



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

**CAXIAS DO SUL  
2018**

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

**Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por  
cromatografia a líquido acoplada a analisadores de  
espectrometria de massas**

**Marilda Chiarello**

Caxias do Sul

2018

Marilda Chiarello

**Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por  
cromatografia a líquido acoplada a analisadores de  
espectrometria de massas**

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

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Romero González

Caxias do Sul

2018

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

C532d Chiarello, Marilda

Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por cromatografia a líquido acoplada a analisadores de espectrometria de massas / Marilda Chiarello. – 2018.

197 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2018.

Orientação: Sidnei Moura e Silva.

Coorientação: Roberto Roméro González.

1. Pesticidas. 2. Espectrometria de massa. 3. Alimentos - Contaminação. I. Silva, Sidnei Moura e, orient. II. González, Roberto Roméro, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 632.95

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

**MARILDA CHIARELLO**

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM  
ALIMENTOS POR CROMATOGRÁFIA A LÍQUIDO ACOPLADA  
A ANALISADORES DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em  
Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul,  
visando à obtenção do título de Doutora em  
Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Romero González

TESE APROVADA EM 17 DE DEZEMBRO DE 2018.

---

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Moura e Silva

---

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Romero González

---

Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores

---

Prof. Dr. Fabiano Barreto

---

Profa. Dra. Regina Vanderlinde

## AGRADECIMENTOS

Sempre achei essa a parte mais difícil para escrever, talvez porque a vida não se coloca em análise de regressão e não é possível fazer balanços da significância das pessoas.

✓ Primeiro de tudo, gostaria de agradecer Universidade de Caxias do Sul (UCS), FAPERGS e a CAPES, por possibilitar a pesquisa e o intercâmbio realizado.

✓ Agradecer a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

✓ Agradeço aos meus irmãos, cunhadas, sobrinhos e sobrinhas, principalmente aos meus pais, Graciano e Ilda, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas e momentos de afastamento e ficaram orando por mim.

✓ Agradeço muito ao meu orientador, professor Dr. Sidnei Moura. Resumir o meu orientador é muito pouco e tenho certeza de que ele sente a importância que teve e tem para mim, não só na condução do trabalho, mas também como conselheiro e até nas horas em que parece que nada está dando certo, sempre tranquilizando e dizendo, “vai dar tudo certo”. Obrigada pelo apoio e incentivo dados.

✓ Agradeço aos professores Dr. Marcelo Giovanela e a professora Regina Vanderlinde pelo auxílio e acompanhamento desde o início deste trabalho.

✓ Agradeço a Dr<sup>a</sup> Luciane Minetto pelos ensinamentos no início do doutorado. Ao professor Dr. Thiago Barcellos pelos ensinamentos, auxílios e sugestões. Aos demais professores do PPGBio, pelos ensinamentos, os quais foram, são e serão muito importantes para mim e para a minha vida profissional, assim como agradeço aos funcionários, que fazem com que tudo funcione da melhor maneira possível, em especial a técnica do LBIOP, Dr<sup>a</sup> Fabiana e a secretária do programa, Lucimara.

✓ Agradeço a todos os pesquisadores do grupo de investigação: Química analítica de contaminantes (Departamento de Química e Física, Universidade de Almería (UAL), Espanha) por toda a ajuda prestada em todos os experimentos. Em especial, ao orientador Professor Dr. Roberto Romero-González, quero manifestar o meu profundo reconhecimento, meu muito obrigada, pela simpatia, paciência, bem como pela disponibilidade que sempre demonstrou em me ensinar, pelo nível de conhecimento repassado e pela motivação para a realização do meu trabalho.

✓ A todos os amigos e colegas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela atenção, paciência e força que prestaram em alguns momentos de turbulência, pelo apoio através de mensagens “whatsapp”. Enfim, pequenos gestos de carinho que para mim foram valiosos. E para não correr o risco de esquecer de alguém, não vou citar nomes.

Enfim, quero demonstrar a minha gratidão, a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização da presente tese.

A todos, o meu sincero e profundo, Muito Obrigada!

## RESUMO

A contaminação por resíduos de pesticidas, têm se tornado uma grande preocupação devido às consequências aos seres vivos e ao ambiente. Por outro lado, em relação ao agronegócio, resíduos de pesticidas têm se tornado barreira comercial no caso de exportações, por exemplo. Visto que, as matrizes são complexas e as concentrações de pesticidas muito baixas, há necessidade de métodos analíticos sensíveis e seletivos o suficiente para a identificação e quantificação desses contaminantes. Com isso, tão importante quanto o método analítico, capaz de detectar uma variedade de contaminantes orgânicos em nível de traços, também se faz necessário um bom procedimento de preparo de amostra. Portanto, o presente trabalho teve por objetivo geral, apresentado na forma de artigos científicos, abordar o emprego da espectrometria de massas de alta resolução (EMAR) para a identificação e quantificação simultânea de pesticidas. Diferentes matrizes e métodos de extração foram abordados: (i) suco de uva natural com análise e otimização do método QuEChERS para o preparo da amostra (ARTIGO 1); (ii) apresentar uma segunda aplicação quantitativa do uso de QuEChERS e CL-EMAR para diferentes matrizes (maçã, alface e farinha de trigo (ARTIGO 2); (iii) otimizar e empregar o método QuEChERS com CL-EMAR para quantificação de resíduos de pesticidas em cenouras orgânicas (ARTIGO 3) e (iv) otimizar e empregar o método QuPPE para a extração de pesticidas polares e metabólito, sem derivatização, por espectrometria de massas de baixa resolução (EMBR) em azeite de oliva (ARTIGO 4). Esses procedimentos abordam a importância da otimização do preparo de amostra, QuEChERS e QuPPE, para se obter recuperação adequada de resíduos de pesticidas em alimentos. Além disso, buscou-se a minimização dos efeitos de matriz causados pelos interferentes presentes no extrato. Dessa forma, o uso de espectrometria de massas associado a sistemas de separação (cromatografia a líquido) demonstrou ser uma ferramenta analítica adequada para identificação e quantificação de pesticidas em matrizes complexas. Este trabalho demonstra que o controle de contaminação de matrizes diferentes por contaminantes orgânicos, demanda adequado preparo de amostra, bem como otimização do sistema analítico.

**Palavras-chave:** Pesticidas, matrizes complexas, QuEChERS, QuPPE, EMAR, EMBR.



## **ABSTRACT**

Contamination from pesticide residues has become a major concern due to the consequences to living things and the environment. On the other hand, in relation to agribusiness, pesticide residues have become a commercial barrier in the case of exports, for example. Whereas matrices are complex and concentrations of pesticides very low, there is a need for sensitive and selective analytical methods sufficient for the identification and quantification of these contaminants. Thus, as important as the analytical method, capable of detecting a variety of organic contaminants at the trace level, a good sample preparation procedure is also necessary. Therefore, the present work had the general objective, presented in the form of scientific articles: to address the use of high resolution mass spectrometry (HRMS) for the simultaneous identification and quantification of pesticides. Different matrices and extraction methods were addressed: (i) natural grape juice with analysis and optimization of the QuEChERS method for the preparation of the sample (ARTICLE 1); (ii) present a second quantitative application of the use of QuEChERS and LC-HRMS for different matrices (apple, lettuce and wheat flour) (ARTICLE 2); (iii) optimize and use the QuEChERS method with LC-HRMS for quantification of pesticide residues in organic carrots (ARTICLE 3) and (iv) optimize and use the QuPPE method for the extraction of polar pesticides and metabolites, without derivatization, by low resolution mass spectrometry (LRMS) in olive oil (ARTICLE 4). These procedures address the importance of optimizing sample preparation, QuEChERS and QuPPE, to achieve adequate recovery of pesticide residues in food. In addition, it was sought to minimize the matrix effects caused by the interferences present in the extract. In this way, the use of mass spectrometry associated with separation systems (liquid chromatography) has proved to be an adequate analytical tool for identification and quantification of pesticides in complex matrices. This work demonstrates that the control of contamination of different matrices by organic contaminants, demand adequate sample preparation as well as optimization of the analytical system.

**Keywords:** Pesticides, complex matrices, QuEChERS, QuPPE, LRMS, HRMS.