

O PAPEL DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC/CLAE) NA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA E SOLO: REVISÃO DE LITERATURA

THE ROLE OF HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC/CLAE) IN THE ANALYSIS OF PESTICIDES IN WATER AND SOIL: LITERATURE REVIEW

Gabriele Otto SKRZIPA^{*1}
 Loriane Lopes de CAMARGO²
 Isabella Stelle MIYASAKI³
 Alana Serrano Campelo de SOUZA^{*4}

RESUMO

Introdução: A água e o solo são recursos essenciais à vida e fundamentais para os ecossistemas, mas vêm sofrendo contaminação crescente devido ao uso intensivo de agrotóxicos na agricultura. Esse cenário exige métodos analíticos sensíveis e precisos para o monitoramento ambiental. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC/CLAE) destaca-se como uma das principais técnicas empregadas na detecção e quantificação de pesticidas, sendo reconhecida por sua rapidez, especificidade e reproduzibilidade. **Metodologia:** Trata-se de uma revisão de literatura realizada nas bases ScienceDirect, BVS, PubMed e DeCS, utilizando as palavras-chave: "Cromatografia líquida de alta eficiência", "solo", "água", "contaminação" e "agrotóxico" (e equivalentes em inglês). Foram incluídos artigos em português, inglês e espanhol, publicados entre 2014 e 2024. Excluíram-se editoriais, cartas ao editor, comentários e artigos duplicados ou fora do tema. Dos 847 estudos inicialmente identificados, 22 atenderam aos critérios de inclusão e compuseram a amostra final. **Resultados e Discussão:** Estudos específicos demonstram a utilidade dessa técnica na identificação simultânea de múltiplos pesticidas, oferecendo uma abordagem abrangente para o monitoramento ambiental. O método em questão, desempenha um papel crucial na avaliação e determinação dos compostos, fornecendo informações importantes para a gestão sustentável dos recursos naturais. **Conclusão:** A HPLC consolida-se como ferramenta essencial no controle e monitoramento de agrotóxicos em água e solo, oferecendo alta precisão, rapidez e confiabilidade. Seu uso favorece a vigilância ambiental, o cumprimento de normas regulatórias e o desenvolvimento de práticas agrícolas sustentáveis, contribuindo para a preservação dos ecossistemas e da saúde pública.

PALAVRAS-CHAVE: Cromatografia líquida de alta eficiência; Solo; Água; Contaminação; Agrotóxico.

ABSTRACT

Introduction: Water and soil are essential resources for life and fundamental to ecosystems, but they are increasingly contaminated due to the intensive use of pesticides in agriculture. This scenario requires sensitive and accurate analytical methods for environmental monitoring. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC/HPLC) stands out as one of the main techniques used in the detection and quantification of pesticides, recognized for its speed, specificity, and reproducibility. **Methodology:** This is a literature review conducted in the ScienceDirect, BVS, PubMed, and DeCS databases, using the keywords: "high-performance liquid chromatography," "soil," "water," "contamination," and "pesticide" (and their English equivalents). Articles in Portuguese, English, and Spanish, published between 2014 and 2024, were included. Editorials, letters to the editor, commentaries, and duplicate or off-topic articles were excluded. Of the 847 studies initially identified, 22 met the inclusion criteria and comprised the final sample. **Results and Discussion:** Specific studies demonstrate the usefulness of this technique in the simultaneous identification of multiple pesticides, offering

¹Acadêmica de Biomedicina, Faculdade Herrero. Curitiba, Paraná, Brasil.

²Acadêmica de Biomedicina, Faculdade Herrero. Curitiba, Paraná, Brasil.

³Biomédica. Mestre em Biotecnologia, Docente do curso de Biomedicina da Faculdade Herrero, Curitiba, Paraná, Brasil.

⁴Biomédica. Mestre em Biotecnologia Industrial. Docente do curso de Biomedicina da Faculdade Herrero, Curitiba, Paraná, Brasil.

E-mail: gabrieleotto21@gmail.com; alanaserrano65@gmail.com

a comprehensive approach to environmental monitoring. This method plays a crucial role in the evaluation and determination of compounds, providing important information for the sustainable management of natural resources. **Conclusion:** HPLC has established itself as an essential tool in the control and monitoring of pesticides in water and soil, offering high precision, speed, and reliability. Its use favors environmental surveillance, compliance with regulatory standards, and the development of sustainable agricultural practices, contributing to the preservation of ecosystems and public health.

KEYWORDS: High-performance liquid chromatography; Soil; Water; Contamination; Pesticides.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso crucial para a vida e considerada inesgotável devido a sua abundância, entretanto, somente 2,5% da superfície da Terra é composta por água doce e potável. Ela é uma substância química composta por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, podendo ser observada em três estados físicos: líquido, sólido e gasoso. Suas características únicas permitem sua atuação como solvente universal, sendo possível a dissolução desde sais do mar até moléculas essenciais para a atividade do corpo humano. Nela também podemos identificar o transporte de elementos, substâncias, gases e compostos orgânicos responsáveis por ajudar na manutenção e suporte^{1,2}.

Levando em consideração a importância da água, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu padrões que destacam a qualidade e a segurança para que ela possa ser consumida pela população. Esses padrões destacam a coloração, odor, pH, turbidez e a quantidade máxima de substâncias dissolvidas. A fim de manter essa qualidade, cada Estado brasileiro possui um órgão responsável pela manutenção e distribuição do recurso. Neste contexto, vale ressaltar que a água não tratada e mesmo assim distribuída, servirá como um potencial veículo de transmissão de doenças^{3,4}. Além da água, outro recurso importante que o planeta terra nos fornece é o solo, um meio importante não só para os seres humanos, como também para os animais e os ecossistemas. Contudo, atualmente, o ser humano vê o solo como um recurso explorável apenas para produção de alimentos, apesar de ser também responsável por armazenar carbono, nitrogênio, metano, pelo crescimento da vegetação e pela purificação de rios e mares⁵.

Olhando para um contexto histórico, o surgimento de guerras, principalmente a da Segunda Guerra Mundial, fez com que as empresas produtoras de reagentes químicos, que até então produziam materiais bélicos, mudassem o cenário de atuação para a produção de pesticidas com a intenção de aumentar a produção de alimentos. Sendo assim, o homem recorreu a métodos simplificados e mecanicistas para otimizar a produção de alimentos, resultando em fazendas industriais dependentes de pesticidas, fertilizantes sintéticos e a monocultura^{5,6}.

Os agroquímicos, conhecidos popularmente como agrotóxicos, são uma mistura química muito utilizada na agricultura com a finalidade de conter ações de praguicida, fungicida e herbicida, na produção agrícola. Este apresentou crescimento aproximado de 190% apenas no Brasil na última década, colocando o País como número um no ranking mundial. Segundo dados coletados, 80% dos agricultores brasileiros utilizam de químicos em suas plantações, um número significativo para o aumento de riscos ambientais e à saúde humana^{7,8}.

Posteriormente, devido ao uso contínuo e excessivo de pesticidas e agrotóxicos nota-se a contaminação do solo e da água, além da perda de biodiversidade e o aumento da vulnerabilidade a pragas, doenças e condições climáticas extremas. A contaminação se tornou um grande desafio para a gestão ambiental atual, necessitando do uso de medidas inovadoras e econômicas para combatê-la devido a poluição ambiental causada por atividades humanas e tecnológicas, que por consequência resulta no aumento expressivo no volume de substâncias contaminantes presentes em água, solo e ar. Isso é consequência direta do aumento da industrialização e da exploração de recursos naturais⁹.

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC / CLAE) é uma técnica importante usada principalmente na análise para separar, identificar, detectar e quantificar substâncias ativas de diversos recursos. É o método mais utilizado para garantir a pureza máxima de novas substâncias químicas, acompanhar mudanças em reações sintéticas, avaliar novas formulações e garantir a qualidade. Apresenta muitas vantagens por ser rápida, trazer precisão, especificidade e facilidade em seu manuseio¹⁰.

O princípio da HPLC consiste em injetar a amostra em uma coluna porosa e, usando alta pressão, bombear uma fase líquida através dela. O processo de separação se baseia na adsorção do soluto na fase estacionária de acordo com sua afinidade com ela¹⁰.

Essa técnica é uma versão avançada da cromatografia em coluna. Neste caso não depende apenas da gravidade para o solvente passar pela coluna, ocorre também uma impulsão por alta pressão externa, isso faz com que o processo cromatográfico acelere. Além disso, possibilita o uso de partículas muito pequenas como o material de empacotamento na coluna, que aumenta significativamente a área de interação entre a fase estacionária e as moléculas que estão sendo analisadas¹⁰.

2 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram pesquisadas as palavras-chave “Cromatografia líquida de alta eficiência”, “solo”, “água”, “contaminação” e “agrotóxico” e seus equivalentes na língua inglesa nas bases de dados *ScienceDirect*, BVS, *PubMed* e DeCS.

Os critérios de inclusão foram artigos disponíveis nos idiomas português, inglês e espanhol nas bases de dados citadas anteriormente e publicados entre os anos de 2014 e 2024. Foram utilizados como critério de exclusão os editoriais, comentários de outros artigos, cartas ao editor, artigos publicados antes do ano de 2014 e artigos duplicados ou que não fossem relacionados ao papel da cromatografia líquida de alta eficiência na análise de agrotóxicos em água e solo. Foram encontrados 847 trabalhos. No entanto, após a leitura e verificação dos estudos, utilizando os critérios de exclusão, 825 trabalhos foram excluídos. No final da pesquisa, a amostra foi composta de 22 artigos que se enquadram nos objetivos deste estudo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Brasil é o quinto maior país em área territorial e, devido às suas excelentes condições climáticas, a Organização das Nações Unidas da Agricultura e Alimentação (FAO) o considera também um dos maiores produtores de grãos e cereais no mundo atual. Segundo dados publicados pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária, conhecida como Embrapa, no ano de 2020 os Estados Unidos exportaram cerca de 139 milhões de toneladas de grãos, enquanto o Brasil exportou cerca de 123 milhões de toneladas, equivalente a 19% do total mundial comercializado. Já no período entre 2000 a 2020, mostram que o Brasil foi responsável por 1,1 bilhão de toneladas da exportação mundial de grãos¹¹.

Segundo informações encontradas nos artigos dos autores Rajmohan *et al.*¹² e Sun *et al.*¹³, o uso crescente de pesticidas no solo para agricultura com o intuito de proteger as plantações contra pragas, ervas daninhas e doenças tem aumentado, resultando em uma alta porcentagem de resíduos de pesticidas no ambiente e afetando negativamente as plantas que não são alvo desse cuidado, representando um risco significativo para o ecossistema agrícola, pois a capacidade dos pesticidas de se moverem e estarem disponíveis no solo depende dos processos de absorção e dessorção das partículas presentes no ambiente.

O aumento significativo da contaminação ambiental devido à atividade humana e tecnológica, resulta na poluição de água, solo e ar. Como resposta a essa problemática, várias organizações ambientais locais, nacionais, internacionais e intergovernamentais estão desenvolvendo políticas para regular os chamados contaminantes emergentes. A agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável,

adotada por todos os Estados-Membros das Nações Unidas em 2015, estabelece objetivos que convocam a ação conjunta de todos os países, independentemente de seu nível de desenvolvimento, para enfrentar os desafios ambientais globais⁹.

A contaminação tornou-se, assim, um grande desafio para a gestão ambiental contemporânea, exigindo a adoção de medidas inovadoras e economicamente viáveis. Uma variedade de estratégias está sendo empregada para reduzir os níveis de poluição e promover a limpeza ambiental⁹.

Em uma revisão sobre os efeitos dos pesticidas nas enzimas do solo, os autores analisaram a atividade das enzimas no solo e a forma como elas controlam os ciclos de nutrientes e a sua fertilização. Nas enzimas estudadas incluem-se, a desidrogenase, diacetato hidrolase de fluoresceína, fosfatase ácida, fosfatase alcalina, fosfatase, β -glicosidase, celulase, urease e aril-sulfatase e por sua vez, através, encontraram a inibição comum da desidrogenase em 61% dos estudos, a falta de resposta da aril-sulfatase em 67% e a estimulação da celulase em 56%, enzimas que estão envolvidas nos ciclos do carbono, enxofre, fósforo e nitrogênio¹⁴. Outro estudo aponta que a água se tornou um assunto preocupante quando analisamos a quantidade de descartes de poluentes que são realizados em seu meio. Esses contaminantes podem ser detectados na água em diversas concentrações e podem variar de níveis muito baixos aos mais altos. Seus impactos nos seres vivos estão relacionados a efeitos toxicológicos, desregulação hormonal, toxicidade aguda e crônica, bem como o aumento da resistência microbiana a antibióticos, representando assim ameaças para a saúde humana¹⁵.

A HPLC adquiriu relevância significativa na análise de pesticidas, motivada pelo interesse da indústria agroquímica em desenvolver compostos que apresentem características específicas como maior polaridade, menor volatilidade e facilidade de degradação. Esse avanço tecnológico é direcionado a reduzir os impactos ambientais adversos observados com os pesticidas de gerações anteriores, tais como a bioacumulação, e persistência no ambiente e o transporte a longas distâncias. Dessa forma, a HPLC não apenas facilita a conformidade com regulamentações ambientais mais rigorosas, mas também promove a inovação na formulação de pesticidas que minimizam os riscos ecológicos¹⁶.

Em uma pesquisa conduzida por Marilda Chiarello *et al.*¹⁷, realizada no ano de 2017, buscava detectar diferentes agrotóxicos presentes no solo e na água em uma bacia localizada no Rio Grande do Sul. O intuito da pesquisa era identificar a maior variedade de agrotóxicos preservando a exatidão, qualificação, precisão e custo. Sendo assim, os autores escolheram utilizar o método de HPLC, com o qual foi possível detectar até 70 variações de agrotóxicos simultaneamente, incluindo a Acetamiprido, Bentazona, Fluquinconazole, Metidation, Pedimentalina e o Tebuconazol.

Com o objetivo de recolher e apresentar dados sobre a presença de agroquímicos encontrados na distribuição de água do Estado do Rio de Janeiro, uma pesquisa no ano de 2017 optou por combinar

o método de Cromatografia Gasosa (CG) juntamente com a HPLC e afirmaram que a maioria dos agrotóxicos são polares e não voláteis, tornando a CG pouco funcional na detecção de alguns agrotóxicos¹⁸.

Em um estudo publicado pela Fundação Oswaldo Cruz cujo objetivo era identificar a presença de resíduos de agrotóxicos nas plantações de soja, optou-se pelo uso da HPLC. Essa escolha se deve às vantagens desse método, incluindo rapidez, simplicidade, economia, eficácia, robustez e segurança. Além disso, os pesquisadores realizaram modificações visando a aplicação em diversas matrizes, obtendo altos percentuais em substâncias com diferentes matrizes, polaridade e volatilidade. Outra vantagem apresentada pelos autores foi a de redução na quantidade de solventes orgânicos utilizados.¹⁹

Já no ano de 2019, o pesquisador Zhou e *et al*²⁰, desenvolveram um método para triar, identificar e quantificar 569 pesticidas utilizando a cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC). Os dados encontrados neste artigo trazem a detecção de 75 agrotóxicos em 82 amostras testadas com contaminação mais grave.

Nos estudos sobre a atrazina nos escoamentos superficiais da água, a HPLC foi utilizada para quantificar as diferentes pressões e o tempo de chuva no experimento. Essa análise foi dividida em duas etapas onde uma consistia em amostras aquosas coletadas a partir do escoamento superficial e a outra em amostras realizadas em placas de Petri. Neste trabalho foi possível analisar a perda significativa de atrazina presentes nas amostras e devido a este resultado percebeu-se a importância de estar atento à forma de aplicação do composto, ao declive da área cultivada e à provável incidência de chuvas.²¹ Mahajan e Chatterjee, em conjunto, avaliaram o método HPLC como uma ferramenta simples e rápida para identificar o uso indiscriminado de dois pesticidas, o profenofos e o fentião no sistema agrícola, especialmente no escoamento das águas²².

A extração dos dois pesticidas em amostras de água enriquecidas com diclorometano resultou em uma recuperação de 80 a 90%. Em uma análise de HPLC de 20 minutos, observou-se uma diferença significativa nos tempos de retenção dos pesticidas. Este intervalo possibilita o estudo de intermediários ou transformantes dos compostos originais ao avaliar a água de escoamento agrícola. O método de HPLC desenvolvido permitiu a detecção simultânea de profenofos e fentião com uma única injeção²².

As descobertas foram posteriormente validadas por meio de um experimento de microcosmo de solo, que permitiu a detecção e quantificação simultânea de profenofos e fentião. Os resultados ressaltam a relevância prática da metodologia desenvolvida, dado que o experimento de microcosmo de solo simula com precisão as condições ambientais naturais da água de escoamento agrícola²².

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos estudos analisados, pode-se inferir que o aumento no uso de pesticidas no solo para fins agrícolas, visando proteger as plantações contra pragas, ervas daninhas e doenças, resultou em um significativo aumento nas contaminações ambientais das águas, solo e ar. Os autores discutem a importância dos métodos de detecção de agroquímicos para a preservação dos ecossistemas e da saúde humana, destacando a HPLC como método mais sensível, rápido, econômico, prático e eficaz.

Sua capacidade de detectar com precisão os compostos químicos presentes no ambiente, facilitam o cumprimento das regulamentações ambientais e promovem a formulação de políticas mais sustentáveis, além de ser um método essencial para a preservação dos ecossistemas e o bem-estar das gerações futuras.

REFERÊNCIAS

1. Piratoba ARA, Ribeiro HMC, Morales GP, Gonçalves WG. Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. Rev Ambient Água [Internet]. 2017;12(3):435–56. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1910>
2. Hornink GG, Henrique A, Hornink EN. H2O – O ciclo da vida [e-book]. 1^a ed. Alfenas (MG): Gabriel Gerber Hornink; 2016. 85 p. Disponível em: https://educapes.capes.gov.br/bitstream/capes/206074/2/H2O_ebook.pdf
3. Pinheiro JV, Miorando PS, Lima TF. Qualidade da água para consumo humano em dois sistemas de abastecimento público no município de Oriximiná-PA, Brasil. SciELO Preprints. [Internet]. 2023;1(1):1-21. DOI: <https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.5556>
4. Garcia ENA, Moreno DAAC, Fernandes ALV. A importância da preservação e conservação das águas superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista. 2015;11(6):235-249.
5. Veiga DPB. O impacto do uso do solo na contaminação por agrotóxicos das águas superficiais de abastecimento público [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública; 2017. 99p.
6. Degeronimo K. Fragile Ecosystems: Pesticide Use in Conventional Agriculture. Environ. Sci, Agricul and Food Sci. 2015.
7. Gouvêa LAVN, Caldeira S, Tonini NS, Maraschin MS, Ross C, Souza EA, et al. Agrotóxicos e adoecimento: visão de mulheres rurais. Rev Nursing. 2023;26(301):9713-9727.
8. Mendes CRA, Mendes CEP, Santos FSE, Luz KSR, Santana LP. Agrotóxicos: principais classificações utilizadas na agricultura brasileira. Rev Maestria. 2019;17:95-107.

9. Sarma H. Understanding emerging contaminants in soil and water: current perspectives on integrated remediation approaches. In: Emerging Contaminants in the Environment: Challenges and Sustainable Practices. 2022;1:1-38.
10. Chawla G, Chaudhary KK. A review of HPLC technique covering its pharmaceutical, environmental, forensic, clinical and other applications. Int Jour of Pharmac Chem and Anal. 2019; 6(1):27-39. DOI: 10.18231/j.ijpca.2019.006
11. Aragão A, Contini E. O agro no Brasil e no mundo: uma síntese do período de 2000 a 2020. Brasília (DF): Embrapa Sire; 2021.
12. Sun S, Sidhu V, Rong Y, Zheng Y. Pesticide pollution in agricultural soils and sustainable remediation methods: a review. Curr Pollut Rep. 2018;4:240-250. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0092-x>
13. Rajmohan KS, Chandrasekaran R, Varjani S. A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation and Management. Indian J Microbiol. 2020 Jun;60(2):125-138. DOI: 10.1007/s12088-019-00841-x.
14. Riah W, Laval K, Laroche-Ajzenberg E, Mougin C, Latour X, Trinsoutrot-Gattin I. Effects of pesticides on soil enzymes: a review. Envir Chemist Letters. 2014;(12):257-273.
15. Vasilachi IC, Asiminicesei DM, Fertu DI, Gavrilescu M. Occurrence and Fate of Emerging Pollutants in Water Environment and Options for Their Removal. Sci. 2021;13(2):34.
16. Brinco J, Guedes P, Silva MG, Mateus EP, Ribeiro AB. Analysis of pesticide residues in soil: A review and comparison of methodologies. Microchemical Journal. 2023;(195): 109465.
17. Chiarello M, Graeff RN, Minetto L, Cemin G, Schneiderb VE, Moura S. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo [dissertação]. Caxias do Sul (RS): Universidade de Caxias do Sul, Instituto de Biotecnologia; 2017.
18. Carmo SV. Otimização, validação e análise multirresíduos de agrotóxicos por UPLC-MS/MS em água para consumo humano no Estado do Rio de Janeiro [dissertação]. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Qualidade em Saúde; 2017. 147 p.
19. Gouvêa AV, Cardoso MHW, Bastos LHP, Barata-Silva C, Nóbrega AW, Jacob SC. Avaliação da contaminação de amostras de soja com resíduos de agrotóxicos pelo método QuEChERS acetato com análise por meio de CLAE-EM/EM. Inst Adolfo Lutz. 2015;74(3):225-38.
20. Li C, Begum A, Xue J. Analytical methods to analyze pesticides and herbicides. Water Environ Res. 2020 Oct;92(10):1770-1785. DOI: 10.1002/wer.1431.
21. Parente TC, Queiroz SC do N, Filho JT. A aplicação manual de atrazina em parcelas experimentais e suas perdas por escoamento superficial de água. Bol. Camp. Geog. 2022;12(2):321-338.
22. Mahajan, R., Chatterjee, S. A simple HPLC–DAD method for simultaneous detection of two organophosphates, profenofos and fenthion, and validation by soil microcosm experiment. Environ Monit Assess. 2018;190(327).