CONFORME SOLICITAÇÃO DO AUTOR, ESTA PRODUÇÃO INTELECTUAL POSSUI RESTRIÇÃO DE ACESSO

CAXIAS DO SUL
2025

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS DA VIDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
DOUTORADO EM BIOTECNOLOGIA

Desenvolvimento de metodologia analítica para avaliação da exposição de viticultores a pesticidas a partir de amostras de cabelo

Luana Conte Crocoli

Caxias do Sul
2024

Luana Conte Crocoli

Desenvolvimento de metodologia analítica para avaliação da exposição de viticultores a pesticidas a partir de amostras de cabelo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de doutora em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva

Co-orientadores: Dr. Rafael Menck de Almeida e Dra. Marilda Chiarello

Caxias do Sul
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

C938d Crocoli, Luana Conte

Desenvolvimento de metodologia analítica para avaliação da exposição de viticultores a pesticidas a partir de amostras de cabelo [recurso eletrônico] / Luana Conte Crocoli. – 2024.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2024.

Orientação: Sidnei Moura e Silva.

Coorientação: Rafael Menck de Almeida, Marilda Chiarello.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: https://repositorio.ucs.br

1. Pesticidas. 2. Viticultores - Efeito dos pesticidas. 3. Cabelo. 4. Cromatografia líquida de alta eficiência. 5. Uva - Cultivo. I. Silva, Sidnei Moura e, orient. II. Almeida, Rafael Menck de, coorient. III. Chiarello, Marilda, coorient. IV. Título.

CDU 2. ed.: 632.95:634.8

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

Desenvolvimento de metodologia analítica para avaliação da exposição de viticultores a pesticidas a partir de amostras de cabelo

Luana Conte Crocoli

Tese submetida a banca examinadora designada pela coordenação do Programa de Pós- graduação em Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção de grau Doutora em Biotecnologia.

Aprovada em ____ de _____ de 2024.

Banca examinadora

_____
Orientador: Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva– UCS

_____
Prof. Dr. Vagner Ricardo Lunge - UCS

_____
Profa. Dra. Tania Marcourakis- USP

_____
Prof. Dr. Bruno Spinosa De Martinis- USP

AGRADECIMENTOS

- A Universidade de Caxias do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia agradeço por oferecer o necessário para a realização deste trabalho.

- Ao CNPq, agradeço a bolsa de fomento, que facilitou imensamente a realização deste trabalho

- Ao meu orientador, Sidnei, agradeço pela oportunidade, pela confiança e amizade ao longo de todos esses anos.

- Aos demais professores do PPGBio agradeço por todos os conhecimentos compartilhados.

- A empresa Innovatox, agradeço por contribuir e ser parceira na realização deste projeto.

- Aos todos meus colegas do LBIOP, em especial Ana, Lucas e Paulo, obrigada pelas risadas, pelos conselhos, pelo humor ácido e pela compreensão. Vocês tornaram essa jornada mais leve.

- A meu marido Rodrigo, meus pais e irmãos, agradeço por sempre me apoiarem e não me deixarem desistir, mesmo com a pandemia e a ansiedade crescente. Obrigada pelos abraços e por sempre vibrarem comigo quando um método funcionava ou quando um artigo era publicado, mesmo sem, muitas vezes, entender o significado disso.

-Aos meus amigos, que sempre me ouvem ‘palestrar’ sobre a química dos pesticidas. Obrigada por me ouvirem falar intensamente sobre meu trabalho e por confiarem em mim. Obrigada pelas risadas e por entenderem o quanto eu gosto do que eu faço e sempre estarem comigo.

- Por fim, agradeço a todos que fizeram parte dessa jornada, que de uma forma ou outra, me apoiaram de forma prática e/ou psicológica para que tudo desse certo.

Obrigada a todos!

RESUMO

O uso de pesticidas na agricultura data de 1950, com o objetivo de repelir ou matar pragas e tratar doenças a fim de aumentar a produção e suprir a demanda por alimentos. Contudo, o uso destes compostos de forma excessiva pode causar danos ao meio ambiente e a saúde pública, principalmente aos agricultores, expostos de forma direta e ao longo de toda a vida. Assim, se busca por metodologias capazes de avaliar de forma coerente esta exposição para que seja possível quantificar de forma segura os níveis de pesticidas aos quais a população está sujeita. Desta forma, o uso de cabelo como matriz biológica tem se mostrado eficiente para este fim, já que os compostos permanecem estáveis a longo prazo e coleta não ser invasiva. Com isso, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver um método multiresíduo para análise de pesticidas em cabelo, para posterior avaliação de população de viticultores de Farroupilha, na Serra Gaúcha. Mediante aprovação do comitê de ética em pesquisa, foi desenvolvido uma metodologia por cromatografia a líquido acoplada a espectrometria de massas, onde foram avaliados e validados 52 pesticidas de diferentes classes químicas. Ainda, foram coletas 121 amostras de cabelo de viticultores voluntários que respodenram a um questionário sobre seu estilo de vida, culturas da propriedade, responsabilidades na lavoura, hábitos durante a aplicação dos pesticidas e doenças aos quais foram/são acometidos. Com os resultados, foi possível comprovar que compostos lipifílicos como estrobilurinas, carbamatos e triazóis, podem ser facilmente encontrados neste tipo de matriz. Dos dez pesticidas mais detectados, quatro não possuem produtos formulados registrados para uso em videiras, o que pode ser visto como contaminação cruzada, indireta ou aplicação indevida. Se destaca que, 100% das amostras apresentaram resíduos de ao menos um composto avaliado, viticultores responsáveis pela aplicação dos pesticidas são os mais contaminados e somatórios de mais de 20000 pg mg^{-1} podem ser detectados em uma única amostra. Em resumo, este trabalho vai além do desenvolvimento um método analítico, a aplicação deste pode trazer informações complementares sobre exposição segura de agricultores, servindo de alerta para o uso indiscriminado de pesticidas, bem como pode ser associado ao estilo de vida e monitoramento de possíveis doenças.

Palavras-chave: viticultura; pesticidas; cabelo; LC-MS.

ABSTRACT

The use of pesticides in agriculture dates back to 1950, aiming to repel or kill pests and treat diseases in order to increase production and meet the demand for food. However, the excessive use of these compounds can cause damage to the environment and public health, especially to farmers who are directly exposed throughout their lives. Thus, methodologies capable of coherently assessing this exposure are sought to safely quantify the levels of pesticides to which the population is subjected. Therefore, the use of hair as a biological matrix has proven to be efficient for this purpose, as the compounds remain stable over the long term and hair collection is non-invasive. Consequently, the objective of the present study was to develop a multiresidue method for pesticide analysis in hair, for subsequent evaluation of the population of winegrowers from Farroupilha, in the Serra Gaúcha region. Following approval from the research ethics committee, a methodology was developed using liquid chromatography coupled with mass spectrometry, where 52 pesticides from different chemical classes were evaluated and validated. Additionally, 121 hair samples were collected from voluntary winegrowers who responded to a questionnaire about their lifestyle, property crops, responsibilities in farming, habits during pesticide application, and diseases they have been or are afflicted with. The results showed that lipophilic compounds such as strobilurins, carbamates, and triazoles can be easily found in this type of matrix. Among the ten most detected agrochemicals, four do not have formulated products registered for use in grapevines, which may indicate cross-contamination, indirect contamination, or improper application. It is noteworthy that 100% of the samples showed residues of at least one evaluated compound, with growers responsible for pesticide application being the most contaminated, and sums of more than 20,000 pg mg^{-1} can be detected in a single sample. Thus, it can be concluded that this work safely evaluates the exposure of grape growers and can serve as a warning against the indiscriminate use of agrochemicals by farmers and for improvements in monitoring by public agencies.

Keywords: viticulture; pesticides; hair; LC-MS.