

PROSPECÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA SOBRE MÉTODOS DE DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA

EXPLORATION SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL ON PESTICIDES DETECTION METHODS IN WATER SAMPLES

Isabel Cristina Lopes Dias¹; Helmara Diniz Costa¹; Wellyson da Cunha Araújo Firmo¹; Hermínio Benitez Rabello Mendes¹; Gilvanda Silva Nunes²

¹ Doutorando(a) em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal-Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão - (UFMA), São Luís-MA, Brasil

² Docente do Programa Rede BIONORTE, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís-MA, Brasil
ilopesdias@gmail.com

Resumo

O intenso uso de agrotóxicos na agricultura pode ocasionar importantes contaminações em diversos compartimentos ambientais como ar, solo, sedimentos e água, com sérios problemas ecológicos e na saúde pública. Com isso, técnicas de detecção de agrotóxicos em água, mais sensíveis e seletivas, passaram a ser desenvolvidas, no intuito de atender à demanda premente de monitoramento desses resíduos em amostras de águas superficiais e de consumo humano. Este estudo vem traçar um panorama sobre patentes, artigos teses e dissertações que utilizam como tema métodos de detecção de agrotóxicos em água. Observou-se que os Estados Unidos são o país que detém o maior número de patentes acerca do tema pesquisado. Teses e dissertações abordaram com maior frequência metodologias para detecção de agrotóxicos em alimentos através de técnicas cromatográficas.

Palavras-chave: pesticidas, qualidade da água, patentes.

Abstract

The intensive use of pesticides in agriculture may result significant contamination in various environmental compartments such as air, soil, sediment and water, with serious ecological problems and public health. Thereby, techniques for detecting pesticides in water, more sensitive and selective, have been developed in order to meet the pressing demand for monitoring of residues in samples of surface water and human consumption. This study is to give an overview on patents, articles, theses and dissertations, that use the theme methods of detection of pesticides in water. It was observed that the United States is the country that has the largest number of patents on the

research topic. Theses and dissertations addressed with greater frequency methodologies for detection of pesticides in foods by using chromatographic techniques.

Key-words: pesticides, water quality, patents.

1. Introdução

Os agrotóxicos têm sido largamente empregados na agricultura para minimizar perdas na produtividade atribuídas ao ataque de pragas (GUAN *et al.*, 2010). Contudo, podem estes produtos gerar resíduos no ar, solo, água e expor indiretamente o ser humano (JARDIM *et al.*, 2009). Uma parcela considerável do total aplicado para fins agrícolas atinge rios, lagos, aquíferos e oceanos por meio do transporte por correntes atmosféricas, eliminação incorreta de restos de formulações, limpeza de acessórios e recipientes empregados na aplicação desses produtos e também pelo carreamento do material aplicado no solo pela ação erosiva da chuva (CALDAS, 2011).

A contaminação do ambiente aquático, principalmente das águas superficiais, tem sido documentada no mundo todo e constitui uma das maiores preocupações que tem surgido no que diz respeito à escala local, regional e global (KONSTANTINOOU *et al.*, 2006) Se não removidas durante o processo de tratamento de água, esses contaminantes tóxicos podem causar a depreciação da qualidade das águas (CARLOS, 2011), representando impactos negativos à ecologia dos ambientes aquáticos e riscos à saúde humana.

Essa intensa utilização de agrotóxicos, associada ao seu potencial tóxico, persistência no ambiente e acumulação nas cadeias alimentares mostram a necessidade de monitoramento de resíduos em alimentos e em matrizes ambientais (CARLOS, 2011).

Análises de resíduos de agrotóxicos em água são difíceis de serem executadas, uma vez que esses compostos possuem diferentes propriedades físico-químicas e ocorrem em concentrações extremamente baixas na presença de altas concentrações de compostos interferentes (BRONDI *et al.*, 2005). Para Prestes *et al.* (2009), o desenvolvimento de métodos multirresíduos é difícil e trabalhoso, devido ao fato de envolver compostos com diferentes polaridades, solubilidades, volatilidades.

Novas técnicas mais rápidas e que requerem uma menor quantidade de solventes vêm sendo desenvolvidas e aplicadas para extração de agrotóxicos em amostras de água (CALDAS *et al.*, 2011), tornando possível determinar resíduos em níveis de partes por bilhão e muitas vezes em partes por trilhão.

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo realizar o levantamento de patentes, bem como artigos, teses e dissertações relacionadas com o desenvolvimento de metodologias sensíveis, porém mais rápidas e menos caras para detecção de agrotóxicos em amostras de água.

2. Metodologia

Este trabalho é uma pesquisa documental exploratória de abordagem quantitativa. A prospecção tecnológica foi realizada no período de julho a agosto de 2014, com base nos pedidos de patentes depositadas no EP (*Espacenet*), do INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual) e do USPTO (*United States Patent and Trademark Office*).

Para a prospecção científica, também realizada no período de julho a agosto de 2014, foi desenvolvida busca de teses e dissertações a partir do banco de Teses da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). A busca por artigos foi realizada nos seguintes bancos de dados: Portal de Periódicos da Capes, *Science Direct* e Google Acadêmico.

Foram utilizadas as seguintes palavras-chave, em associações com termos em português e inglês: Controle de agrotóxicos; *Control of pesticide*; Controle AND agrotóxicos AND água; *Control AND pesticide AND water*; Agrotóxicos AND água; *Pesticide AND water*; Processo AND agrotóxicos AND água; *Pesticide AND process AND water*; Método AND detecção AND agrotóxicos; *Detection AND methods AND Pesticide*; Método AND detecção AND agrotóxicos AND água – *Detection AND methods AND Pesticide AND water*.

Os termos em inglês foram utilizados para as bases internacionais, enquanto que os termos em português foram utilizados para busca de documentos em bases nacionais, sendo considerados válidos os documentos que apresentassem esses termos no título ou resumo.

3. Resultados e Discussão

A pesquisa encontrou patentes relacionadas aos termos utilizados, como mostra a Tabela 1. A partir da análise do resultado das palavras-chave e suas combinações, foi avaliado o número de pedido de patentes por base estudada.

Tabela 1 – Pesquisa de patentes por palavras-chave e agrupamento das palavras

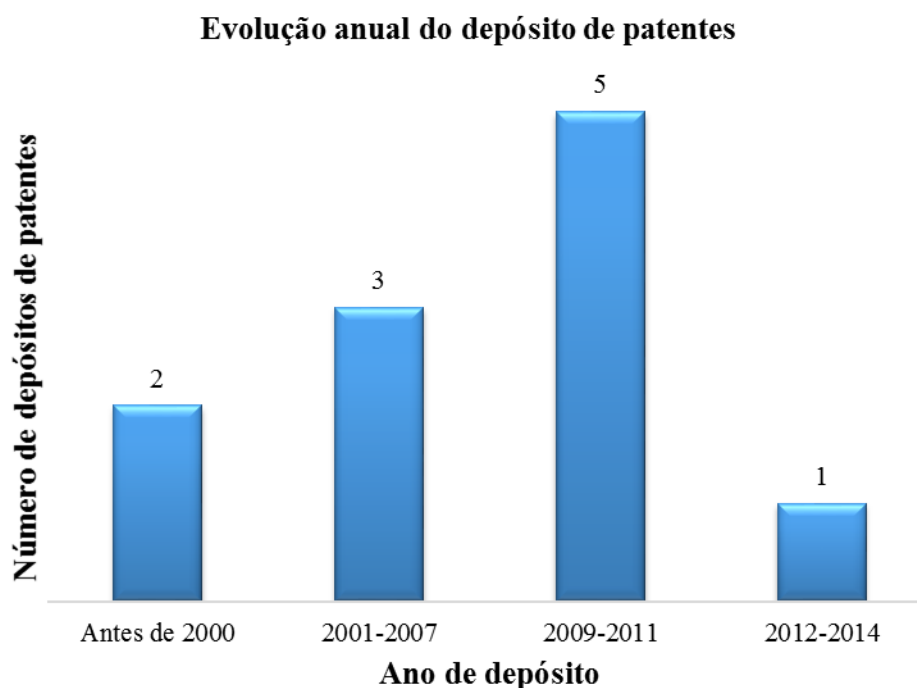
Palavra -chave	INPI	USPTO	EP
Controle de agrotóxicos	0	-	-
Control of Pesticide	-	10894	3421
Controle + agrotóxicos + água	0	-	-
Control + pesticide + water	-	9815	938
Agrotóxicos + água	0	-	-
Pesticide + water	-	11697	6032
Processo + agrotóxicos + água	0	-	-
Pesticide + process + water	-	8550	945
Método + detecção + agrotóxicos	19	-	-
Detection + methods + pesticide	-	11999	23
Método + detecção + agrotóxicos + água	5	-	-
Detection + methods + pesticide + water	-	2369	3
TOTAL	24	55324	11362

Fonte: Autores (2015)

Ferramentas para detecção de agrotóxicos em amostras ambientais têm sido desenvolvidas de modo significativo, especialmente por grupos de pesquisadores estrangeiros. Segundo WIPO (2012), as estatísticas de patentes estão sendo cada vez mais reconhecidas como indicadores úteis da atividade inventiva e de fluxos de tecnologia, o que justifica os números encontrados na Tabela 1.

Realizou-se uma seleção e descarte das patentes relacionadas a temas correlatos. Após a triagem, apenas 11 patentes alcançaram com maior precisão o objetivo almejado nesta busca, de acordo com o tema principal: Métodos de detecção de agrotóxicos em água, sendo considerado um quantitativo bem reduzido. Essas patentes recuperadas foram analisadas mais detalhadamente para extração de mais informações, conforme as Figuras 1 e 2.

Figura 1 – Evolução anual do depósito de patentes sobre a tecnologia pesquisada.

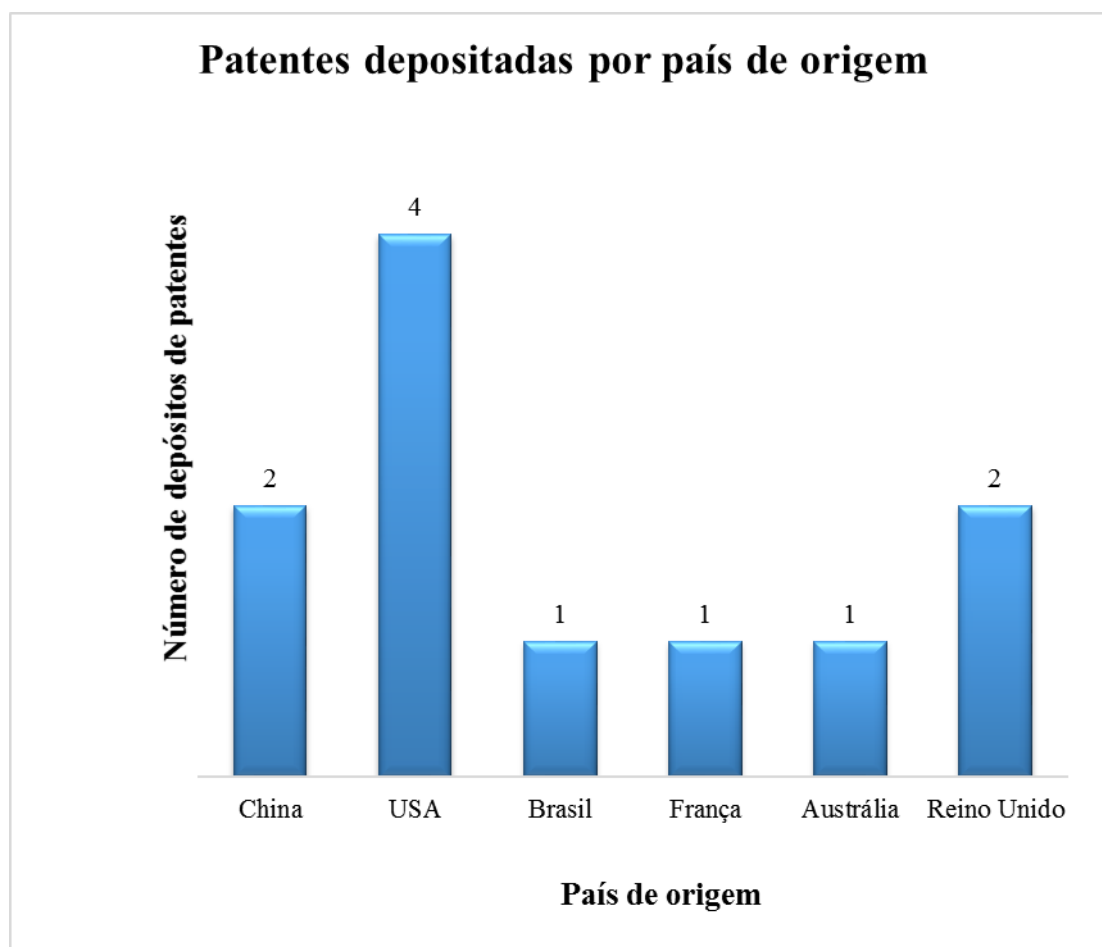


Fonte: Autores (2015)

A Figura 1 indica que as patentes recuperadas tiveram seus depósitos em anos variados. É possível observar ainda que há maior depósito de patentes no período de 2009 a 2011, havendo um retrocesso nos últimos dois anos, com o depósito de apenas um pedido de patente, o que demonstra a limitação de estudos sobre o tema. Uma vez que o número de patentes pode refletir o desenvolvimento tecnológico, é preocupante essa diminuição, bem como o número limitado de pedidos ao longo dos anos, indicando a necessidade de incentivo neste campo, na busca do desenvolvimento de outras tecnologias.

Na Figura 2 é demonstrado o número de patentes por país de origem. Os Estados Unidos são o país que mais detém as patentes acerca do tema “Detecção de agrotóxicos em água”, possuindo 4 patentes nessa área, seguido da China e Reino Unido, com 2 patentes cada um.

Figura 2 – Patentes depositadas por país de origem.



Fonte: Autores (2015)

Acredita-se que esta proporção reflete uma situação real, pois os Estados Unidos são um país mundialmente reconhecido por investimentos em ciência e tecnologia, com consequente crescimento tecnológico em várias áreas do conhecimento.

Nas Tabelas 2 e 3 estão organizados os resultados da pesquisa de produção científica (artigos científicos, teses e dissertações) por palavras-chave, publicadas de 2010 até os dias de hoje.

Tabela 2 – Pesquisa de artigos por palavras-chave e agrupamento das palavras

Palavra -chave	Google acadêmico	Science Direct	Periódicos da Capes
Controle de agrotóxicos	3020	21	270
Control of Pesticide	12500	304	0
Controle + agrotóxicos + água	2380	46	146
Control + pesticide + water	10200	253	0
Agrotóxicos + água	19900	991	0
Pesticide + water	3190	23	253
Processo + agrotóxicos + água	2600	45	115
Pesticide + process + water	7860	477	0
Método + detecção + agrotóxicos	878	0	12
Detection + methods + pesticide	11800	306	0
Método + detecção + agrotóxicos + água	756	0	10
Detection + methods + pesticide + water	10500	297	0
TOTAL	97284	3359	806

Fonte: Autores (2015)

Observa-se que existe um elevado número de publicações que envolvem o tema em pauta, indicando que os pesquisadores tem priorizado publicar artigos a depositar patentes para proteção de suas pesquisas. Sobre isto, Firmo *et al.* (2014) mencionam a busca pela melhora dos indicadores de produtividade científica como fator de pressão sobre os pesquisadores para elevarem cada vez mais o quantitativo de publicações, o que pode interferir negativamente no desenvolvimento tecnológico.

Tabela 3 – Pesquisa de teses e dissertações por palavras-chave e agrupamento das palavras

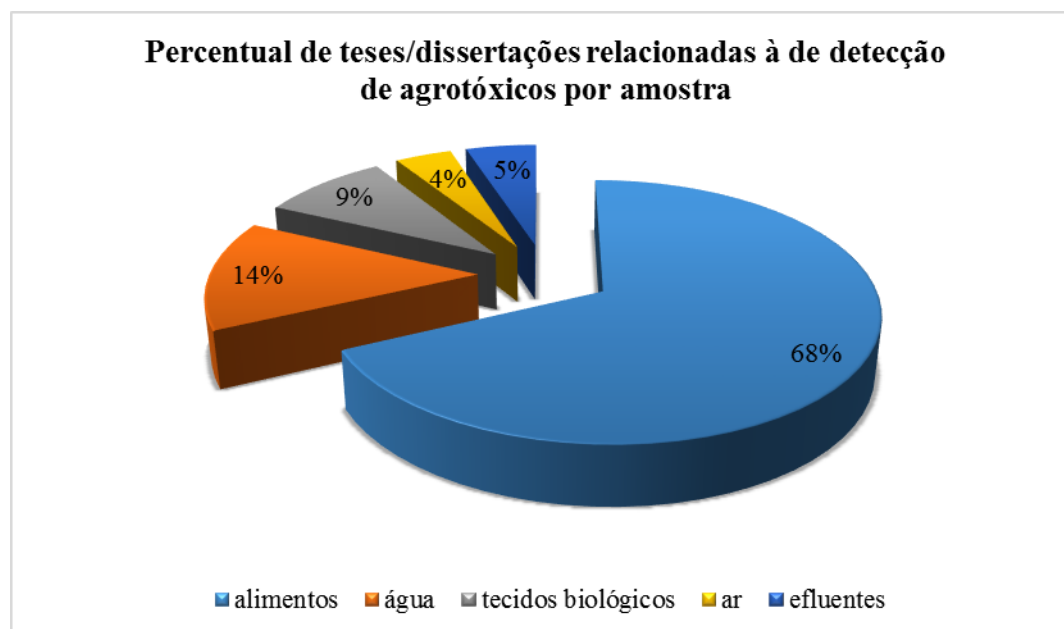
Palavra -chave	Teses e Dissertações
Controle de agrotóxicos	133
Controle + agrotóxicos + água	39
Agrotóxicos + água	0
Pesticide + water	100
Processo + agrotóxicos + água	22
Método + detecção + agrotóxicos	26
Método + detecção + agrotóxicos + água	12
TOTAL	332

Fonte: Autores (2015)

Para os resultados sobre teses ou dissertações, publicadas de 2010 até os dias de hoje, verificou-se que apenas 22 arquivos atenderam melhor o tema pesquisado, os quais foram

selecionados para uma análise mais detalhada. Na Figura 3 é demonstrada uma projeção dessas produções por tipo de amostra analisada. Há trabalhos relacionados à análise de agrotóxicos em amostras de alimentos, água, tecidos biológicos, ar e efluentes, com predominância de trabalhos relacionados à análise de agrotóxicos em alimentos.

Figura 3 – Percentual de teses/dissertações relacionadas à de detecção de agrotóxicos, por amostra.



Fonte: Autores (2015)

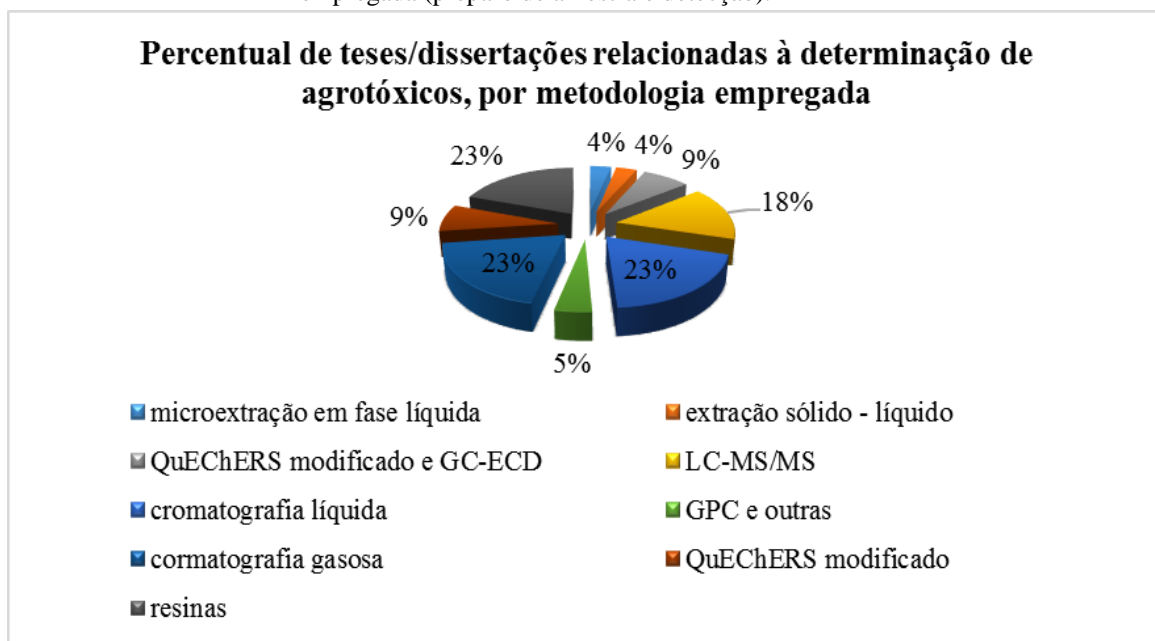
Considerando principalmente o número elevado de resíduos de agrotóxicos encontrados em alimentos (FERNANDEZ-CRUZ, 2006) e em outras matrizes ambientais, atualmente observa-se uma tendência na realização de trabalhos científicos, com pesquisas que envolvem o desenvolvimento, a otimização e validação de métodos analíticos. Estes métodos são empregados, não somente para determinar uma ou duas substâncias na matriz de interesse, mas sim, para a determinação simultânea de muitos compostos de classes diferentes em uma única análise, denominada de "determinação de multirresíduos de agrotóxicos".

Dentre os procedimentos analíticos empregados na determinação de multirresíduos de agrotóxicos, a extração dos analitos é considerada uma das etapas laboratorial mais importante, realizada antes da determinação de um composto em uma amostra ambiental. Na Figura 4 é apresentado o percentual de teses/dissertações relacionadas à determinação de agrotóxicos, por metodologia empregada. Verifica-se que as técnicas de extração utilizadas nos trabalhos selecionados foram a microextração em fase líquida (*hollow fiber liquid-phase microextraction - LPME*), extração sólido - líquido (*solid liquid extraction - SLE*), QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged and safe*) e extração em resina. Técnicas de extração têm sido amplamente

empregadas nas análises de resíduos de agrotóxicos em águas, apresentando desempenhos satisfatórios e, uma vez, estabelecidos e otimizados os parâmetros, apresentam excelentes recuperações, além de permitirem a possível eliminação de interferentes e a pré-concentração dos analitos (CALDAS, 2011).

Quanto às técnicas para determinação utilizadas, foram: cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em sequência (*liquid chromatography-tandem mass spectrometry* LC/MS/MS), cromatografia líquida (*liquide chromatography* - LC), cromatografia gasosa (*gas chromatography* – GC) e cromatografia por permeação em gel (*gel permeation chromatography* – GPC).

Figura 4 – Percentual de teses/dissertações relacionadas à determinação de agrotóxicos, por metodologia empregada (preparo de amostra e detecção).



Ainda na Figura 4 é possível verificar que, no que diz respeito às metodologias de detecção encontradas, o maior destaque é para as técnicas cromatográficas de separação, corroborando com os achados de Caldas (2011). Para Galli *et al.*, (2006) a determinação de resíduos de agrotóxicos nas mais diferentes matrizes é tradicionalmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas, em função de sua capacidade de separação, identificação e quantificação dos compostos através de detectores apropriados.

3. Conclusão

Fazendo uma relação entre Patentes *versus* Publicações científicas (teses, dissertações e artigos) é possível observar maior preocupação com as publicações científicas, havendo um expressivo número destas publicações em detrimento dos depósitos de patentes.

A prospecção mostrou que a maioria das patentes envolvendo novos processos para a detecção de agrotóxicos em amostras de água, foram depositadas no período de 2009 a 2011 nos Estados Unidos, indicando que os depósitos de patentes não estão sendo incentivados nos últimos anos, especialmente no Brasil. Teses e dissertações abordaram com maior frequência metodologias para detecção de agrotóxicos em alimentos através de técnicas cromatográficas.

Os trabalhos reportados mostraram que existe um consenso na busca de técnicas de preparo de amostra rápidas, de baixo custo, que utilizem pequenos volumes de solventes e permitam valores de recuperação na faixa aceitável, associadas às técnicas para a determinação de agrotóxicos que possuam ferramentas capazes de identificar e confirmar a presença dos compostos na matriz.

Torna-se evidente, portanto, a necessidade de maiores investimentos científicos para desenvolvimento de processos e técnicas cada vez mais eficientes na detecção de agrotóxicos em amostras de água, novas técnicas de preparo de amostra que apresentem rapidez, simplicidade e altos fatores de recuperação e incentivos para novos depósitos de patentes, resultando num melhor monitoramento da águas.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA).

Referências

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. Development and Validation of a Multi-Residue Analytical Methodology to Determine the Presence of Selected Pesticides in Water Through Liquid Chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil, v. 16, n. 3B, p. 650-653, 2005.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.

CARLOS, E. A. **Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos e agrotóxicos em água empregando microextração em fase sólida e microextração em gota única por**

cromatografia gasosa. 2011. 89 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Departamento de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2011.

FERNANDEZ-CRUZ, M. L.; GRIMALT, S.; VILLARROYA, M.; LOPES, F. J.; LLANOS, S.; GARCIA-BAUDIN, J. M.; **Food Addit. Contam**, 2006. 591 p.

FIRMO, W. C. A.; COSTA, W. D.; MENDES, H. B. R.; GOSTINSKI, L. F.; DIAS, I. C. L.; SABBADINI, P. S.; NUNES, G. S. Atividade antibacteriana de plantas medicinais: uma prospecção Tecnológica. **Revista Geintec**, v. 4, n. 5, p. 1564-1573, 2014.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

GUAN, H.; BREWER, W. E.; GARRIS, S. T.; MORGAN, S. L. Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1217, p. 1867-1874, 2010.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.

PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS - Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

Recebido: 10/03/2015

Aprovado: 18/01/2016