeta Orgânico, 2005).

2 BREVE HISTÓRICO DOS PESTICIDAS

Os produtos utilizados nas plantações para controle dos diversos tipos de pragas, são de uso amplo por boa parte da sociedade e possuem diversas nomenclaturas, de acordo com a sua utilização e o interesse envolvido.

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

As várias terminologias adotadas são um interessante exemplo da multiplicidade de visões que cercam essas substâncias químicas utilizadas na agricultura. Para as indústrias produtoras desses compostos o termo mais utilizado é “defensivo agrícola”, pois protegem os produtos agrícolas da ação de pragas que poderiam causar prejuízos econômicos. A literatura anglo-americana emprega o termo pesticida, mas exprime a idéia equivocada de combater apenas pestes. Praguicida é igualmente um termo muito limitado, não representando a realidade desses compostos que agem também em organismos que não são consideradas pragas. O termo mais comumente usado na atualidade no meio agrícola e na sociedade como um todo, é agrotóxico. Agrotóxico tem sentido amplo, incluindo todos os produtos utilizados nos agro ecossistemas para combater pragas e doenças. Essa terminologia não foge do sentido ‘tóxico de uso agrícola’ (agro + tóxico), tendo a toxicologia como ciência que estuda seus efeitos (Paschoal, 1979).

A denominação agrotóxico surge no movimento ambientalista brasileiro, no início da década de 1980, e a pretensão era dar conotação forte e pejorativa a esses produtos, como forma de alertar a sociedade sobre sua prejudicialidade. O intuito também era de abrir a discussão sobre os “defensivos agrícolas”, referência utilizada pelos fabricantes destes produtos (Zambrone, 1986).

Agrotóxicos são “substâncias químicas, naturais ou sintéticas, destinadas a matar, controlar ou combater de algum modo as pragas, no sentido mais amplo: tudo aquilo que ataca, lesa ou transmite enfermidades às plantas aos animais e ao homem” (Zambrone, 1986).

A FAO (*Food and Agriculture Organization*) entidade que faz parte da estrutura da ONU (Organização das Nações Unidas) define os pesticidas como: Qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou controlar pragas, incluindo vetores de enfermidades de animais e seres humanos que prejudiquem ou interfiram na produção, processamento, estocagem, transporte ou comercialização de alimentos, produtos agrícolas, madeira e produtos da madeira, ou rações para animais, ou aqueles que podem ser administrados em animais para controle de insetos, aracnídeos, ou outras pragas internas ou externas a seus corpos.

De acordo com a Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, agrotóxicos são conceituados da seguinte forma:

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

As definições descritas se referem a substâncias produzidas ou manipuladas pelo homem para conter a ação de quaisquer organismos que possam, por ventura, causar dano às plantas, animais e ao homem. Todavia, esses mesmos produtos também podem causar danos

ao meio ambiente, onde há uma delicada interação entre os indivíduos, que está sendo amadurecida há milhões de anos.

Os “pesticidas” têm sido utilizados no mundo em várias situações (Himel et al, 1990):

- 1) para aumento da produtividade na agricultura, com melhoria na qualidade e quantidade de alimentos e fibras;
- 2) controle de pragas na silvicultura;
- 3) uso no setor comercial, industrial, municipal e militar para controle de ervas daninhas, ratos e diversos insetos;
- 4) em campanhas de saúde pública, para o controle de mosquitos e ratos que transmitem doenças;
- 5) em residências e jardins para o combate a diversos insetos.

Ainda segundo o mesmo autor, podem ser aplicados nos cultivos como: tratamentos de pré-plantio, pré-emergência das plantas, pós-emergência e na esterilização do solo.

Os tipos de formulações mais comuns são as formulações pulverizáveis, como os emulsificantes e os pós molháveis; as formulações granulares e as misturas líquidas ou soluções concentradas.

2.1 Classificação dos agrotóxicos quanto aos grupos químicos

Os agrotóxicos usados para combater as pragas possuem diferenciações quanto aos grupos químicos.

Os grupos químicos mais comuns são os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, fenóis entre outros (Bull & Hathaway, 1985 e Zambrone, 1986).

2.1.a Organoclorados

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

Com relação a outros grupos químicos, estes compostos são geralmente menos tóxicos em termos de toxicidade aguda¹, porém são mais persistentes no corpo humano e no meio ambiente, podendo permanecer ativo em longo prazo (Gilman et al, 1990).

Os organoclorados podem ser absorvidos via oral, respiratória ou dérmica; com mecanismo de ação pouco conhecido estes compostos agem no sistema nervoso central e periférico. Eles são armazenados na gordura do organismo e por isso são cumulativos e potencialmente teratogênicos², mutagênicos³ e carcinogênicos⁴.

2.1.b - Organofosforados

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

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

2.1.c - Carbamatos

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

São menos tóxicos que os fosforados e mais tóxicos que os clorados (contaminação aguda), degradam-se relativamente rápido e não se acumulam em tecidos gordurosos.

¹ Toxicidade aguda refere-se ao efeito tóxico que apresenta uma reação imediata, com o organismo mostrando rapidamente os sintomas. É uma toxicidade reversível, sendo provocada por doses únicas porém elevadas dos agrotóxicos.

² Teratogenia = produção de monstruosidade.

³ Modificação na informação genética que resulta em células ou indivíduos com alterações fenotípicas.

⁴ Cancerígeno

Possuem ação mais curta que os organofosforados, com relação à função reguladora da acetilcolinesterase, porém, vários produtos deste grupo químico foram banidos em outros países pelos seus efeitos cancerígenos (Arruda, 1990).

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

2.1.d - Piretróides

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

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

2.1.e - Outros grupos químicos

Existem ainda outros grupos químicos como o grupo das triazinas, que contém nitrogênio em sua formulação e são muito tóxicos; os dinitrofenóis e fenoxiácidos que juntamente com o pentaclorofenol são compostos derivados dos fenóis, de formulação orgânica ligados geralmente a metais e são altamente tóxicos.

Os grupos químicos dos compostos inorgânicos mercuriais, que são cumulativos no organismo, os arsenicais são considerados venenos "celulares", ocasionando vários distúrbios intestinais.

São encontrados ainda uma infinidade de compostos que são menos utilizados, porém, não menos tóxicos que os relacionados acima.

Os agrotóxicos possuem variadas classificações, pois além de serem de determinado grupo químico, eles podem ser inseticidas, fungicidas, herbicidas são usados para conter ervas daninhas invasoras; formicidas ou acaricidas.

São encontrados outros produtos com fins semelhantes como: aficidas, antibióticos, antibrotantes, bactericidas, espalhantes, adesivos, cupinicidas, hormônios vegetais, nematicidas e ovicidas (Arruda, 1990).

No modelo agrícola atual, estas substâncias se destacam como importantes insumos que auxiliam na produção.

Aos biocidas são também atribuídos acréscimos na produtividade na associação com sementes geneticamente melhoradas, fertilizantes, corretivos, máquinas e implementos mais eficientes.

2.2 Histórico dos agrotóxicos no Brasil

As práticas agrícolas começaram há cerca de dez mil anos atrás em regiões da África e Ásia (Ehlers, 1996).

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 (Ehlers, 1996).

O lento avanço das técnicas e do manejo agrícola possibilitou que, apenas, em meados do século XVIII d.C. ocorresse a Primeira Revolução Agrícola na Europa (Ehlers, 1996).

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 de plantio de leguminosas (Ehlers, 1996).

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 (Ehlers, 1996).

O importante equilíbrio entre as atividades pastoris e as lavouras começou a ser rompido no final do século XIX (Ehlers, 1996).

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 biocidas.

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.

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.

O “progresso na agricultura” chega de forma contundente nos países pobres, entre os quais 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 uma grande trapaça; pois aumentou a concentração de terra e tornou precária a vida dos pequenos agricultores descapitalizado, como também não solucionou o problema da fome no mundo.

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 venenos agrícolas. A importação e utilização de venenos agrícolas no Brasil iniciou-se por volta de 1950 (EMBRAPA, 2004).

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) (EMBRAPA, 2004).

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 arsênio, mercúrio, bário, enxofre, entre outros. Alguns destes ainda são utilizados até hoje (Bull & Hathaway, 1986).

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

Nos EUA e na Europa 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 (Bull & Hathaway, 1986).

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 DDT, BHC, Parathion, entre outros, passaram a ocupar o recente 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 transnacionais, de variados ramos como: farmacêuticos, petroquímicos, sementes e até de máquinas. Pode-se observar uma estreita ligação entre biocidas e as empresas que trabalham com a química fina, setor que requer ampla tecnologia e grande investimento (ANVISA, 2003).

Estas empresas aproveitam suas linhas de produção, estrutura de comercialização, pesquisa e desenvolvimento, para também manipularem estes produtos.

No Brasil, 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, retenona 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 (Paschoal, 1979).

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 infraestrutura existente nas empresas nacionais.

A partir de 1950, cresceu 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, 1983-a; Bull & Hathaway, 1986).

A finalidade principal do programa era tornar o país auto suficiente na produção de venenos agrícolas, pois grande parte dos produtos ainda continuava a ser importada.

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, 1983-b). 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, 1983-b).

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, 1983-b).

Os incentivos e estímulos para as indústrias de agrotóxicos configuram-se numa ampla estratégia em benefício das indústrias. Eram oferecidas isenções de impostos, políticas de fomento à instalação de fábricas e créditos subsidiados (Bull & Hathaway, 1986).

No âmbito comercial, desde o final da década de 1960, os biocidas 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 biocidas foi o SNCR (Sistema Nacional de Crédito Rural). A venda destes insumos era

financiada ao produtor, pelo governo, em empréstimos com prazos elásticos de até 2 anos (Bull & Hathaway, 1986).

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 deveriam ser aplicados na compra de biocidas, fertilizantes, sementes e serviços relacionados aos insumos.

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 (Geissbühler; 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, ainda de acordo com Geiissbühler, o terceiro maior consumidor 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.

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 à 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.

Dentre os diversos impactos negativos no meio ambiente, pode ser ressaltado 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.

2.3 Características gerais dos agrotóxicos pesquisados neste trabalho

Os agrotóxicos pesquisados nesse trabalho possuem as seguintes características gerais, de acordo com a ANVISA (2006):

2.3.1 Atrazina

2.3.1.a Grupo químico: Triazina

2.3.1.b Classe: Herbicida

2.3.1.c Classe toxicológica III - Medianamente tóxico

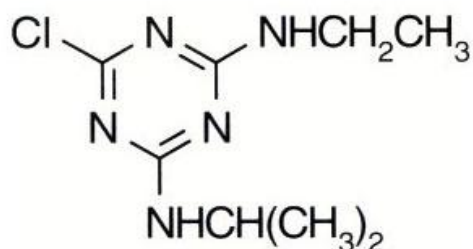
2.3.1.d Nome químico: 6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

2.3.1.e Contaminantes de importância toxicológica no ingrediente ativo: Limite máximo de N-nitrosaminas = 0,5 mg/Kg

2.3.1.f Fórmula bruta: $C_8H_{14}ClN_5$

2.3.1.g Fórmula estrutural (Fig. 1):

Figura 1: Fórmula estrutural da molécula de atrazina.



2.3.2 Simazina

2.3.2.a Grupo Químico: Triazina

2.3.2.b Classe: Herbicida

2.3.2.c Classificação Toxicológica: III - Medianamente tóxico

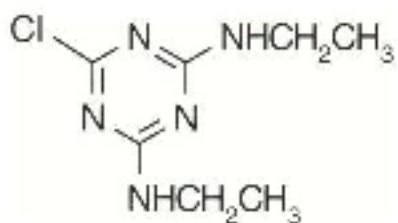
2.3.2.d Nome Químico (IUPAC): 6-chloro-N2,N4-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

2.3.2.e Contaminantes de Importância Toxicológica no ingrediente ativo: Limite máximo de N-nitrosaminas = 0,5 mg/Kg.

2.3.2.f Fórmula Bruta: $C_7H_{12}ClN_5$

2.3.2.g Fórmula Estrutural (Fig. 2)

Figura 2: Fórmula estrutural da molécula de simazina



2.3.3 Licenciamento dos produtos

Para que seja comercializado e utilizado em um determinado país, todo produto químico necessita de autorização das autoridades governamentais competentes. Para os herbicidas investigados nesse trabalho, o respaldo legal se encontra em anexo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material analisado

Segundo as normas de classificação de maçãs da Associação Brasileira dos Produtores de Maçãs (ABPM, 2001), entende-se por maçã o fruto da espécie *Malus domestica* borkh, sendo o termo referente a aproximadamente 20 mil variedades distintas. Na morfologia botânica, sua classificação é de pseudo-fruto, pois a parte comestível que se desenvolve não é originada do ovário da flor.

Para essa pesquisa, foram utilizadas amostras da variedade Fuji (Fig.3)

Figura 3: Fotografia de maçã da variedade Fuji.



A macieira é uma planta perene, de origem européia, de porte arbóreo, que se desenvolve preferencialmente em climas mais frios, sem a presença sistemática de geadas nos períodos de frutificação (Joly, 1993).

Por essa razão, conforme pode ser observado na tabela 2, os estados brasileiros que se destacam na produção de maçãs estão na Região Sul, onde o clima é mais ameno e possui uma divisão mais clara entre estações frias e quentes.

A referida planta pertence à Divisão Magnoliophyta, Classe Magnoliopsidae, Subclasse Rosidae e Família Rosaceae (Sousa, 2005)

São cultivadas comercialmente no mundo, cerca de 4 mil variedades e no Brasil a adaptação ocorreu para 10 delas, sendo mais frequentemente encontradas as variedades Fuji e Gala, quase exclusivamente na Região Sul do país.(ABPM, 2001).

A maçã é apreciada de diferentes formas, seja *in natura*, em sucos, doces em calda ou cristalizados, iogurtes e outros derivados (ABPM, 2001)

A produção orgânica da maçã ainda se encontra em fase de implantação em pequenas propriedades ou para consumo próprio, restringindo muito a presença desse produto no mercado consumidor. Isto se deve ao fato da planta se apresentar muito sensível a pragas e infestações, principalmente em um país de clima tropical como o Brasil (EMBRAPA, 2004).

A agricultura orgânica pode ser definida como um sistema de produção que procura fazer o mais próximo da natureza. Por isso, exclui o uso de agrotóxicos, fertilizantes solúveis, hormônios e qualquer tipo de aditivos químico. Devem ser sistemas economicamente produtivos com eficiência na utilização dos recursos naturais, respeito ao trabalho, além do reduzido uso de insumos externos ao sistema. Os alimentos produzidos precisam ser livres de resíduos tóxicos, mesmo após o processamento. A agricultura orgânica reúne todos os modelos não convencionais de agricultura biodinâmica, natural, biológica, permancultura ou agroecológica, para se contrapor ao modelo convencional (IAPAR, 2005).

Esta fruta ocupa o 3º lugar em consumo médio de frutas pela população brasileira das classes média e baixa, perdendo apenas para a laranja e a banana (ABPM, 2001). Uma vez que ela é rica principalmente em sais minerais, carboidratos e agentes anti-oxidantes, torna-se importante para a saúde populacional (ABPM, 2001).

A análise dos dados comerciais demonstra a importância desse produto, justificada pelo aumento crescente tanto na produção nos últimos 25 anos (Tabelas 1 e 2), quanto na comercialização nos últimos 10 anos (Tabelas 3, 4, 5 e 6)

Tabela 1: Produção, área colhida e rendimento médio da cultura de maçã no Brasil, entre 1990 e 2005.

Ano	Produção (mil ton.)	Área colhida (mil ha)	Rendimento médio (Kg/ha)
1990	408	22	18.249
1991	395	26	15.419
1992	450	24	18.605
1993	524	26	20.430
1994	525	27	19.362
1995	515	27	19.277
1996	526	25	20.753
1997	595	26	22.530
1998	594	26	22.554
1999	703	29	24.629
2000	865	30	28.790
2001	716	31	23.144
2002	857	32	27.202
2003	842	32	26.697
2004	980	33	29.709
2005 ¹	849	36	23.522

Nota: ¹ Estimativa.

Fonte: Produção, área e rendimento médio: IBGE – Produção Agrícola Municipal (PAM - 1990 a 2004) e Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA - julho/2006).

Elaboração: Secretaria de Política Agrícola-MAPA.

Tabela 2: Produção e área colhida da cultura de maçã nos principais estados produtores no Brasil, entre 1990 e 2005.

Santa Catarina			Rio Grande do Sul		Paraná		São Paulo	
Ano	Produção (mil ton.)	Área colhida (mil ha)	Produção (mil ton.)	Área colhida (mil ha)	Produção (mil ton.)	Área colhida (mil ha)	Produção (mil ton.)	Área colhida (mil ha)
1990	228	11	147	7	25	2	8	1
1991	187	13	164	9	25	2	19	1
1992	240	12	175	10	19	2	15	1
1993	284	12	199	11	28	2	12	1
1994	223	13	263	11	26	2	12	1
1995	247	14	231	10	25	2	11	1
1996	299	13	193	9	23	2	11	1
1997	335	14	221	10	29	2	11	1
1998	325	14	235	11	27	2	7	0
1999	335	14	336	13	27	2	5	0
2000	450	15	384	14	26	1	4	0
2001	379	15	304	14	30	2	3	0
2002	475	16	347	14	33	2	3	0
2003	475	16	329	13	35	2	2	0
2004	583	18	353	13	41	2	2	0
2005 ¹	474	19	328	15	45	2	2	0

Nota: ¹ Estimativa.

Fonte: Produção, área e rendimento médio: IBGE – Produção Agrícola Municipal (PAM - 1990 a 2004) e Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA - julho/2006).

Elaboração: Secretaria de Política Agrícola-MAPA.

Tabela 3: Dados sobre exportações de maçã no Brasil (em toneladas), destacando a forma de comercialização e o destino das mesmas, entre 1996 e 2005.

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Maçãs frescas										
Total	3.309	20.725	10.706	57.438	64.480	35.786	65.927	76.466	153.043	99.332
Holanda	2.258	18.256	6.989	37.158	30.612	19.618	25.343	30.312	57.360	28.882
Reino Unido	670	1.158	3.587	7.620	11.509	3.760	8.119	7.953	17.859	14.877
Suécia	-	-	-	-	1.135	342	2.963	5.909	9.782	8.983
Alemanha	-	-	-	333	6.160	2.880	5.408	6.254	15.396	8.398
Maçãs secas										
Total	19	0	2	11	39	8	8	2	2	10
Argentina	4	0	2	0	-	0	-	-	-	3
Uruguai	0	0	-	-	-	0	-	-	-	3
Chile				10	29	8	8	2	1	3
Espanha										1

Fonte: MDIC.

Elaboração: Secretaria de Política Agrícola-MAPA.

Tabela 4: Dados sobre importações de maçã no Brasil (em toneladas), destacando a forma de comercialização e a origem das mesmas, entre 1996 e 2005.

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Maçãs Frescas										
Total	158.625	116.651	126.150	66.377	43.65	80.374	53.48	42.363	42.478	67.510
Argentina	107.927	94.548	97.859	50.521	27.072	57.696	39.283	27.615	33.869	52.727
Chile	24.676	9.543	19.571	9.607	10.601	20.338	13.314	13.408	7.897	9.348
Uruguai	1.763	403	780	859	362	109	11	545	468	1.998
Espanha	280	91	18	-	241	40	18	161	75	1.762
Maçãs Secas										
Total	45	70	69	76	48	28	22	20	28	42
Argentina	18	39	43	61	30	23	22	10	28	42
Est. Unidos	22	0	-	0	0	-	-	0	0	-
Chile	5	30	26	16	15	5	-	9	-	-
China	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-

Fonte: MDIC.

Elaboração: Secretaria de Política Agrícola-MAPA.

Tabela 5: Dados sobre os valores movimentados nas exportações de maçã no Brasil (USD mil, FOB), destacando a forma de comercialização e o destino das mesmas, entre 1996 e 2005.

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Maçãs frescas										
Holanda	1.083	9.912	3.463	18.260	13.415	9.266	11.657	14.319	26.584	12.684
Reino Unido	395	731	2.147	4.801	6.331	2.264	4.071	3.750	8.055	7.079
Alemanha	-	-	-	231	2.971	1.333	2.854	3.313	7.592	4.014
Suécia	-	-	-	-	627	204	1.360	3.025	4.594	3.547
Total	1.787	11.297	5.667	30.153	30.757	18.139	31.403	37.834	72.550	45.771
Maçãs secas										
Uruguai	0	1			-	0	-			13
Argentina	8	1	7	2	-	0	-			12
Espanha	-	-	-	-	-	-	-			10
Chile	-	-	-	23	75	21	21	4	4	7
Total	53	1	7	24	80	22	21	5	6	43

Fonte: MDIC.

Elaboração: Secretaria de Política Agrícola-MAPA

Tabela 6: Dados sobre os valores movimentados nas importações de maçã no Brasil (USD mil, FOB), destacando a forma de comercialização e a origem das mesmas, entre 1996 e 2005.

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Maçãs frescas										
Argentina	62.628	45.805	44.271	21.394	14.006	22.172	13.627	10.996	14.647	23.360
Chile	12.307	3.283	6.933	3.126	4.161	5.834	3.908	4.090	2.672	3.394
Espanha	156	43	14	-	107	13	10	99	41	1.112
Uruguai	779	227	398	366	129	38	5	155	136	912
Total	87.803	55.681	55.408	27.183	21.134	29.232	17.957	15.764	17.641	30.044
Maçãs secas										
Argentina	131	234	219	261	125	96	83	34	86	135
Estados Unidos	102	2	-	1	1	-	-	0	0	-
Chile	27	148	121	74	60	18	-	28	-	-
China	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
Total	260	387	341	336	190	113	83	63	86	135

Fonte: MDIC.

Elaboração: Secretaria de Política Agrícola-MAPA.

3.2 Origem das amostras

Para as experiências, exemplares da variedade Fugi, foram comprados em diferentes locais da cidade de Goiânia – Goiás, na primeira quinzena do mês de setembro de 2006.

Amostra testemunha, cultivada organicamente, sem adição de pesticidas, cedidas pelo Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças, Laboratório de Cromatografia do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, IQSC/USP.

Amostra real 1 – Adquirida em uma loja de rede de supermercados, na região Sudoeste da capital.

Amostra real 2 – Adquirida em uma loja de rede de supermercados, na região Norte da capital.

Amostra real 3 – Adquirida em estabelecimento de pequeno porte na região central da cidade.

3.3 Material utilizado para a extração das amostras e/ou preparo das soluções usadas

3.3.a) Acetona P.A.: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

- Fabricante: VETEC QUÍMICA FINA LTDA
- Lote: 011026

3.3.b) Álcool Metílico – Metanol: CH_3OH

- Fabricante: VETEC QUÍMICA FINA LTDA
- Lote: 033165

3.3.c) DSC_{18}

- Fabricante: SUPELCO

- Lote: SP3677A

3.3.d) Sílica gel 60: (SILICAGEL G para TLC 60)

- Fabricante: Merck Darmstadt - Germany

- Lote: 024

3.3.e) Microseringas de 10 μ L (Hewlett – Packard, Little falls, EUA)

3.3.f) Micropipetas Finnpiptette (LABSYSTEMS, Helsinki, Finlândia), com volume ajustável de 10 a 100 μ L e de 100 a 1000 μ L.

3.3.g) Balança analítica (Sartorius, Goettingen, Alemanha), com precisão de $\pm$ 0,0001g

3.4 Extração das amostras

O procedimento de extração das amostras foi padronizado, seguindo as seguintes etapas:

3.4.a) Lavar as maçãs e enxaguar em água destilada.

3.4.b) Retirar as sementes, tomando o cuidado de não desprezar quantidade significativa de polpa.

3.4.c) Triturar a polpa no liquidificador, juntamente com a casca, até formar uma massa homogênea.

3.4.d) Colocar em um béquer 0,5g da amostra e 0,5g de C₁₈, homogeneizando com bastão de vidro até secar a mistura.

3.4.e) Deixar em repouso por 3 horas (CARDOSO, 2004)

3.4.f) Num cartucho de C₁₈ vazio, colocar 0,5g de sílica gel (após esta ficar na estufa, a 180°C por 5 horas consecutivas), 0,5g da amostra que estava em repouso e passar 10,0ml de acetona.

3.4.g) Transferir para um frasco de penicilina e evaporar até a secura, em capela, sobre agitador magnético a 50°C.

3.4.h) Rediluir em 1,0mL de acetona, homogeneizando bem, lacrar os frascos e guardar em geladeira até injetar no cromatógrafo.

3.5 Soluções

As soluções foram feitas observando-se o rigor científico, com toda precisão possível em um laboratório acadêmico. Para tanto, foram seguidas as especificações a seguir:

3.5.a) Solução estoque de atrazina (500 mg/Kg)

- Atrazina -----5,2 mg
- Metanol (Álcool metílico) -----10,0 mL

3.5.b) Solução estoque de simazina (500 mg/Kg)

- Simazina ----- 5,1 mg
- Metanol (Álcool Metílico) ----- 9,0 mL
- Acetona ----- 1,0 mL

3.5.c) Solução de atrazina 1,0 mg/Kg

- Solução padrão de atrazina ----- 20,0 µl
- Acetona ----- 9,98 mL

3.5.d) Solução de atrazina 5,0 mg/Kg

- Solução padrão de atrazina ----- 100,0 µl

- Acetona ----- 9,9 mL

3.5.e) Solução de atrazina 10,0 mg/Kg

- Solução padrão de atrazina ----- 200,0 µl
- Acetona ----- 9,8 mL

3.5.f) Solução de atrazina 20,0 mg/Kg

- Solução padrão de atrazina ----- 400,0 µl
- Acetona ----- 9,6 mL

3.5.g) Solução de simazina 1,0 mg/Kg

- Solução padrão de simazina ----- 20,0 µl
- Acetona ----- 9,98 mL

3.5.h) Solução de simazina 5,0 mg/Kg

- Solução padrão de simazina ----- 100,0 µl
- Acetona ----- 9,9 mL

3.5.i) Solução de simazina 10,0 mg/Kg

- Solução padrão de simazina ----- 200,0 µl
- Acetona ----- 9,8 mL

3.5.j) Solução de simazina 20,0 mg/Kg

- Solução padrão de simazina ----- 400,0 µl
- Acetona ----- 9,6 mL

3.6 Procedimentos experimentais

De cada exemplar coletado, foram extraídas 3 (três) amostras com a metodologia já descrita e de cada uma delas, foram feitas 3 (três) injeções de 1µl no cromatógrafo.

Por ser de injeção manual, corre-se o risco de haver interferências devido à forma de manuseio da aparelhagem.

Em todas as aplicações, a tentativa foi de manter um padrão de ações o mais semelhante possível para não prejudicar os resultados obtidos, a fim de minimizar a ocorrência de variações.

3.7 Padronização dos parâmetros cromatográficos

O aparelho utilizado é um cromatógrafo a gás HP 6890 (Hewlett – Packard, Wilmington, EUA), com injetor splitless e detector específico de nitrogênio/fósforo (Fig.4 e Fig. 5).

Coluna capilar HP – Ultra 2 (Hewlett – Packard, Little Falls, EUA), de sílica fundida (5% de fenilmetilsilicone).

Integrador HP 3395 (Hewlett – Packard, Wilmington, EUA)

Para a injeção de 1,0 µl. da solução final no equipamento de cromatografia em fase gasosa, padronizou-se as seguintes condições:

3.7.a) Injeção

- Splitless H₂: 1,8 mL/min
- Temperatura do injetor: 250°C.
- Fluxo total: 26,1 mL / min
- Volume de injeção: 1,0 µl.

3.7.b) Programação de temperatura

- Temperatura inicial: 100,0°C.
- Rampa de aquecimento: 8,0°C/min.
- Temperatura final: 300,0°C

3.7.c) Coluna

- DB – 5 (95,0% de polidimetilsiloxano e 5,0% de fenil).
- 30,0metros (comprimento) x 0,32mm (diâmetro interno) x 0,25 μ m (espessura do filme).

- Pressão H₂ : 5,38 psi
- Fluxo do gás de arraste: 1,8 mL/min
- Velocidade linear média (100,0°C): 38,0 cm/s

3.7.d) Detector

- Detector FID
- Temperatura do detector: 300°C.
- Temperatura do injetor: 250°C.
- Fluxo H₂: 35,0 mL/min
- Ar: 350,0 mL/min

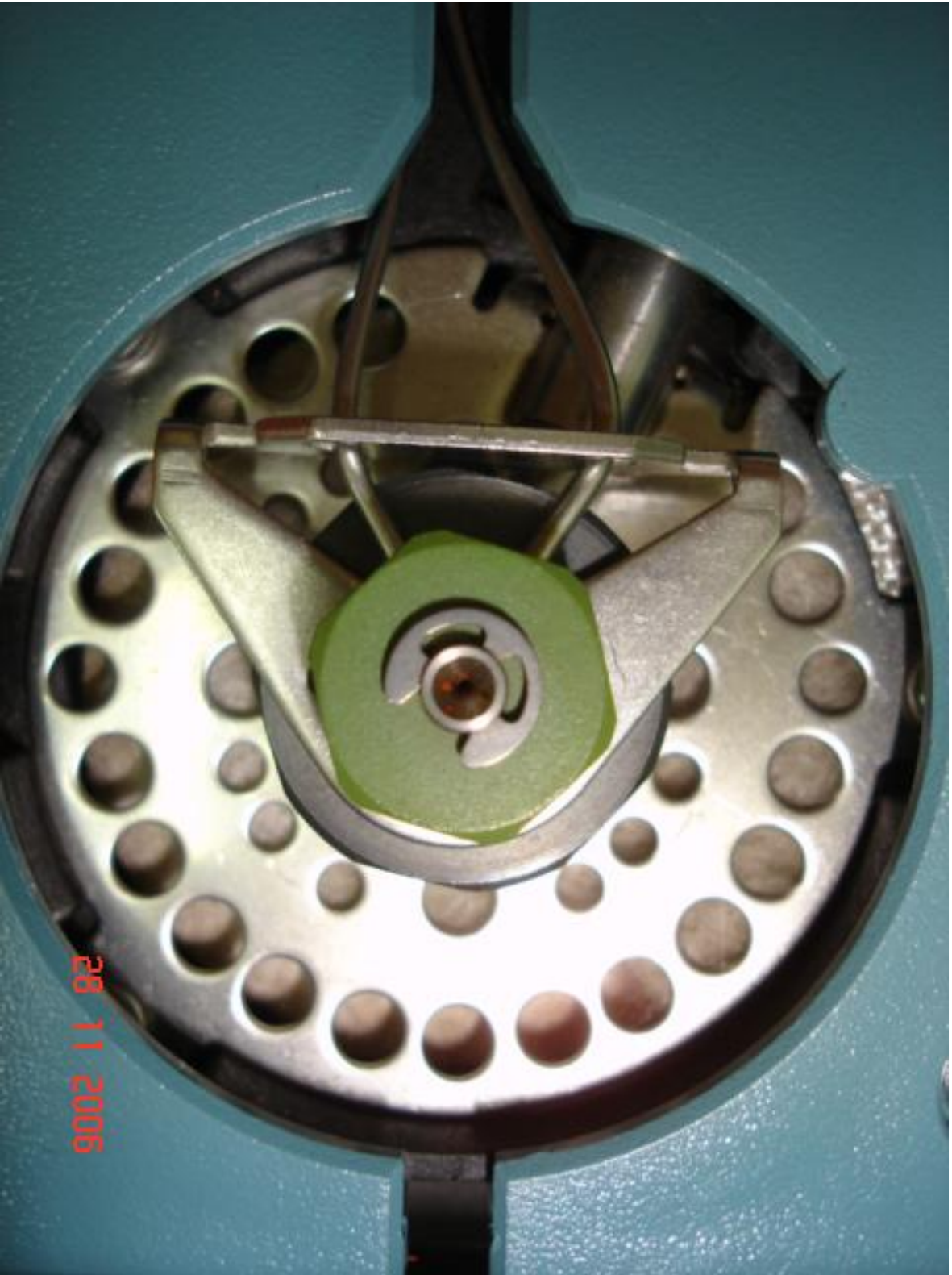


Figura 4: Visão superior do injetor do cromatógrafo, mostrando a borracha de vedação.

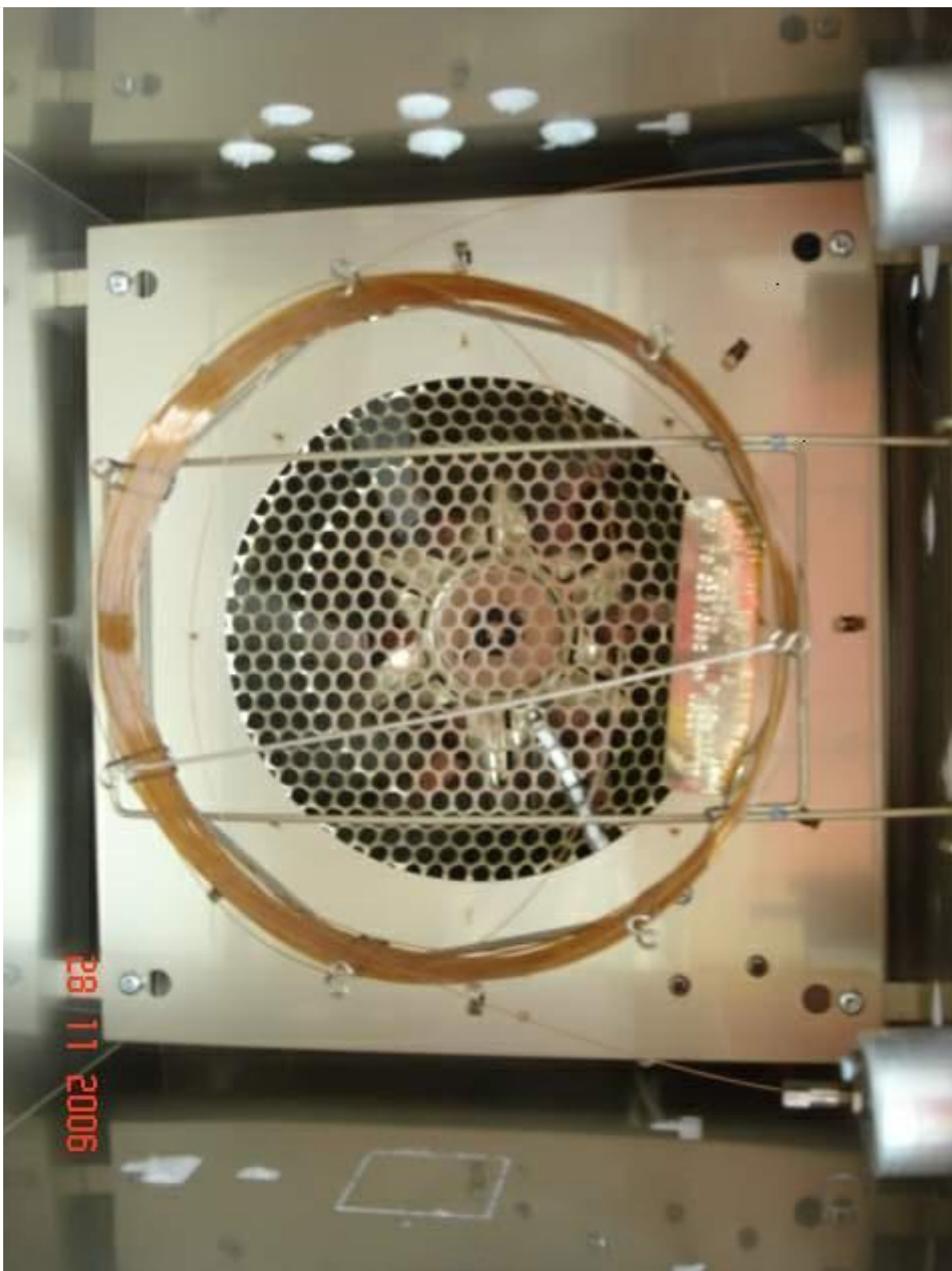


Figura 5: Visão posterior do cromatógrafo, mostrando aparelhagem interna.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação do método

Para validar o método, foram feitas as curvas de calibração, o percentual de reaproveitamento da amostra e a análise dos cromatogramas.

4.1.1 Curvas de calibração

A construção de curvas de calibração com as amostras de atrazina (Fig.6) e simazina (Fig.7) realizada no início da experimentação, utilizando-se três percentuais de concentração: 5,0; 10,0 e 20,0 mg/Kg.

Em cada uma delas, a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2) indicam a viabilidade do método (Chasin, Chasin & Salvadori, 1994).

As referidas soluções nas concentrações citadas foram diluídas a partir de uma solução padrão inicial de 500 mg/Kg.

Cada ponto da curva foi realizado em duplicata, não sendo desprezado nenhum valor encontrado.

4.1.2 Percentual de recuperação

O cálculo do percentual de recuperação foi feito injetando-se 1 μ L de amostra orgânica contaminada com atrazina e simazina, ambas na concentração de 200 mg/Kg.

Após a leitura pelo cromatógrafo, não foram encontrados valores semelhantes aos padrões que indique a presença de atrazina, nem mesmo nas amostras orgânicas contaminadas com concentrações conhecidas (Fig. 8).

Esse dado levanta a dúvida sobre a análise das amostras reais, onde também não foram encontrados traços de resíduos desse pesticida.

Não há tempo hábil para estudos mais específicos que corroborem a teoria, mas é de se suspeitar que algum composto presente na amostra de maçã esteja se associando a atrazina e impedindo a sua diluição no solvente escolhido.

Os valores obtidos com essa concentração foram comparados com o padrão (branco) de produção orgânica (Quadro 1)

Área do pico (pA) de simazina	Média das áreas (pA)	Desvio Padrão	DPR (%)	% de recuperação
13,00646	12,56808	0,429532	3,417641	6,011999
12,65262				
12,04517				

Quadro 1: Dados obtidos através de injeções de amostras de maçã contaminadas com atrazina e simazina numa concentração de 200 mg/Kg.

4.1.3 Análise dos cromatogramas

A observação da presença ou ausência dos produtos procurados foi feita comparando-se os cromatogramas das soluções padrão com os das demais injeções.

Ao se injetar a solução padrão, onde havia a presença de um solvente conhecido (acetona) e concentrações conhecidas de atrazina e simazina (500 mg/Kg em ambas), obtivemos os registros das áreas e picos esperados na presença desses herbicidas.

Em relação à atrazina, o tempo de retenção foi de 12,537 min e o pico alcançou uma área de 10,96963 pA (Fig. 9). Para a simazina, o tempo de retenção foi de 12,383 min. E a área do pico chegou a 8,10617 pA (Fig. 10).

A amostra padrão de maçã mostrou-se satisfatória para o estudo, uma vez que, aparentemente, não apresentou resíduos de nenhum dos dois produtos pesquisados. Conforme

demonstra o cromatograma, não houve picos significativos nos tempos de retenção padronizados (Fig. 11).

A amostra real 1, extraída conforme o método já descrito, apresentou um pico com tempo de retenção de 12,330min e área de 4,31275 pA (Fig.12).

A amostra real 2, extraída pelo mesmo método anterior, apresentou tempo de retenção de 12,308 min e área de 7,00031 pA (Fig.13).

A amostra real 3, apresentou tempo de retenção de 12,313 min e área de 10,33698 pA (Fig. 14).

Os resultados obtidos com as aplicações das amostras no cromatógrafo, fornecem indícios que as frutas adquiridas no comércio local estão impregnadas com resíduos de simazina, mas não de atrazina, uma vez que os tempos de retenção foram compatíveis apenas para esta primeira.

Porém, conforme já foi explicitado anteriormente, como esses valores também não foram encontrados na amostra contaminada com a concentração conhecida, pode-se supor que há algum composto presente na amostra de maçã que esteja se associando a este pesticida e impedindo sua dissolução pelo solvente.

Como foram extraídas 3 (três) amostras de cada lote de compras e de cada uma destas foram realizadas 3 (três) injeções, tivemos a oportunidade de verificar que os dados obtidos se repetiam com relativa exatidão.

A postura reticente em relação a se afirmar que foi realmente detectado resíduo dos pesticidas é a necessidade de aprofundamento nas experiências, com a utilização de outras técnicas de análise que comprove a veracidade dos indícios.

Para isso, uma das técnicas que poderiam ser utilizadas é a espectrometria de massa que pode confirmar ou refutar a suspeita de contaminação.

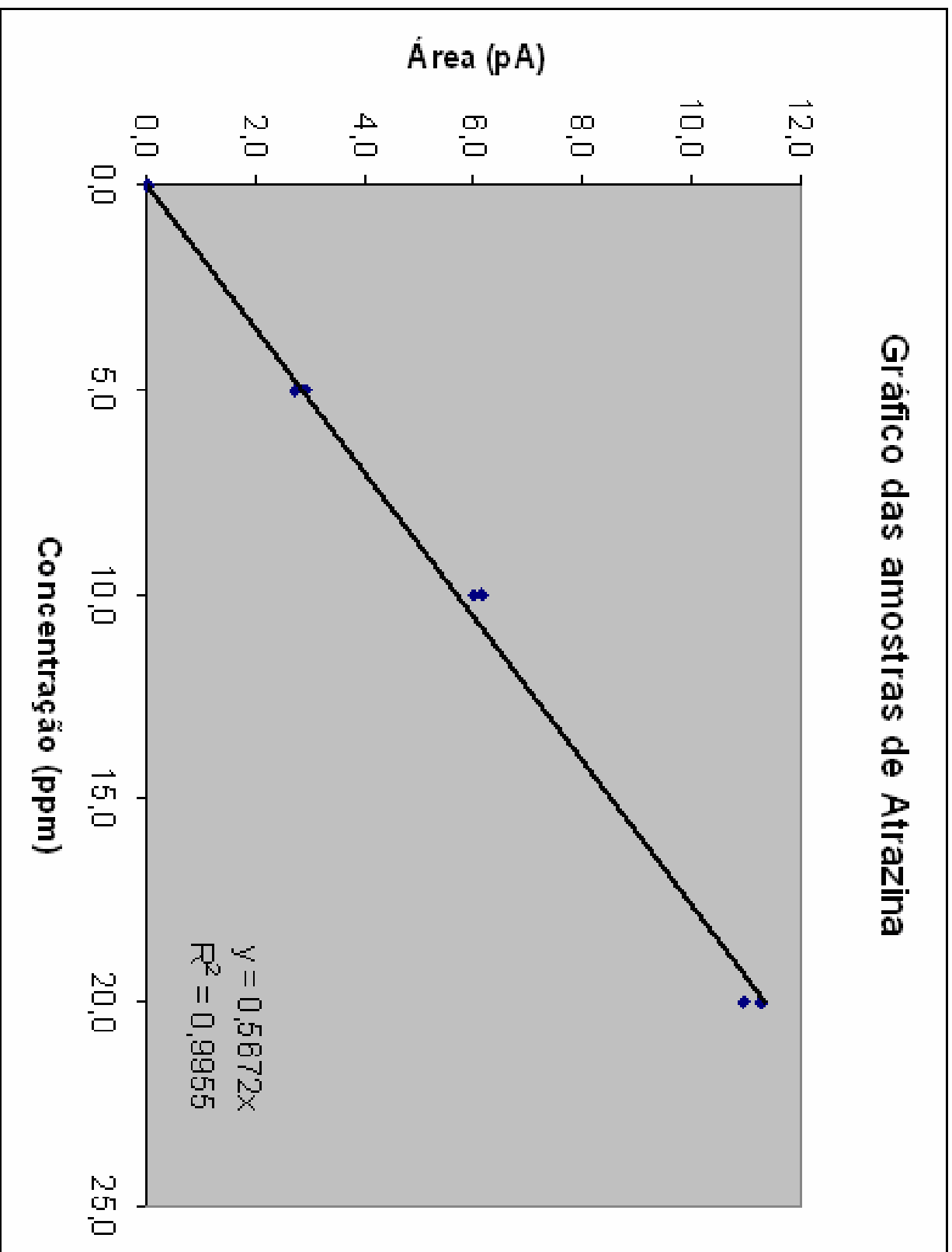


Figura 6: Curva de calibração da atrazina, relacionando a área da curva(pA) com a concentração da amostra (ppm)

Gráfico das amostras de Simazina

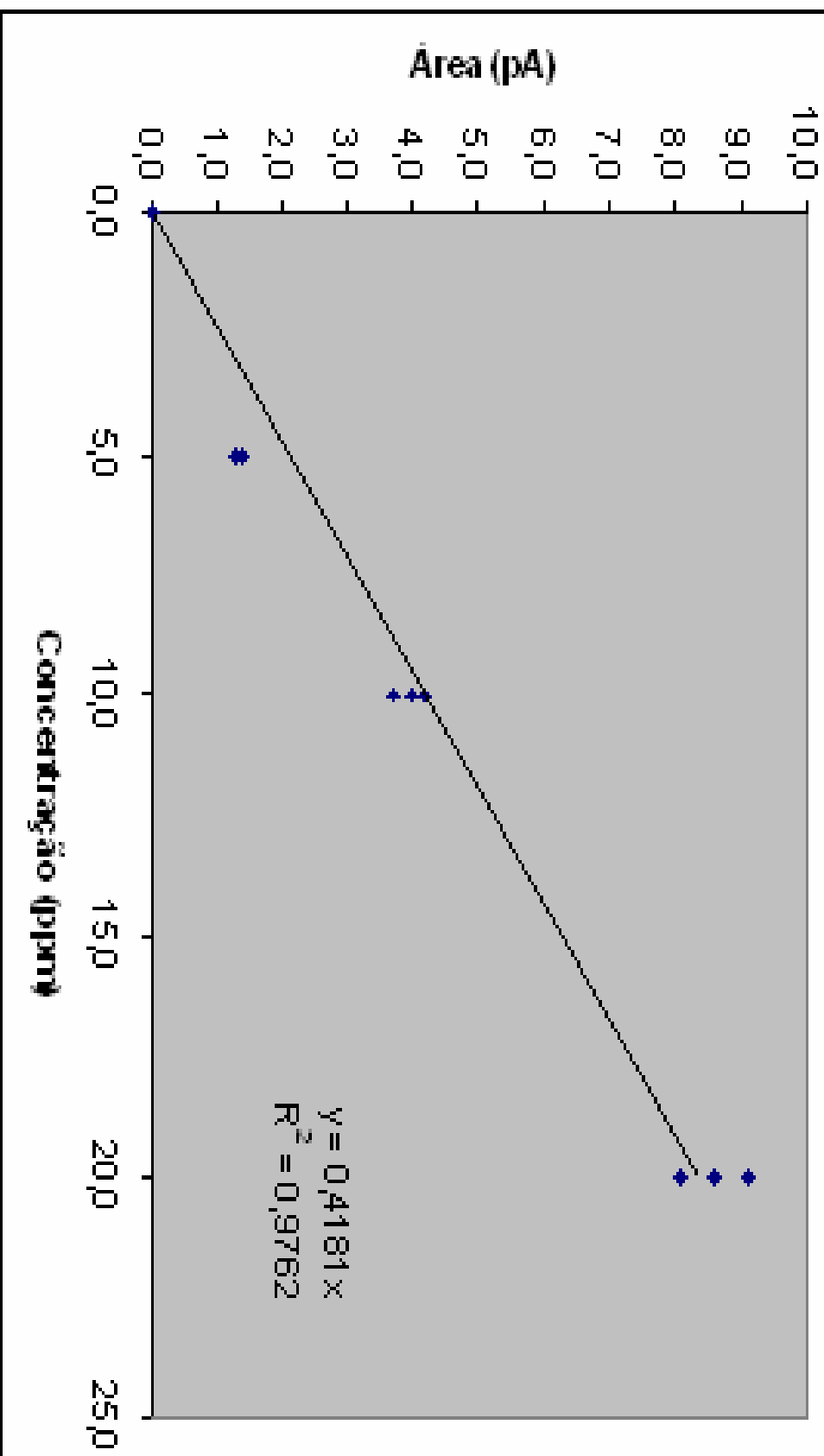


Figura 7: Curva de calibração da simazina, relacionando a área da curva(pA) com a concentração da amostra (ppm)

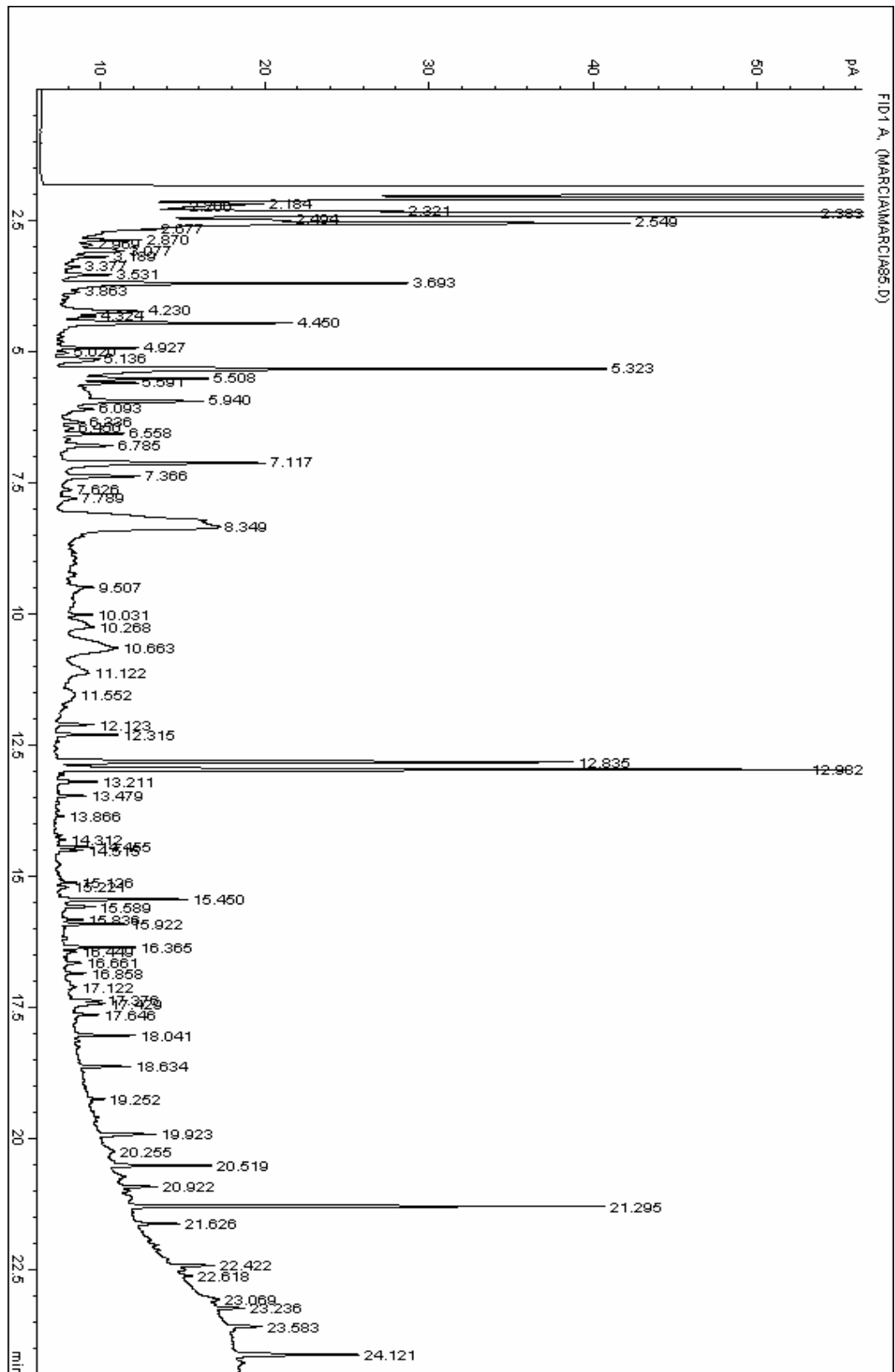


Figura 8: Cromatograma obtido das amostras de maçã cultivada sem herbicidas, contaminadas com concentrações conhecidas dos pesticidas, nas condições descritas anteriormente.

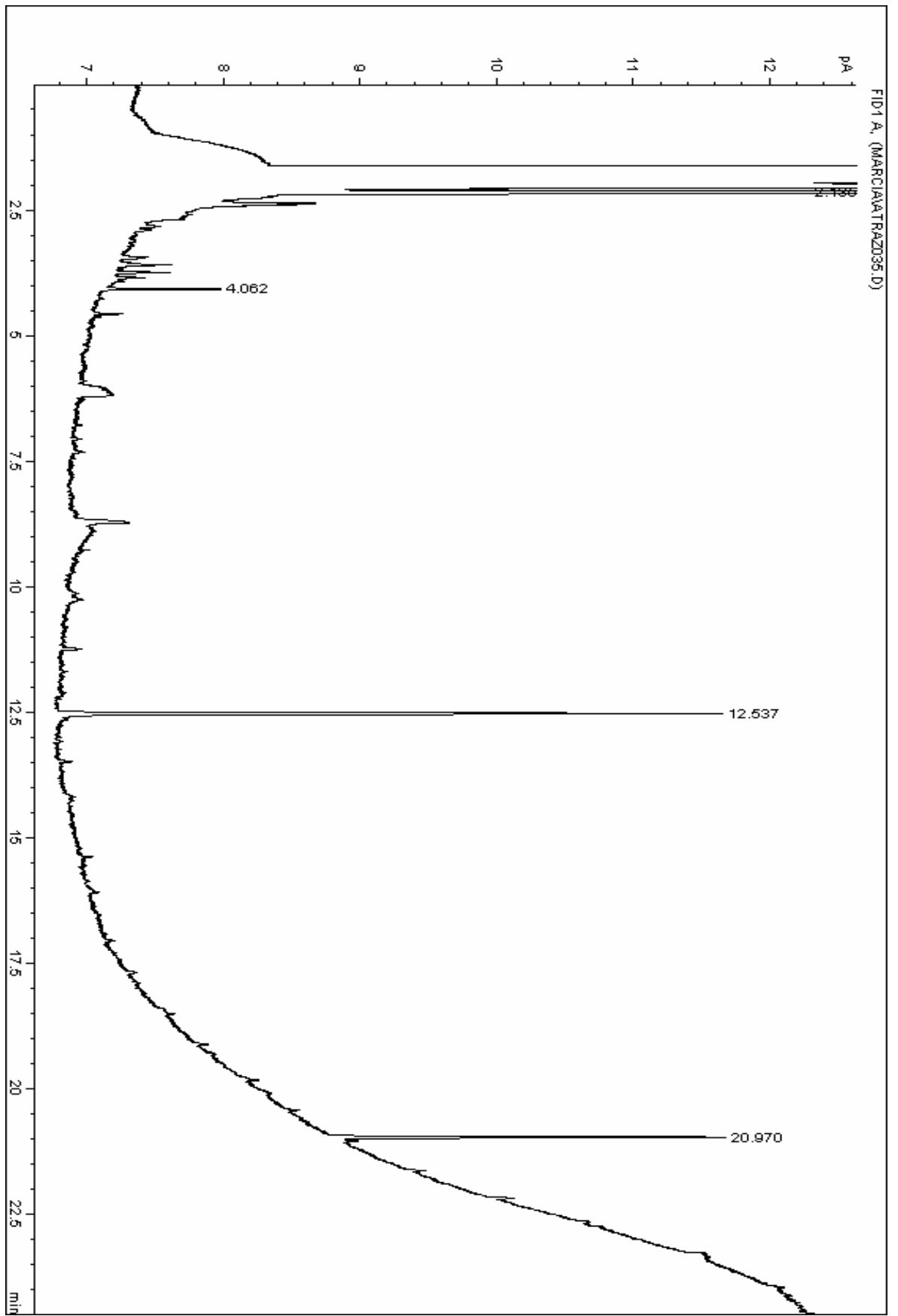


Figura 9: Cromatograma obtido da amostra padrão de Atrazina (500ppm) conforme descrito anteriormente.

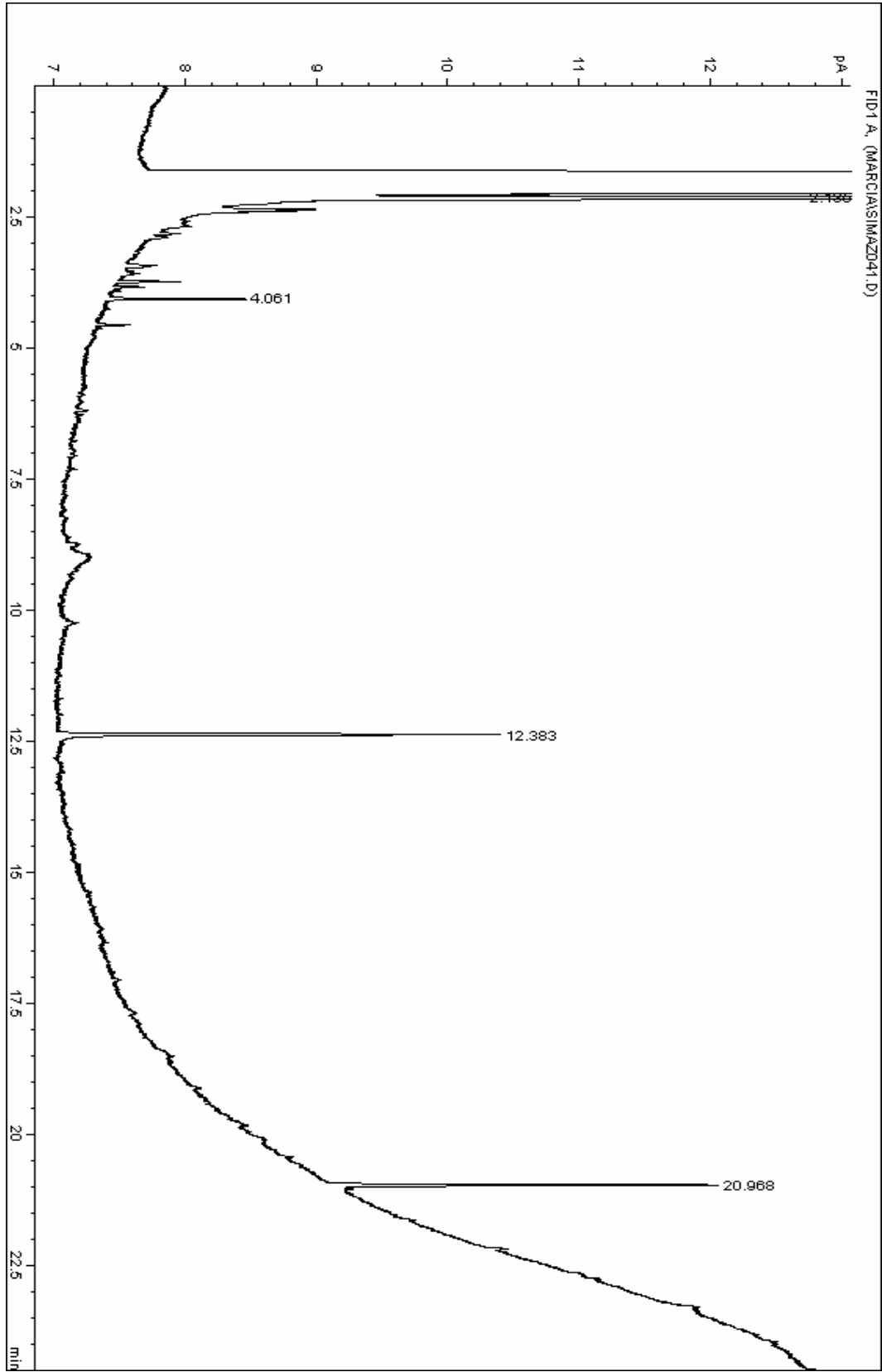


Figura 10: Cromatograma obtido da amostra padrão de Simazina (500ppm) conforme descrito anteriormente.

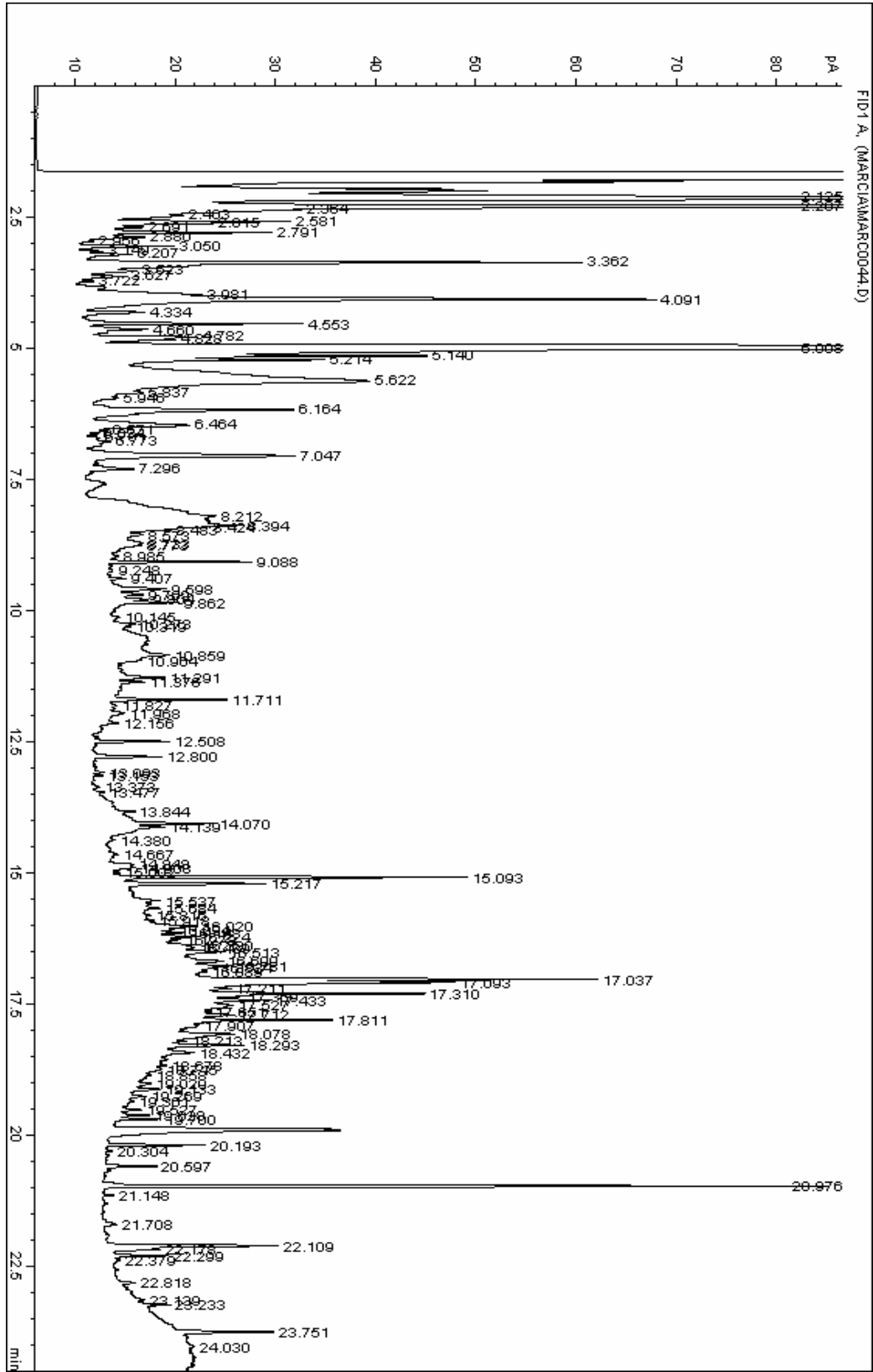


Figura 11: Cromatograma obtido das amostras de maçã cultivada sem herbicidas, nas condições descritas anteriormente.

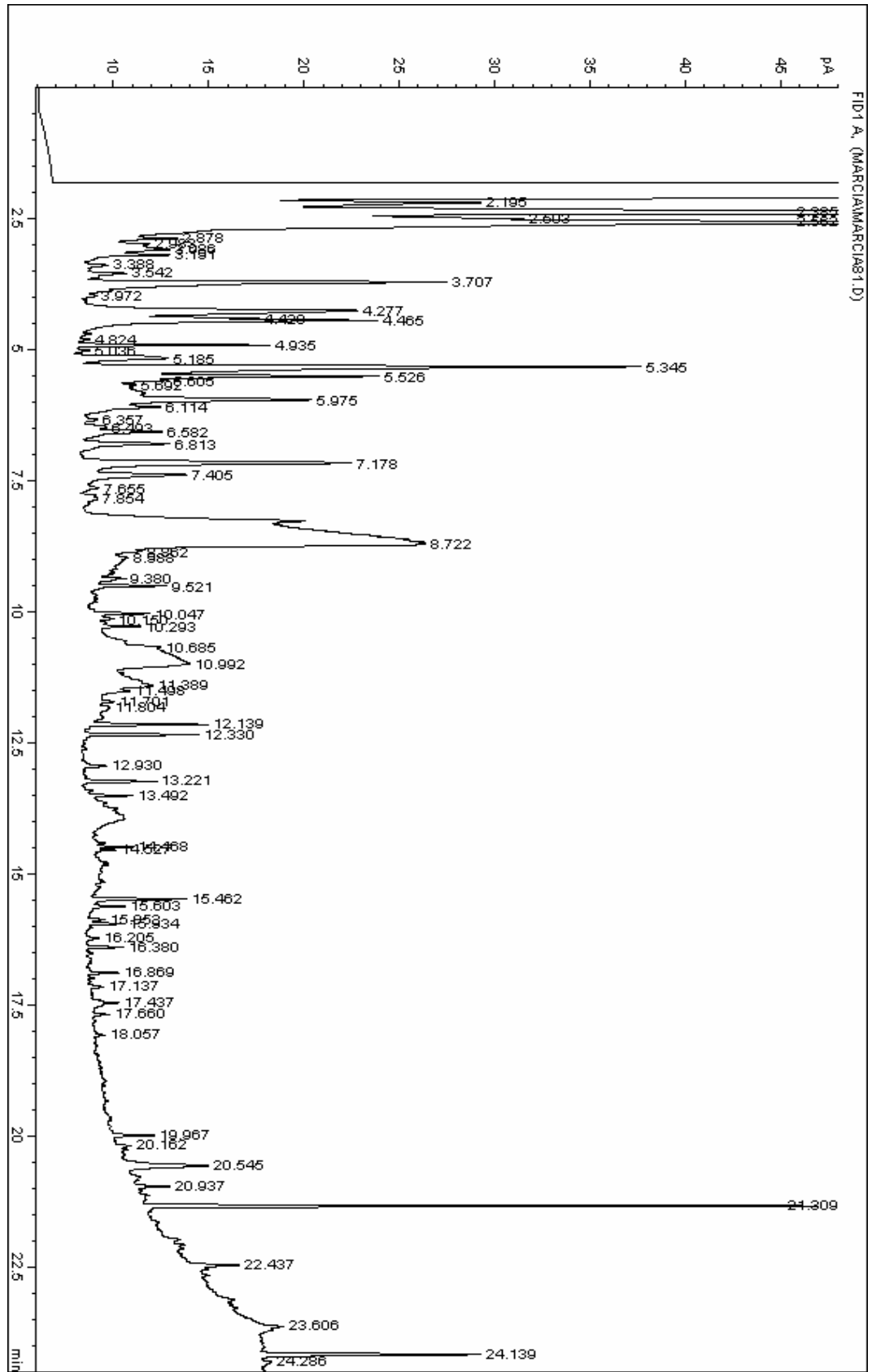


Figura 12: Cromatograma obtido das amostras de maçã adquiridas na Região Sudoeste da cidade de Goiânia, nas condições descritas anteriormente.

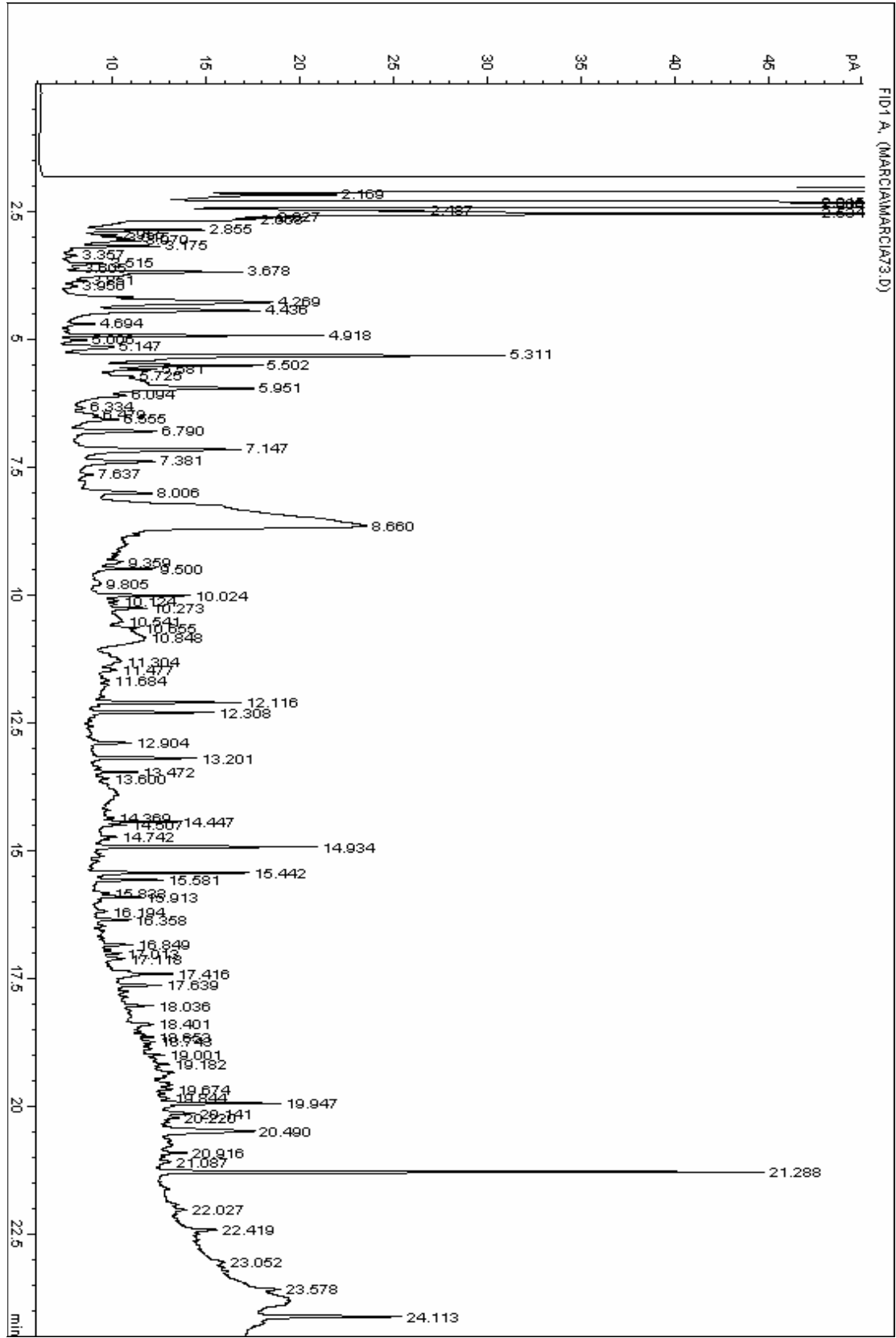
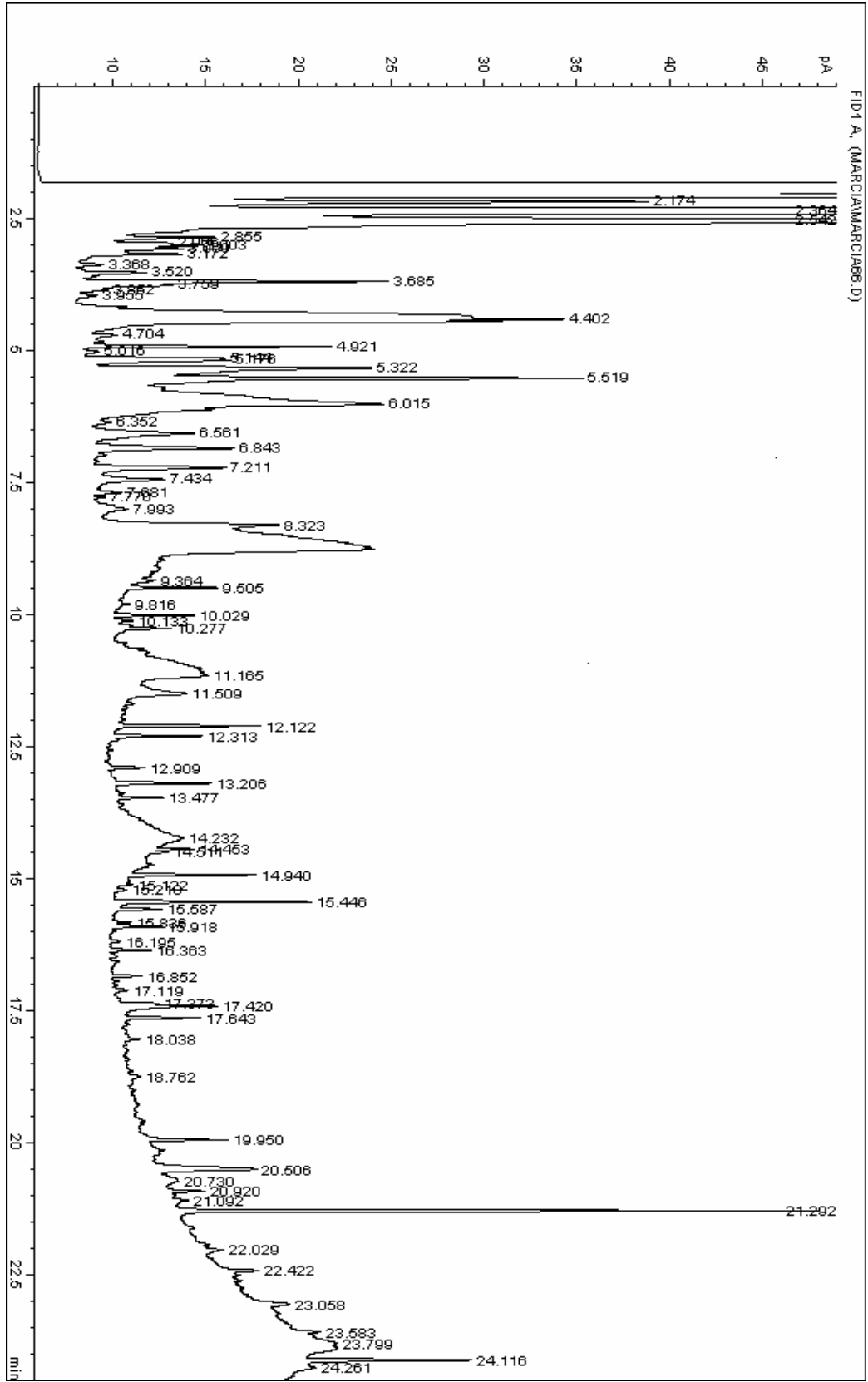


Figura 13: Cromatograma obtido das amostras de maçã adquiridas na Região Norte da cidade de Goiânia, nas condições descritas anteriormente.



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho foi extremamente proveitoso, pois permitiu uma visão geral da situação encontrada na cidade de Goiânia, em relação aos resíduos que podem estar contidos nos frutos da maçã presente na alimentação da população.

Com os dados obtidos, podem-se traçar rumos para uma pesquisa mais avançada, que favoreça a elucidação real da situação das culturas desse fruto, uma vez que não podemos dar por concluída a análise apenas com o método aplicado, mas obtivemos fortes indícios de contaminação, principalmente por simazina.

É de vital importância que esse assunto seja aprofundado em pesquisas posteriores, pois estamos em uma época onde há intensa preocupação com a qualidade dos alimentos.

Na atual situação, acredita-se ser difícil almejarmos culturas completamente isentas do uso de agrotóxicos em níveis de abastecimento mundial, uma vez que a demanda aumenta gradativamente com o aumento da população global. Porém, o excesso dos mesmos, acoplado ao manejo inadequado é que representa o principal problema.

Dessa forma, possuindo dados concretos sobre os resultados das plantações, é possível tentar encontrar novos rumos que sejam viáveis, ou seja, que contemplem o tripé do desenvolvimento sustentável que são os aspectos ambientais, econômicos e sociais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

www.anvisa.com.br

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

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

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

ARRUDA, Hélio Palma de. **Receituário agrônômico**. In: COMPÊNDIOS de defensivos agrícolas. São Paulo : Andrei, 1990.

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**, Ed. Vozes, Petrópolis, 1986.

CARDOSO, Maria Helena W.M et all. Implementação da Técnica de Extração de Dispersão da Matriz em Fase Sólida (“MSPD”) para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, nº 24(2), p. 298-302, abr. - jun. 2004.

CHASIN, A.A.M.; CHASIN, M.; SALVADORI, M.C. Validação de métodos cromatográficos em análises toxicológicas. **Revista de Farmácia e Bioquímica**. Universidade São Paulo, São Paulo, v.30, n2, p.49-53, 1994.

DAJOZ, Roger. **Ecologia Geral**. Trad. Francisco M. Guimarães. 3ª ed. Petrópolis: Vozes, 1978.

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

www.embrapa.com.br

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

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

GLOSSÁRIO DE ECOLOGIA. 2 ed. São Paulo: ACIESP, 1997.

HIMEL, C. M. et all. Pesticides sources to the soil and principles of spray physics. In: CHENG, H.H. (org.) **Pesticides in the soil environment**: processes, impacts, and modeling. Madison : Soil Science Society of America, 1990. p.7-50.

IAPAR. Agricultura Orgânica – Conheça os principais procedimentos para uma produção sustentável. http://www.iapar.br/zip_pdf/aduborgt1.pdf acessado em 13/03/2005 às 16h23min.

JOLY, A. B. **Botânica: Introdução à taxonomia vegetal**. São Paulo: Nacional. 1993.

MALAVOLTA, E.,; GOMES,F.P.; ALCORDE,J.C., **Adubos e Adubações**, Ed. Nobel, São Paulo, 2000.

MANAHAN, STANLEY E., **Environmental Chemistry**, Lewis Publishers, pp. 473-501, 7ª edição, 1999.

NAIDIN, Leane. C. Um mercado sob reserva. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.4, n.22, p.53-56, jan/fev. 1986.

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

PASCHOAL, A. D. Biocidas - Morte a curto e a longo prazo. **Revista Brasileira de Tecnologia**. Brasília, 14 (1):17-27, jan./fev. 1983-a.

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

PELCZAR, M.J.; REID,R.; CHAN, E.C.S., **Microbiologia** v.2, McGraw-Hill, São Paulo, 1981.

PLANETA ORGÂNICO. A importância de um enfoque holístico na produção de alimentos mais saudáveis. <http://www.planetaorganico.com.br/saudnut6.htm> acessado em 12/03/2005 as 19:22

SOUZA, Vinícius Castro. **Botânica Sistemática: Guia Ilustrado para Identificação das Famílias de Angiospermas da Flora Brasileira**, baseado em APG II / Vinícius Castro Souza, Harri Lorenzi. – Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2005.

ZAMBRONE, Flávio A. D. Perigosa família. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.4, n.22, p. 44-7, jan./fev. 1986.