

# **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL**

## **DOUTORADO ACADÊMICO**

**Teses – 2023**



## Trabalho de Conclusão

**Título:** A DERIVA DO HERBICIDA 2,4-D NO CULTIVO DE SOJA EM PREJUÍZO DA VITICULTURA NA REGIÃO DA CAMPANHA GAÚCHA: UMA ABORDAGEM SISTÊMICA DO RISCO AMBIENTAL

**Autor:** ELIZETE BRANDO SUSIN

**Abreviatura:** SUSIN, E. B.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 31/08/2023

**Resumo:** Os impactos das atividades humanas têm intensificado a degradação ambiental e preocupado, cada vez mais, ambientalistas, governantes e sociedade em geral. Poluição e o uso insustentável dos recursos naturais são fatores de risco que comprometem a vida ecossistêmica, exigindo um repensar na relação homem/natureza para a garantia da qualidade de vida. No Brasil, a agricultura, ao mesmo tempo em que contribui para solidificar a economia do país, destacando-se como importante atividade econômica, destaca-se, também, pelos impactos ambiental e social resultantes do alto consumo de agrotóxicos que utiliza. Grandes conglomerados multinacionais têm se dedicado a descobertas e produção de novos defensivos agrícolas que possam garantir maior produtividade da lavoura, sendo que nem sempre são realizadas avaliações toxicológicas sobre os riscos para o meio ambiente e saúde humana antes de serem liberados no mercado. No estado do Rio Grande do Sul, o uso do Herbicida 2,4-D, utilizado no cultivo da soja, tem causado grande impasse entre os agricultores de parte da Região da Campanha. Produtores de videiras e outros fruticultores ingressaram com ações judiciais pelas perdas milionárias ocasionadas pela deriva do 2,4-D, solicitando a proibição do uso do agrotóxico, alegando que a substância química está matando as parreiras e outros cultivares que não resistem à ação do herbicida. Diante deste cenário, objetiva-se examinar, a partir de uma abordagem sistêmica, o contexto do conflito no agronegócio entre produtores de soja e produtores de uva da Região da Campanha Gaúcha, em relação a deriva do agrotóxico 2,4-D e os prejuízos à vitivinicultura, descrevendo as principais ações realizadas e como o Poder Judiciário, o Governo do Estado, o Sistema Político e o Sistema Econômico têm se posicionado frente aos conflitos da deriva. Utiliza-se a metodologia sistêmicoconstrutivista, explorando a necessária governança sistêmica dos riscos do agrotóxico 2,4-D, examinando as respostas dos sistemas Direito, Política, Ciência e Economia frente ao conflito, uma vez que são estes os atores acionados para se posicionarem. Como resultado, verifica-se que o impasse continua. A complexidade dos riscos ambientais e à saúde humana do princípio ativo do herbicida hormonal 2,4-D não pode ser decidida apenas em nome da segurança jurídica do Sistema Econômico ou do código binário do Sistema do Direito (legal/ilegal). Cada sistema possui interesses diferentes e para mitigar os efeitos do 2,4-D na vitivinicultura a superação das improbabilidades comunicacionais entre os sistemas reveste-se de extrema importância.

**Palavras-Chave:** Campanha Gaúcha; Deriva do Agrotóxico 2,4-D; Direito Ambiental; Impacto Ambiental; Viticultura

**Abstract:** The impacts of human activities have intensified environmental degradation and are increasingly worrying environmentalists, governments and society in general. Pollution and the unsustainable use of natural resources are risk factors that compromise ecosystems life, demanding a rethinking of the man/nature relationship in order to ensure quality of life. In Brazil, agriculture, while contributing to solidify, also stands out for the environmental and social impacts resulting from the high consumption of pesticides. Large multinational conglomerates have dedicated efforts to the discovery and production of new agricultural defensives capable of increasing crop productivity, however, toxicological assessments on the risks to the environment and human health are not always carried out before the release of these products on the market. In the state of Rio Grande do Sul, the use of the 2,4-D herbicide in soybean crops has caused a stalemate situation among farmers in part of the Campanha Region. Grape producers and other fruit growers have filed lawsuits for millions of dollars in losses caused by 2,4-D drift, requesting a ban on the use of the pesticide alleging



that the chemical is killing grape vines and other fruit cultures that do not resist the herbicide's action. In this scenario, the objective is to examine, from a systemic approach, the context of the conflict in agribusiness between soy producers and grape producers in the region of Campanha Gaúcha in relation to the drift of the 2,4-D pesticide and the damage to viticulture, describing the main actions taken and how the Judiciary, the State Government, the Political System and the Economic System have positioned themselves in these drift conflict. The systemicconstructivist methodology is employed exploring the necessary systemic governance of the risks of the 2,4-D pesticide examining the responses of the Law, politics, science and economics systems in face of the conflict, since these are the players called upon to take a position on the matter. As a result, it was found that the stalemate persists. The complexity of the environmental and human health risks of the active principle of the herbicide 2,4-D cannot be judged only in the name of the legal security of the Economic System or the binary code of the Law System (legal/illegal). Each system has different interests and to mitigate the effects of 2,4-D in viticulture, overcoming communication difficulties between systems acquires extreme importance.

**Keywords:** Gaucho Campanha;2,4-D Pesticide Drift; Environmental Impact; Environmental Law; Viticulture

**Orientador:** HAIDE MARIA HUPFFER

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286850>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** ABORDAGEM METAGENÔMICA PARA O ESTUDO DA DISPERSÃO DE VÍRUS MARCADORES DE CONTAMINAÇÃO FECAL EM UMA BACIA HIDROGRÁFICA BRASILEIRA

**Autor:** MERIANE DEMOLINER

**Abreviatura:** DEMOLINER, MERIANE

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 25/01/2023

**Resumo:** A identificação de vírus através da vigilância ambiental pode prevenir problemas emergentes e reduzir as fontes que causam a diminuição da qualidade da água. A bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (BHRS), localizada ao leste do estado do Rio Grande do Sul no Brasil, tem enorme importância para região, mas vem sofrendo diariamente os efeitos da ação antrópica. Apesar de haver diversos estudos no âmbito ambiental, incluindo o monitoramento da contaminação fecal através de indicadores virais, a diversidade viral da região nunca tinha sido explorada através de métodos não específicos. Portanto, a partir de 12 amostras de água superficial, 12 de água subterrânea e 60 de fezes humanas, divididas nas três regiões BHRS (rural - média urbanização - intensa urbanização) e nas estações de verão e inverno, descrevemos uma grande diversidade viral por abordagem metagenômica. Identificamos 106 genes marcadores de 20 famílias virais, sendo 44,34% de bacteriófagos, 30,19% de vírus de plantas e 25,47% de vírus que infectam primatas humanos e não humanos, outros mamíferos, insetos, aves e répteis.

Além disso, recuperamos genomas completos de vírus nunca relatados na BHRS, como o Pepper mild mottle virus (PMMoV), crAssphage, husavirus e gokushovirus. Este foi o primeiro estudo que avaliou a diversidade viral da bacia e proporcionou conhecimento inédito que instiga intensificar os estudos sobre o tópico na região. Uma vez que além de novos vírus detectados, encontramos dois potenciais indicadores de contaminação fecal de origem humana, nomeadamente os crAssphages e PMMoV.

**Palavras-Chave:** Diversidade Viral; Metagenômica; Pepper Mild Mottle Virus; Crassphage; Husavirus; Gokushovirus

**Abstract:** Virus identification through environmental surveillance can prevent emerging problems and reduce sources that cause water quality decrease. The Rio dos Sinos watershed (BHRS), located in the east of the state of Rio Grande do Sul in Brazil, it has enormous importance for the region, but it has been suffering daily from the effects of anthropic action. Although there are several studies in the environmental area, including the monitoring of fecal contamination through viral indicators, the region's viral diversity had never been explored through non-specific methods. Therefore, 12 surface water samples, 12 groundwater samples and 60 human stool samples, are divided into the three BHRS regions (rural area- medium urbanization area - intense urbanization area), and into the summer and winter seasons, we describe a great viral diversity by approach metagenomics. We identified 106 marker genes from 20 viral families, 44.34% are bacteriophages, 30.19% are plant viruses and 25.47% are viruses that infect human and non-human primates, other mammals, insects, birds and reptiles. In addition, we recovered complete genomes of viruses never reported in the BHRS, such as Pepper mild mottle virus (PMMoV), crAssphage, husavirus and gokushovirus. This was the first study that evaluated the viral diversity of the watershed and provided unprecedented knowledge that encourages intensified studies on the topic in the region. because besides the new viruses detected, we found two potential indicators of human fecal contamination, namely crAssphages and PMMoV.



**Keywords:** Viral Diversity; Metagenomics; Pepper Mild Mottle Virus; Crassphage; Husavirus; Gokushovirus

**Orientador:** FERNANDO ROSADO SPILKI

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/284867>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** AGROTÓXICOS E OS DANOS À SAÚDE E AO AMBIENTE: PROPOSTA DE UM MARCO LEGAL E DE UMA POLÍTICA NACIONAL PARA APOIAR OS AFETADOS PELA EXPOSIÇÃO AOS AGROTÓXICOS, COM DESTAQUE PARA O HERBICIDA GLIFOSATO

**Autor:** JEFERSON JELDOCI POL

**Abreviatura:** POL, J. J.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 28/02/2023

**Resumo:** O herbicida glifosato, que durante muitos anos foi considerado seguro para a saúde humana e sustentável ambientalmente, atualmente vem sendo questionado pela pesquisa e pelo judiciário, baseado em ciência, em relação aos riscos à saúde humana e ao dano ambiental presente e futuro, questionamentos estes, que estão levando países a proibição uso e comercialização. Assim, a presente tese objetiva examinar como a ciência tem-se posicionado sobre os riscos do agrotóxico glifosato ou N-(fosfonometil) glicina e seus sais, à saúde humana e ao meio ambiente, bem como examinar normativas do Direito Comparado, em especial de países da União Europeia, que reavaliaram o uso comercial do herbicida glifosato, observando ainda as fontes do Direito Nacional e Internacional capazes de fundamentar a elaboração de fundo financeiro para apoiar ações socioambientais destinadas para afetados por pelo uso direto ou indireto de agrotóxicos, tendo como eixo estruturante somar esforços financeiros para cuidados com saúde das vítimas e do sistema público de saúde, pesquisas de controle da presença do herbicida nos diversos ambientes, em especial nos alimentos consumidos, devendo os envolvidos na produção, comercialização e uso assumir este ônus. Como metodologia, empregou-se a análise sistêmico-constructivista como forma de interpretação dos riscos/danos do glifosato pelo sistema da Ciência, do Direito, da Economia e da Política. Em relação aos procedimentos técnicos utiliza-se uma Revisão Sistemática para resumir os resultados incluídos no estudo, análise de textos legislativos nacionais e internacionais, análise de decisões jurídicas emanadas por Tribunais nacionais e internacionais. Como resultados, observa-se uma controvérsia científica em torno do agrotóxico glifosato sobre os danos à saúde humana e ao meio ambiente. As revisões da literatura apontam a necessidade de mais estudos independentes, sobre o potencial de carcinogenicidade e genotoxicidade do agrotóxico glifosato, pela discrepância encontrada nos estudos examinados. No judiciário resultados científicos diferentes são utilizados para embasar demandas, tanto pelo lado que defende as empresas fabricantes do agrotóxico (pesquisas que não encontraram nas análises realizadas potencial cancerígeno) como dados científicos que pautam a linha de acusação e conseguem 24 demonstrar nexos causais entre o uso de glifosato e as doenças relacionadas na demanda.

**Palavras-Chave:** Glifosato; Risco Invisível. Riscos à saúde. Responsabilidade da empresa pelo dano futuro. Medidas compensatórias.

**Abstract:** L'herbicide glyphosate, considéré depuis de nombreuses années comme sûr pour la santé humaine et écologiquement durable, est actuellement remis en question par la recherche et la justice, sur la base de la science, concernant les risques pour la santé humaine et les dommages environnementaux présents et futurs, les remettant en question, qui conduisent les pays à interdire l'utilisation et la commercialisation. Ainsi, la présente thèse vise à examiner comment la science a été positionnée sur les risques du pesticide glyphosate ou N-(phosphonometil) glycine et ses sais, la santé humaine et l'environnement, ainsi qu'à examiner les réglementations de droit comparé, en particulier des pays de l'Union européenne, qui ont réévalué l'utilisation commerciale de l'herbicide glyphosate, en observant également les sources de la législation nationale. et International capable de soutenir le développement d'un fonds financier pour soutenir les actions socio-environnementales visant à affecter l'utilisation directe ou indirecte des pesticides, ayant comme axe structurant pour ajouter des efforts financiers aux soins de santé des victimes et au



système de santé publique, la recherche pour contrôler la présence d'herbicides dans divers milieux, en particulier dans les aliments consommés, impliqués dans la production, la commercialisation et l'utilisation de cette charge. En tant que méthodologie, l'analyse systémique-constructiviste a été utilisée comme moyen d'interpréter les risques / dommages du glyphosate par le système de la science, du droit, de l'économie et de la politique. En ce qui concerne les procédures techniques, une revue systématique est utilisée pour résumer les résultats inclus dans l'étude, l'analyse des textes législatifs nationaux et internationaux, l'analyse des décisions de justice émanant des tribunaux nationaux et internationaux. En conséquence, il existe une controverse scientifique autour du pesticide glyphosate sur les dommages causés à la santé humaine et à l'environnement. Les analyses documentaires indiquent la nécessité de mener davantage d'études indépendantes sur la cancérogénicité et le potentiel de génotoxicité du pesticide glyphosate, en raison de l'écart constaté dans les études examinées. Dans le système judiciaire, différents résultats scientifiques sont utilisés pour soutenir les demandes, à la fois par la partie qui défend les entreprises qui fabriquent des pesticides (recherche qui n'a pas trouvé dans les analyses effectuées un potentiel cancérogène) et les données scientifiques qui guident la ligne d'accusation et peuvent démontrer un lien de causalité entre l'utilisation du glyphosate et les maladies connexes en demande.

**Keywords:** Glyphosate; Risque invisible. Risques pour la santé. Responsabilité de l'entreprise pour les dommages futurs. Mesures compensatoires.

**Orientador:** HAIDE MARIA HUPFFER

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286859>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** ANÁLISE DE EFEITOS DO SELO FSC (FOREST STEWARSHIP COUNCIL) PARA A GESTÃO SUSTENTÁVEL

**Autor:** CAMILA FAGUNDES

**Abreviatura:** FAGUNDES, C.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 23/02/2023

**Resumo:** O tema sustentabilidade, nas suas três dimensões (ambiental, social e econômica) tem recebido cada vez mais atenção, tanto pela sociedade, como pela academia e as organizações, notadamente, nas últimas quatro décadas. Com o intuito de mitigar impactos negativos sobre o meio ambiente, os representantes da sociedade, juntamente com os agentes governamentais conceberam normas legais para regular a atuação dos indivíduos, como das organizações. O setor agrícola e florestal se destaca, nesta perspectiva, por ser, historicamente, considerado um dos mais impactantes, ensejando a concepção de critérios que possam coibir ações não sustentáveis. O FSC (Forest Stewardship Council) é uma organização que congrega empresas do setor agroflorestal que concebeu regras, que servem de critério para a certificação de organizações que atendem os princípios sugeridos, recebendo o selo FSC, que assegura à sociedade e consumidor, que a referida organização adota práticas sustentáveis. Embora a literatura a respeito da certificação apresente um crescimento significativo nos últimos anos, ainda não se sabe ao certo se o FSC consegue, na prática, alcançar resultados satisfatórios. Isto acontece, pois os estudos que existem e estão publicados trazem evidências ainda escassas, resultados questionáveis devido a diferentes métodos utilizados, o que acaba por provocar dúvidas ao leitor quanto a originalidade, credibilidade e significância do estudo. Visando contribuir para o tema, esta tese de doutorado teve por objetivo evidenciar o efeito do selo FSC para estimular a gestão sustentável, em organizações detentoras do referido selo na atividade de manejo florestal, no Brasil. O delineamento metodológico julgado mais aderente para atingir o referido objetivo foi o de estudo de caso múltiplo para a abordagem qualitativa do estudo, ou seja, para a etapa exploratória e uma etapa survey para a etapa confirmatória. Os dados da abordagem qualitativa foram analisados por meio de análise de conteúdo e a survey por meio de estatística descritiva e multifatorial. Como principais resultados, na etapa qualitativa da pesquisa foi possível identificar os benefícios percebidos pelas empresas detentoras do selo nas três dimensões da sustentabilidade, tais como: acesso a novos mercados, saúde e segurança dos colaboradores, preservação e conservação da biodiversidade entre outros. Com relação a etapa quantitativa, os benefícios foram agrupados em 5 categorias diferentes, são elas: Viabilidade Econômica, Vantagem Competitiva, Imagem Corporativa, Credibilidade e Confiança. Ao aplicar a escala empiricamente por meio de uma survey, se percebeu que o FSC consegue gerar benefícios para empresa detentora de tal selo, porém o tempo de certificação pode influenciar a percepção de resultados. Como conclusão, é preciso pensar em novas estratégias visando o alcance de benefícios de forma rápida e prática, caso contrário muitas empresas podem desistir da certificação ou até mesmo perder o selo antes mesmo de sentir os benefícios gerados por ela. Em paralelo, a escala construída de forma inovadora, afinal, não se encontrou na literatura algum modelo já validado, contribui diretamente para que empresas em outras localidades possam aplica-la gerando resultados capazes de serem comparados de forma segura e confiável

**Palavras-Chave:** Certificação FSC; Gestão Florestal; Escala; Benefícios; Survey

**Abstract:** The theme of sustainability, in its three dimensions (environmental, social and economic) has received increasing attention, both by society, academia and organizations, notably in the last four decades. In order to mitigate negative impacts on the environment, representatives of society, together with government agents, created legal norms to regulate the actions of individuals and organizations. The agricultural and forestry sector stands out, in this



perspective, for being, historically, considered one of the most impactful, giving rise to the conception of criteria that can curb unsustainable actions. The FSC (Forest Stewardship Council) is an organization that brings together companies in the agroforestry sector that created rules, which serve as criteria for the certification of organizations that meet the suggested principles, receiving the FSC seal, which assures society and consumers that said organization adopts sustainable practices. Although the literature on certification has grown significantly in recent years, it is still unclear whether the FSC can, in practice, achieve satisfactory results. This happens because the studies that exist and are published bring evidence that is still scarce, questionable results due to the different methods used, which ends up causing doubts in the reader as to the originality, credibility and significance of the study. Aiming to contribute to the theme, this doctoral thesis aimed to highlight the effect of the FSC seal to encourage sustainable management, in organizations holding the said seal in the forest management activity, in Brazil. The methodological design judged most adherent to achieve that objective was the multiple case study for the qualitative approach of the study, that is, for the exploratory stage and a survey stage for the confirmatory stage. Data from the qualitative approach were analyzed using content analysis and the survey using descriptive and multifactorial statistics. As main results, in the qualitative stage of the research, it was possible to identify the benefits perceived by the companies holding the seal in the three dimensions of sustainability, such as: access to new markets, health and safety of employees, preservation and conservation of biodiversity, among others. Regarding the quantitative stage, the benefits were grouped into 5 different categories, namely: Economic Feasibility, Competitive Advantage, Corporate Image, Credibility and Trust. When applying the scale empirically through a survey, it was noticed that the FSC is able to generate benefits for the company that holds such seal, however the certification time can influence the perception of results. In conclusion, it is necessary to think of new strategies aimed at achieving benefits quickly and practically, otherwise many companies may give up certification or even lose the seal before even feeling the benefits generated by it. In parallel, the scale built in an innovative way, after all, no validated model was found in the literature, directly contributes to companies in other locations being able to apply it, generating results capable of being compared in a safe and reliable way.

**Keywords:** FSC certification; Forest Management; Scale; Benefits; Survey

**Orientador:** DUSAN SCHREIBER

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/285034>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO A INSETICIDAS PIRETRÓIDES EM UMA COMUNIDADE URBANA EM NOVO HAMBURGO-RS EMPREGANDO EPIDEMIOLOGIA BASEADA EM ÁGUAS RESIDUAIS

**Autor:** LILIAN DE LIMA FELTRACO LIZOT

**Abreviatura:** LIZOT, LILIAN F.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 12/06/2023

**Resumo:** Com a expansão da população, o uso de pesticidas tem aumentado, visando garantir uma grande produção de alimentos e em adequadas condições sanitárias. Por esse motivo, a monitorização da exposição aos pesticidas é de grande importância no contexto da saúde pública. Como ferramenta alternativa de avaliação destas exposições, a Epidemiologia Baseada em Águas Residuais (EBAR) é capaz de fornecer dados epidemiológicos através de análises de água residuais, com a quantificação de produtos endógenos do metabolismo humano. Para tanto, é necessário obter amostras representativas das águas residuais. O dispositivo de amostragem passiva químico orgânico polar integrativo (POCIS – Polar Organic Chemical Integrative Sampler) tem o potencial de pré-concentrar os analitos de interesse e é utilizado para compostos polares, apresentando menores custos operacionais comparando a amostradores compostos automáticos. Esta tese teve como objetivo desenvolver, validar e aplicar estratégias para avaliar a exposição de uma população urbana de Novo Hamburgo-RS a inseticidas piretróides através da determinação do biomarcador Ácido 3-fenoxibenzóico (3-PBA) em águas residuais, estimando o risco toxicológico (QR) associado a esta exposição. Os métodos de detecção foram validados e se mostram sensíveis, específicos, baixo efeito de matriz e com alta recuperação, caracterizando a eficiência da dupla extração em fase sólida realizada. Os POCIS construídos “in house” se mostraram eficientes durante todos os 27 ciclos de coleta, sendo possível detectar em todos os ciclos o metabólito 3-PBA, na faixa 208,6 a 2456,9 ng/g. Após determinação da taxa de amostragem para 3-PBA, de 0,096 L/dia, as concentrações nas águas residuais se encontraram na faixa de 24,3 a 298,2 ng/L com valor médio de  $134 \pm 76,5$  ng/L. Com esses valores, o consumo relacionado a exposição a pelo menos 20 diferentes piretróides foi determinado entre 18,08 a 1441,49 mg/dia por 1000 habitantes. Utilizando os dados estimados de exposição, os coeficientes de risco (QR) foram calculados utilizando o pior cenário: menor valor de ingestão diária aceitável (IDA), de 0,0025 mg/kg para lambda-cialotrina e peso médio de 70 kg. O QR ficou entre 0,5 e 8,29 nos diversos períodos de coleta. A campanha de amostragem ocorreu durante a pandemia do COVID-19, em virtude das restrições do período, os dados de mobilidade foram correlacionados com os dados de exposição, e podemos observar que conforme houve flexibilização da mobilidade, a exposição diminuiu. Este estudo mostra de forma inédita a utilização de POCIS e EBAR para avaliar a exposição e o quociente de risco a inseticidas piretróides em uma população urbana.

**Palavras-Chave:** Análise LC-MS/MS; COVID-19; Piretróides; Risco Toxicológico; Epidemiologia Baseada em Águas Residuais.

**Abstract:** The use of pesticides has increased with the expansion of the world population, particularly with the aim of ensuring high production and maintaining sanitary conditions for food. Therefore, monitoring human exposure to pesticides is of great importance in the context of public health. Wastewater-Based Epidemiology (WBE) can serve as an alternative tool for assessing these exposures by providing epidemiological information through the quantification of endogenous products of human metabolism in representative wastewater samples. The Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS), a passive sampling device, has the potential to pre-concentrate analytes of interest, offering lower operating costs compared to automatic composite samplers. The objective of this study was to evaluate the exposure to pyrethroid insecticides and assess the risk quotient (RQ) of an urban population using the biomarker 3-



phenoxybenzoic acid (3-PBA) through WBE with POCIS sampling. The 3-PBA quantification method was validated and demonstrated to be sensitive, specific, minimally affected by matrix effects, and had a high extraction yield. The POCIS samplers were constructed in-house, and 3-PBA was detected in all 27 collection cycles, with concentrations ranging from 208.6 to 2456.9 ng/g. After determining the sampling rate for 3-PBA as 0.096 L/day, 3-PBA concentrations in wastewater were found to range from 24.3 to 298.2 ng/L, with an average value of  $134 \pm 76.5$  ng/L. Using these values, the estimated consumption related to exposure to at least 20 different pyrethroids was in the range of 18.08 to 1441.49 mg/day per 1000 inhabitants. To assess the potential risks, risk quotients (RQ) were calculated using the worstcase scenario, considering the lowest Acceptable Daily Intake (ADI) value of 0.0025 mg/kg for lambda-cyhalothrin and an average weight of 70 kg. The RQ ranged from 0.5 to 8.29 across different collection periods. The sampling campaign took place during the COVID-19 pandemic, and due to period restrictions, mobility data were correlated with exposure data. It was observed that as mobility restrictions were relaxed, exposure levels decreased. This study demonstrated, in an unprecedented manner, the use of POCIS and WBE to assess exposure to pyrethroid insecticides in an urban population.

**Keywords:** Wastewater-based Epidemiology; POCIS sampling; LC-MS/MS Analysis; COVID-19; Pyrethroids; Risk

**Orientador:** RAFAEL LINDEN

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286125>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** AVALIAÇÃO DO RISCO TOXICOLÓGICO DEVIDO À PRESENÇA DE FÁRMACOS E PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL EM ÁGUA SUPERFICIAL E PARA CONSUMO NA REGIÃO DO VALE DO SINOS-RS

**Autor:** MARCOS FRANK BASTIANI

**Abreviatura:** BASTIANI, M. F.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 30/11/2023

**Resumo:** Este estudo teve como objetivo avaliar a presença de 16 produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PFCEPs), juntamente com bisfenol A (BPA), -estradiol (E2) e 17 etinilestradiol (EE2), totalizando 19 compostos, em água superficial e potável. Um método automatizado de extração em fase sólida (EFS) utilizando cartuchos Oasis HLB foi desenvolvido e validado para retenção eficiente de compostos com diversas polaridades. A derivatização química com cloreto de dansila otimizada aumentou significativamente a eficiência de ionização dos compostos BPA, E2 e EE2. Dois métodos analíticos de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (CL EM/EM) foram desenvolvidos e validados para análise de 280 amostras coletadas ao longo de 12 meses. Cafeína (CAF) foi detectada em 100% das amostras, com maiores concentrações em água superficial 1850 ng/L e em água tratada 1250 ng/L. Amoxicilina (AMX) e sulfametoxazol (SMX) foram encontrados em 100% das amostras de água superficial, atingindo 1320,32 ng/L para AMX e 68,25 ng/L para SMX. Azitromicina (AZT) foi identificada em 62,9% das amostras de água superficial, com concentração máxima de 269,79 ng/L, enquanto ciprofloxacino (CPR) foi detectado em 23,6%, atingindo 12,72 ng/L. Diclofenaco (DCF) e ácido salicílico (SAA) estiveram presentes em todas as amostras de água superficial, com máximos de 160,3 ng/L e 28,27 ng/L, respectivamente. Ibuprofeno (IBF) foi encontrado em 92,9% das amostras de água superficial, com máximo de 481,05 ng/L. Atenolol (ATN) foi detectado em 100% das amostras de água superficial, e propranolol (PNL) em 97,1%, com concentrações de até 385 ng/L para ATN e 77,7 ng/L para PNL. Carbamazepina (CBZ) foi encontrada em 100% das amostras de água superficial, com máximo de 72,51 ng/L. Na água potável, CBZ foi detectada em 98,6%, atingindo 34,05 ng/L. Fluoxetina (FLX) foi quantificada em 83,6%, atingindo 32,95 ng/L. Bezafibrato (BZF) foi medido em 83,6%, com máximo de 28,14 ng/L em água superficial. Triclosan (TCS) foi detectado em 92,9% das amostras de água superficial, com níveis de até 29,91 ng/L. CAF representou alto risco ambiental em 99,3%, enquanto AMX, AZT, DCF e PNL apresentaram médio risco em 23,57%, 21,21%, 45,71% e 50,71%, respectivamente. BPA foi detectado em todas as amostras de água superficial, com concentração máxima de 160,45 ng/L, enquanto na água potável, 99,2% das amostras apresentaram BPA, com máximo de 57,49 ng/L. E2 foi encontrado em 96,7% das amostras de água superficial com valor máximo de 12,86 ng/L, EE2 foi identificado em 99,2% das amostras de água superficial sendo o valor máximo de 3,09 ng/L. Apenas EE2 apresentou risco toxicológico humano baixo. BPA e E2 não apresentaram risco. Com relação ao risco ecotoxicológico, E2, apresentou risco médio em 75% e risco alto em 20% das amostras, EE2 teve risco alto em 96,7% das amostras. Este estudo apresenta, pela primeira vez, uma avaliação do risco toxicológico humano para todos os compostos analisados devido ao consumo de água potável no Brasil. Embora não tenhamos detectado risco toxicológico humano para 18 dos 19 compostos estudados, é importante reconhecer que, mesmo em quantidades pequenas, o consumo diário dessas substâncias pode ter efeitos cumulativos e sinérgicos no corpo humano, tornando desafiador correlacionar pontos finais específicos relacionados à saúde com uma determinada quantidade de um composto. Para obter uma compreensão mais precisa dessas relações, são recomendados estudos adicionais in vitro e in vivo.

**Palavras-Chave:** Contaminantes Emergentes; Produtos Farmacêuticos; Disruptores Endócrinos; Avaliação de



Risco; Toxicidade; Extração e Fase Sólida; CL-EM/EM

**Abstract:** This study aimed to assess the presence of 16 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), along with bisphenol A (BPA), -estradiol (E2), and 17-ethinylestradiol (EE2), totaling 19 compounds, in surface and drinking water. An automated solid-phase extraction (SPE) method using Oasis HLB cartridges was developed and validated for efficient retention of compounds with diverse polarities. Optimized chemical derivatization with dansyl chloride significantly increased the ionization efficiency of BPA, E2, and EE2. Two analytical methods using liquid chromatography coupled to sequential mass spectrometry (LC-MS/MS) were developed and validated for the analysis of 280 samples collected over 12 months. Caffeine (CAF) was detected in 100% of the samples, with higher concentrations in surface water (1850 ng/L) and treated water (1250 ng/L). Amoxicillin (AMX) and sulfamethoxazole (SMX) were found in 100% of surface water samples, reaching 1320.32 ng/L for AMX and 68.25 ng/L for SMX. Azithromycin (AZT) was identified in 62.9% of surface water samples, with a maximum concentration of 269.79 ng/L, while ciprofloxacin (CPR) was detected in 23.6%, peaking at 12.72 ng/L. Diclofenac (DCF) and salicylic acid (SAA) were present in all surface water samples, with maxima of 160.3 ng/L and 28.27 ng/L, respectively. Ibuprofen (IBF) was found in 92.9% of surface water samples, with a maximum of 481.05 ng/L. Atenolol(ATN) was detected in 100% of surface water samples, and propranolol (PNL) in 97.1%, with concentrations up to 385 ng/L for ATN and 77.7 ng/L for PNL. Carbamazepine (CBZ) was found in 100% of surface water samples, with a maximum of 72.51 ng/L. In drinking water, CBZ was detected in 98.6%, reaching 34.05 ng/L. Fluoxetine (FLX) was quantified in 83.6%, peaking at 32.95 ng/L. Bezafibrate (BZF) was measured in 83.6%, with maximum concentrations of 28.14 ng/L. Triclosan (TCS) was detected in 92.9% of surface water samples, with levels up to 29.91 ng/L. CAF posed a high environmental risk in 99.3%, while AMX, AZT, DCF, and PNL presented medium risks in 23.57%, 21.21%, 45.71%, and 50.71% of the sampling period, respectively. BPA was detected in all surface water samples, with a maximum concentration of 160.45 ng/L, while in drinking water, 99.2% of the samples had BPA, with a maximum of 57.49 ng/L. E2 was found in 96.7% of surface water samples, with a maximum value of 12.86 ng/L, and EE2 was identified in 99.2% of surface water samples, with the highest value being 3.09 ng/L. Only EE2 presented a low human toxicological risk. BPA and E2 did not present a risk. Regarding ecotoxicological risk, E2 showed a medium risk in 75% and a high risk in 20% of the samples, while EE2 had a high risk in 96.7% of the samples. This study presents, 11 for the first time, an assessment of human toxicological risk for all analyzed compounds due to the consumption of drinking water in Brazil. Although we did not detect human toxicological risk for 18 of the 19 studied compounds, it is important to recognize that, even in small quantities, the daily consumption of these substances can have cumulative and synergistic effects on the human body, making it challenging to correlate specific health endpoints with a certain quantity of a compound. For a more accurate understanding of these relationships, additional in vitro and in vivo studies are recommended. Monitoring these compounds can provide valuable information for the evaluation of more effective water treatment strategies, aiming to remove substances harmful to human health and the environment, addressing an urgent need in Brazil.

**Keywords:** Emerging Contaminants; Pharmaceuticals Products; Endocrine Disruptors; Risk Assessment; Toxicity; Solid Phase Extraction; LC-MS/MS

**Orientador:** RAFAEL LINDEN

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286852>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** CONTAMINAÇÃO POR ESGOTO DOMÉSTICO E INDUSTRIAL COMO FATOR AGRAVANTE DE ÁREAS URBANAS DELIMITADAS DE ALTO OU MUITO ALTO RISCO DE INUNDAÇÕES: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA FORTALECER A GESTÃO DE RISCOS A DESASTRES

**Autor:** RUTE GABRIELE FISCHOEDER RITZEL

**Abreviatura:** RITZEL, R. G. F.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 29/03/2023

**Resumo:** As mudanças no clima produziram eventos com extremos climáticos que estimulam a ocorrência de desastres ambientais. Esta temática está entre as prioridades nas agendas globais, em virtude da magnitude e aumento dos episódios durante as últimas décadas. Os desastres hidrológicos de inundações são os mais frequentes no mundo. No Brasil, os danos em áreas inundáveis se agravam devido a frágil estrutura urbanística. O avanço da construção de infraestruturas sanitárias é um desafio nacional, cujo a deficiência tem reproduzido problemas ambientais e de saúde pública. Nesta situação, encontra-se a Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos situada na região sul do Brasil, sendo subdividida em três trechos – superior, médio e inferior. A subdivisão estudada localiza-se na parte inferior, densamente urbanizada, obtendo maior frequência de inundações. O objetivo desta pesquisa é de mensurar a contaminação química e biológica nas matrizes ambientais em áreas urbanas com alto ou muito alto risco de inundações, com a finalidade de compreender aspectos que agravam as condições de saúde da população atingida. A amostragem foi realizada em três áreas distintas. A primeira localiza-se no Parque Natural Municipal Banhado da Imperatriz (ponto P1) em São Leopoldo, a maior área de preservação permanente (APP) na região metropolitana do Rio Grande do Sul. As demais áreas são situadas no bairro Canudos/ Novo Hamburgo, divididas entre regiões com ou sem coleta de esgoto sanitário. A comunidade Getúlio Vargas demonstra maior fragilidade quanto a infraestrutura sanitária, não obtendo coleta de esgoto, nesta área foram definidos os pontos – P2, P3 e P6. Já a população da Kipling – pontos P4 e P5, sofre com os déficits na infraestrutura, apesar disso, possuem coleta de esgoto sanitário padronizado pelo município. As coletas foram realizadas em maio/2021 e fevereiro/2022 em quatro matrizes ambientais, são elas: solo, sedimento, água superficial e do nível freático. Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para análise granulométrica (solo) e dos parâmetros físico-químicos (solo e água do nível freático – somente cromo total), sendo processadas apenas na primeira coleta. Enquanto que para a investigação de enterobactérias e enterococos os experimentos foram feitos em todas as matrizes e coletas supracitadas. As análises do período de amostragem resultaram em 58 amostras, extraídas em seu estado bruto. Em relação aos resultados das análises físicoquímicas, há ampla contaminação por cromo no solo e na água do nível freático, em ambas comunidades, principalmente, nos pontos P2, P3 e P4. Além disso, a contaminação fecal por *Escherichia coli* destaca-se em todas as amostras durante o período de coleta, tendo maior incidência na estação de verão. Por sua vez, os *Enterococcus spp.* foram identificados em todas as amostras, exceto, no sedimento e solo durante a estação de outono. Isto posto, é possível demonstrar que a frequente descarga de esgotos domésticos e industriais são agravantes de contaminação, principalmente, nos períodos de inundações, ampliando a exposição frente a tríade epidemiológica, composta pelo agente externo, um hospedeiro suscetível e um ambiente que aproxima o agente do hospedeiro. Dessa forma, o conhecimento das especificidades das áreas estudadas subsidia maior precisão na tomada de decisões durante a gestão do risco de desastres hidrológicos, além de servir de alerta para a necessidade de monitoramento ambiental em áreas sujeitas a inundações.

**Palavras-Chave:** Contaminação fecal; Desastres ambientais; Saneamento básico; Urbanização



**Abstract:** Climate changes have produced events with climatic extremes that encourage the occurrence of environmental disasters. This theme is among the priorities in the global agendas, due to the magnitude and increase of the episodes during the last decades. Flood hydrological disasters are the most frequent in the world. In Brazil, the damages in areas subject to flooding are aggravated due to the fragile urban structure. The advancement of the construction of sanitary infrastructure is a national challenge, whose deficiency has reproduced environmental and public health problems. In this situation, the Sinos River Watershed is located in the southern region of Brazil, being subdivided into three sections – upper, middle and lower. The subdivision studied is located in the lower part, densely urbanized, with a higher frequency of floods. The objective of this research is to measure chemical and biological contamination in environmental matrices in urban areas with high or very high risk of flooding, with the aim of understanding aspects that aggravate the health conditions of the affected population. The first is located in the Banhado da Imperatriz Municipal Natural Park (site S1) in São Leopoldo, the largest permanent preservation area (APP) in the metropolitan region of Rio Grande do Sul. The other areas are located in the Canudos/Novo Hamburgo neighborhood, divided between regions that have or do not have sanitary sewage collection. The Getúlio Vargas community demonstrates greater fragility regarding the sanitary infrastructure, not obtaining sewage collection, in this area the sites - S2, S3 and S6 were defined. The population of Kipling – points P4 and P5, suffers from infrastructure deficits, despite this, they have sanitary sewage collection standardized by the municipality. The collections were carried out in May/2021 and February/2022 in four environmental matrices, namely: soil, sediment, surface water and groundwater. Subsequently, the samples were sent for granulometric analysis (soil) and physical-chemical parameters (soil and water from the groundwater level – only total chromium), being processed only in the first collection. While for the investigation of enterobacteria and enterococci, experiments were carried out in all the matrices and collections mentioned above. Analyzes of the sampling period resulted in 58 samples, extracted in their raw state. Regarding the results of the physical-chemical analyses, there is extensive contamination by chromium in the soil and water at the groundwater level, in both communities, mainly at sites S2, S3 and S4. In addition, fecal contamination by *Escherichia coli* stands out in all samples during the collection period, with a higher incidence in the summer season. In turn, *Enterococcus* spp. were identified in all samples, except in the sediment and soil during the autumn season. That said, it is possible to demonstrate that the frequent discharge of domestic and industrial sewage is aggravating contamination, especially during periods of flooding, increasing exposure to the epidemiological triad, composed of the external agent, a susceptible host and an environment that approximates the agent of the host. In this way, knowledge of the specificities of the areas studied supports greater precision in decision-making during risk management of hydrological disasters, as well as serving as a warning for the need for environmental monitoring in areas subject to flooding.

**Keywords:** fecal contamination; Environmental disasters; Basic sanitation; Urbanization

**Orientador:** JOAO ALCIONE SGANDERLA FIGUEIREDO

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/285577>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** DESENVOLVIMENTO DE BIOCOPÓSITOS POLIMÉRICOS A PARTIR DO RESÍDUO DE CASCA DE ARROZ E DO BREU

**Autor:** MICHEL VINICIUS FLACH

**Abreviatura:** FLACH, M. V.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 10/07/2023

**Resumo:** O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do Brasil e a produção de breu concentra-se principalmente na região Sul do País. Os resíduos do processamento do arroz e o breu, são recursos naturais renováveis e que podem ser aplicados como substitutos aos materiais poliméricos petroquímicos, reduzindo a pressão sobre os insumos de fonte não renovável e contribuindo como solução para os problemas de descarte dos resíduos do processamento do arroz. A partir disto, o objetivo deste trabalho é a obtenção de biocompósitos poliméricos de breu e resíduo de casca de arroz, para serem aplicados em formulações com polímeros termoplásticos. O resíduo de casca de arroz foi selecionado devido ao grande volume gerado anualmente, somado aos problemas de disposição. Enquanto o breu foi selecionado por ser renovável, porém, com demanda de mercado inferior a produção potencial. Foram realizados testes e desenvolvimento de misturas com a utilização de percentuais de breu de 1% a 15%. A partir da seleção dos insumos, foram realizados diferentes processos de preparação destes e realizadas misturas com polímeros termoplásticos, para os processamentos pela tecnologia de moldagem por injeção. A casca de arroz e a mistura de casca de arroz e breu foram utilizados sem preparação, preparados em moinho de facas ou em moinho turbilhão.

A partir dos resultados relacionados ao percentual de breu nos compósitos, observou-se que há uma proporção ótima de breu e casca de arroz que promoveu os melhores resultados em misturas com polímeros termoplásticos. A proporção com melhores resultados foi determinada a partir de testes em compósitos com polietileno de baixa densidade (PEBD), sendo obtida a proporção ótima a partir do pré-processamento da mistura de 10% de breu e 90% de casca de arroz, antes da mistura com o PEBD para a conformação mecânica. Com relação aos métodos de preparação do breu e da casca de arroz, a partir de resultados como a resistência à tração de 9,63 N/mm<sup>2</sup> da amostra TRB, de 8,63 N/mm<sup>2</sup>, para a amostra FRB e de 7,59 N/mm<sup>2</sup> da amostra NRB, foi verificado que a micronização composta por turbilhonamento promoveu melhores resultados nos compósitos com o polietileno de baixa densidade. Os resultados de absorção de água da ordem de 1,08% para a amostra TRB, de 1,28% para a amostra FRB e de 1,41% para a amostra NRB, corroboraram com esta conclusão. A partir destes e outros resultados no estudo, foi verificado que a melhor metodologia de preparação do biocompósito de breu e casca de arroz foi a micronização composta por turbilhonamento na proporção de 10% de breu e 90% do resíduo de casca de arroz. Quando aplicado este biocompósito em misturas com polímeros termoplásticos, como o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), os resultados demonstraram que há viabilidade para a fabricação de bens de consumo com as propriedades obtidas. A aplicação dos biocompósitos de breu e resíduo de casca de arroz em misturas com polímeros termoplásticos pode contribuir para a redução da demanda por plásticos de origem não renovável, pela substituição por estes insumos de origem renovável e sustentáveis. Além disso, pode ser reduzido o impacto ambiental do descarte de resíduo de casca de arroz, pela introdução deste material em cadeias de valor.

**Palavras-Chave:** Breu; Compósitos Poliméricos; Reciclagem Mecânica; Resíduo de Casca de Arroz.

**Abstract:** Rio Grande do Sul is the largest rice producer in Brazil and the production of rosin is concentrated mainly in the southern region of the country. Wastes from rice processing and rosin are renewable natural resources that can be



applied as substitutes for petrochemical polymeric materials, reducing the pressure on inputs from non-renewable sources and contributing as a solution to the disposal problems of waste from rice processing. From this, the objective of this work is to obtain polymeric biocomposites of rosin and rice husk waste, to be applied in mixtures with thermoplastic polymers. Rice husk waste was selected due to large volume generated annually, in addition to disposal problems. While rosin was selected because it is renewable, however, with market demand lower than potential production. Tests and development of formulations were carried out using rosin percentages from 1% to 15%. From the selection of inputs, different preparation processes were carried out and mixtures with thermoplastic polymers were carried out, for processing using injection molding technology. The rice husks and the mixture of rice husks and rosin were used without preparation, prepared in a knife mill or in a whirlwind mill. From the results related to the percentage of rosin in the composites, it was observed that there is an optimal proportion of rosin and rice husk that promoted the best results in mixtures with thermoplastic polymers. The proportion with the best results was determined from tests on composites with lowdensity polyethylene LDPE. The optimal proportion being obtained from the preprocessing of the mixture of 10% rosin and 90% rice husk, before mixing with LDPE for the mechanical conformation. Regarding the methods of preparing rosin and rice husk, based on results such as the tensile strength of 9.63 N/mm<sup>2</sup> for the TRB sample, 8.63 N/mm<sup>2</sup> for the FRB sample and 7.59 N/mm<sup>2</sup> of the NRB sample, it was verified that the micronization composed in the whirlwind mill, promoted better results in the composites with low density polyethylene. The water absorption results of 1.08% for the TRB sample, 1.28% for the FRB sample and 1.41% for the NRB sample, corroborate this conclusion. From these and other results in the study, it was verified that the best methodology for preparing the biocomposite of rosin and rice husk was the micronization composed in the whirlwind mill, with the proportion of 10% of rosin and 90% of rice husk waste. When this biocomposite is applied in mixtures with thermoplastic polymers, such as low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP), the results demonstrate that it is feasible to manufacture consumer goods with the properties obtained. The application of rosin and rice husk waste biocomposites in mixtures with thermoplastic polymers can contribute to reducing the demand for plastics from non-renewable sources, by substituting these inputs from renewable and sustainable sources.

**Keywords:** Rosin; Polymeric Composites; Mechanical Recycling; Rice Husk Waste

**Orientador:** VANUSCA DALOSTO JAHNO

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286019>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS POLIMÉRICOS COM INCORPORAÇÃO DE NANOEMULSÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE CANELA E AROMAS COMERCIAIS PARA CONSERVAÇÃO DE FRUTAS PÓS-COLHEITA

**Autor:** MAIRA DE ANDRADE PEIXOTO

**Abreviatura:** PEIXOTO, M. A.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 30/11/2023

**Resumo:** O crescimento acelerado da população mundial aumenta a demanda por alimentos, enquanto desafios como as mudanças climáticas e o desperdício de alimentos se tornam mais evidentes. No Brasil, o terceiro maior produtor de frutas no mundo, as perdas chegam a 30% nesse setor, tornando crucial a redução de desperdícios e o aumento da vida útil dos alimentos orgânicos, garantindo a segurança alimentar. Uma alternativa promissora são os recobrimentos poliméricos que podem estar associados ou não a outros compostos como óleos essenciais e aromas. Assim, o objetivo do presente estudo é desenvolver recobrimentos poliméricos com a incorporação de nanoemulsão de óleo essencial de canela e aromas comerciais de frutas para aplicação em morangos, bananas e maçãs, visando o aumento do tempo de prateleira pós-colheita e, conseqüentemente, a minimização do desperdício de alimentos. Inicialmente, diversas composições de soluções filmogênicas foram preparadas, envolvendo amido e goma xantana para o recobrimento de morangos e maçãs, bem como uma blenda de amido, poli (álcool vinílico) (PVA) e goma xantana para as bananas. A partir dessas composições, filmes poliméricos foram produzidos e caracterizados por meio de diferentes técnicas. Paralelamente, a nanoemulsão de óleo essencial de canela foi produzida utilizando duas metodologias, uma com o uso do Ultra-turrax® e a outra por meio do Ultrassom. Ambas resultaram em nanoemulsões com diâmetros de gota inferior a 200 nm e índice de polidispersão inferior (IPD) menor que 0,3. Em seguida, essa nanoemulsão foi incorporada às soluções filmogênicas, juntamente com aromas de frutas nos morangos e maçãs, resultando na formação das soluções filmogênicas como amido plastificado 2%, goma xantana 0,05%, nanoemulsão de canela 1% e aroma de morango 1% (SF-1 NCAM), amido plastificado 2%, goma xantana 0,1%, nanoemulsão de canela 5% e aroma de maçã 1% (SF-2 NCAM) e 75% de amido plastificado 2%, 25% de PVA 3%, goma xantana 0,1% e nanoemulsão de canela 5% (SF-4 NC). Posteriormente, as frutas foram recobertas com essas soluções filmogênicas e submetidas a análises físico-químicas, sendo comparadas com frutas não recobertas e frutas com recobrimentos poliméricos, mas sem a incorporação da nanoemulsão e dos aromas. Nos morangos, a SF-1 NCAM se destacou com a menor perda de massa, atingindo 32,92%, em comparação com 45,59% dos morangos sem recobrimento. As bananas recobertas com a SF-4 NC apresentaram a menor perda de massa, com 28,08%, em comparação com 47,43% das bananas não recobertas. Além disso, as bananas sem recobrimento começaram a apresentar cascas escurecidas a partir do sexto dia, enquanto as recobertas mostraram o mesmo efeito apenas a partir do décimo segundo dia. As maçãs obtiveram os melhores resultados quando recobertas com a SF-2 NCAM, com uma perda de massa de apenas 9,28%, enquanto as maçãs sem recobrimento perderam 12,07%. Após 56 dias de experimentos, as cinco maçãs recobertas com a SF-2 NCAM se mantiveram sem apresentar apodrecimentos, enquanto das cinco maçãs sem recobrimento duas já estavam completamente deterioradas. Os recobrimentos poliméricos desenvolvidos neste estudo demonstraram ser eficazes na preservação das frutas, prolongando o seu tempo de prateleira após a colheita e, dessa forma, contribuindo para a redução do desperdício de alimentos.

**Palavras-Chave:** Amido; Desperdício de alimentos. Frutas. Nanoemulsão. Recobrimento polimérico.

**Abstract:** The rapid growth of the global population is increasing the demand for food, while challenges such as climate change and food waste are becoming more evident. In Brazil, the world's third-largest producer of fruits, losses in this



sector can reach up to 30%, making it crucial to reduce waste and extend the shelf life of organic foods to ensure food security. A promising alternative is the development of polymeric coatings that may or may not be associated with other compounds, such as essential oils and aromas. Therefore, the aim of this study is to develop polymeric coatings incorporating cinnamon essential oil nanoemulsion and commercial fruit aromas for application on strawberries, bananas, and apples. Initially, various filmogenic solution compositions were prepared, involving starch and xanthan gum for coating strawberries and apples, as well as a blend of starch, polyvinyl alcohol (PVA), and xanthan gum for bananas. From these compositions, polymeric films were produced and characterized using various techniques. Simultaneously, cinnamon essential oil nanoemulsion was produced using two methods, one involving the use of an Ultra-turrax® and the other using ultrasound. Both methods resulted in nanoemulsions with droplet sizes below 200 nm and a polydispersity index (PDI) of less than 0.3. Subsequently, this nanoemulsion was incorporated into the filmogenic solutions, along with fruit aromas for strawberries and apples, resulting in the formation of filmogenic solutions such as plasticized starch 2%, xanthan gum 0.05%, cinnamon nanoemulsion 1%, and strawberry aroma 1% (SF-1 NCAM), plasticized starch 2%, xanthan gum 0.1%, cinnamon nanoemulsion 5%, and apple aroma 1% (SF2 NCAM), and 75% plasticized starch 2%, 25% PVA 3%, xanthan gum 0.1%, and cinnamon nanoemulsion 5% (SF-4 NC). Posteriorly, the fruits were coated with these filmogenic solutions and subjected to physicochemical analysis, comparing them with uncoated fruits and fruits with polymeric coatings without the incorporation of the nanoemulsion and aromas. Among the strawberries, SF-1 NCAM stood out with the lowest weight loss, reaching 32.92%, compared to 45.59% in uncoated strawberries. Bananas coated with SF-4 NC showed the lowest weight loss, at 28.08%, compared to 47.43% in uncoated bananas. Furthermore, uncoated bananas started to show darkening of their peels from the sixth day, while coated ones exhibited the same effect only from the twelfth day onwards. Apples performed best when coated with SF-2 NCAM, with a weight loss of only 9.28%, while uncoated apples lost 12.07%. After 56 days of experimentation, all five apples coated with SF-2 NCAM remained without signs of rot, while two of the five uncoated apples were completely deteriorated. The polymeric coatings developed in this study have proven to be effective in preserving fruits, extending their shelf life after harvest, and thus contributing to reducing food waste.

**Keywords:** Starch; Food waste. Fruits. Nanoemulsion. Polymeric coating.

**Orientador:** VANUSCA DALOSTO JAHNO

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286861>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS MICROPARTICULADOS PARA APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL NA ÁREA TÊXTIL

**Autor:** DAIENE DORFEY

**Abreviatura:** DORFEY, D.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 28/03/2023

**Resumo:** O desenvolvimento de materiais nos últimos anos é crescente, sendo um setor de destaque o da produção de tecidos. Atualmente, a nanotecnologia vem contribuindo para a produção de tecidos inteligentes, agregando valor aos materiais têxteis de forma mais ecologicamente correta. Com o aumento da demanda por tecidos com propriedades antimicrobianas, podem ser utilizados óleos essenciais que possuam tal propriedade, como o óleo essencial de melaleuca. Por serem compostos voláteis, sensíveis ao oxigênio, luz, umidade e calor, surge como alternativa a utilização da nanotecnologia, através da proteção dos óleos essenciais por micro ou nanocápsulas poliméricas. Para isso, podem ser utilizados polímeros sintetizados de forma que agridam menos ao meio ambiente como, por exemplo, o poliuretano. Assim, o trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de nanocápsulas de poliuretano a partir de óleo de mamona contendo óleo essencial de melaleuca para impregnação em malhas e avaliação da ecotoxicidade do produto. As nanocápsulas poliméricas foram produzidas através do método de miniemulsão, em diferentes condições de reação. A reprodutibilidade da melhor condição de reação foi testada em triplicata e o óleo essencial de melaleuca foi encapsulado utilizando-se tais condições. A caracterização físico-química foi analisada através de espectroscopia de infravermelho e por medidas de tamanho de partícula e potencial zeta. A ecotoxicidade do material foi avaliada através de ensaios com minhocas californianas avaliando a letalidade e fugacidade quando em contato com as amostras. A morfologia das nanocápsulas, com e sem o óleo essencial encapsulado, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) após impregnação em tecido não tecido. As nanocápsulas foram utilizadas para impregnação de fibras de poliéster com equipamento Foulard e avaliadas por MEV. Nas melhores condições de reação foram obtidas partículas com óleo essencial de melaleuca com tamanho de 368 nm, índice de polidispersão abaixo de 0,5 e eficiência de encapsulação de 78,51%. Aumentando a quantidade de óleo essencial na formulação de 50 para 150% (m/m) com relação aos monômeros, ocorreu aumento no tamanho médio de partícula de 397,42 para 711,83 nm, respectivamente. O material não apresentou toxicidade nos testes de letalidade e fugacidade. Através das micrografias, foi possível observar a produção de partículas esféricas e a presença das nanopartículas aderidas às fibras. Portanto, com o trabalho, foi possível encapsular óleo essencial de melaleuca em nanocápsulas de poliuretano produzidas a partir de óleo de mamona e que não demonstraram serem tóxicas quando presentes no solo para minhocas californianas.

**Palavras-Chave:** Ecotoxicidade; Melaleuca; Miniemulsão; Óleos essenciais; Poliuretano

**Abstract:** The development of materials in recent years is growing, and a prominent sector is the production of fabrics. Currently, nanotechnology is contributing to the production of smart fabrics, adding value to textile materials in a more ecologically correct way. The increasing demand for fabrics with antimicrobial properties, essential oils that have such properties can be used, such as tea tree essential oil. As they are volatile compounds, sensitive to oxygen, light, humidity and heat, the use of nanotechnology appears as an alternative, through the protection of essential oils by polymeric micro or nanocapsules. Polymers synthesized in a way that are less harmful to the environment can be used, such as, for example, polyurethane. Thus, the objective of this work is the development of polyurethane nanocapsules from castor oil containing tea tree essential oil for fabric pad and evaluation of the product's ecotoxicity. Polymeric nanocapsules



were produced using the miniemulsion method, under different reaction conditions. The reproducibility of the best reaction condition was tested in triplicate and tea tree essential oil was encapsulated using such conditions. The physicochemical characterization was analyzed through infrared spectroscopy and by particle size and zeta potential measurements. The ecotoxicity of the material was evaluated through tests with Californian earthworms, evaluating the lethality and fugacity when in contact with the samples. The morphology of the nanocapsules, with and without encapsulated essential oil, was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) after impregnation in non-woven fabric. The nanocapsules were used for impregnation of polyester fibers with Foulard equipment and evaluated by SEM. Under the best reaction conditions, particles with tea tree essential oil were obtained with a size of 368 nm, polydispersion index below 0.5 and encapsulation efficiency of 78.51%. Increasing the amount of essential oil in the formulation from 50 to 150% (w/w) with respect to monomers, there was an increase in the average particle size from 397,42 to 711,83 nm, respectively. The material did not show toxicity in the lethality and fugacity tests. Through the micrographs, it was possible to observe the production of spherical particles and the presence of nanoparticles adhered to the fibers. Therefore, with the work, it was possible to encapsulate tea tree essential oil in polyurethane nanocapsules produced from castor oil and which did not prove to be toxic for Californian earthworms when present in the soil.

**Keywords:** Ecotoxicity; Essential oils; Miniemulsion; Polyurethane; Tea Tree.

**Orientador:** VANUSCA DALOSTO JAHNO

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/286175>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** ENQUADRAMENTO DE CORPOS HÍDRICOS NO BRASIL: PROPOSTA DE INCLUSÃO DE VÍRUS COMO PARÂMETRO DE CLASSIFICAÇÃO E INDICAÇÃO DE TECNOLOGIA DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

**Autor:** FELIPE TIAGO DO NASCIMENTO

**Abreviatura:** NASCIMENTO, F. T.

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 12/01/2023

**Resumo:** O enquadramento dos corpos d'água com base nas concentrações máximas de poluentes permitidas para cada uso é uma importante ferramenta de gestão dos recursos hídricos. No Brasil, esse instrumento de gestão é instituído pela Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que ainda não indica a necessidade de monitoramento de vírus entéricos nas fontes de captação de água para consumo humano. No cenário pós-pandêmico, a ideia de vigilância direta de patógenos na água em vez de indicadores substitutos também está sendo considerada como um possível novo padrão. A evidência de contaminação viral em água potável tem gerado preocupação, uma vez que os vírus são mais resistentes do que outros patógenos aos métodos de tratamento de água comumente utilizados e os sistemas convencionais são a regra nas Estações de Tratamento de Água (ETA) brasileiras. Este estudo teve como objetivo desenvolver um método de Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico para Adenovírus Humanos em água potável com o uso de Simulações de Monte Carlo Bidimensionais (ou de segunda ordem), aplicá-lo em estudo de caso na Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos, Brasil, de forma a estimar o risco à saúde da população exposta e sugerir uma concentração viral máxima para o enquadramento dos corpos hídricos no país com base em nível de risco considerado aceitável pela Organização Mundial da Saúde. Os riscos foram avaliados em Anos de Vida Ajustados por Incapacidade sugeridos pela Organização Mundial da Saúde. A estimativa de risco microbiológico no estudo de caso foi realizada avaliando-se a eficácia de sistemas convencionais de tratamento de água da bacia hidrográfica na remoção de DNA viral por amostragem simultânea, durante dois anos, de água bruta e tratada em oito ETAs convencionais e com manta de lodo da região. As concentrações médias de cópias genômicas (CG) de HAdV encontradas na água bruta e potável neste estudo foram de  $1,22 \times 10^6$  e  $3,50 \times 10^3$ , respectivamente. As ETAs removeram em média 2,5 log de partículas virais, o que resultou na sugestão de um máximo de  $5,82 \times 10^{-5}$  a  $9,17 \times 10^{-5}$  CG/L de HAdV para águas Classe 2 quando se busca alcançar uma perda máxima média de  $1 \times 10^{-6}$  DALY/pessoa/ano, sendo que na situação atual da bacia a perda estimada é de  $2,39 \times 10^{-2}$  DALY/pessoa/ano. Assim, que são necessárias ações que visem evitar a contaminação das fontes de água para consumo humano ou a melhoria nos sistemas de tratamento de água atualmente em uso, tendo em vista que os níveis de contaminação verificados neste estudo acarretam uma probabilidade de ocorrência de doenças de veiculação hídrica muito superior ao recomendado pela OMS.

**Palavras-Chave:** QMRA; Simulação de risco; Contaminação viral

**Abstract:** Water bodies framing based on maximum concentrations of pollutants allowed for each use is an important water resource management tool. In Brazil, this is put in place by the National Environmental Council Resolution nº 357/2005, which still does not indicate the need for monitoring enteric viruses in sources of water for human consumption. In the post-pandemic scenario, the idea of direct surveillance of pathogens in water instead of surrogate indicators is also being considered as a possible new standard. The evidence of viral contamination in drinking water has raised concern, since they are more resistant than other pathogens to most commonly used water treatment methods and conventional systems are the rule in Brazilian Water Treatment Plants (WTP). This study aimed at developing a method of Quantitative Microbiological Risk Assessment for Human Adenoviruses in drinking water using



twodimensional (or second-order) Monte Carlo Simulations, applying it in a case study in the Sinos River Basin, Brazil, in order to estimate the health risk of the exposed population and to suggest a maximum viral concentration for the classification of water bodies in the country based on a risk level considered acceptable by the World Health Organization, measured in DisabilityAdjusted Life Years. The microbiological risk estimate in the case study was performed by evaluating the effectiveness of conventional water treatment systems in the watershed in removing viral DNA by simultaneous sampling, over two years, of raw and treated water in eight conventional ETAs and with mud blanket in the region. The average HAdV CG/L concentration found in raw and drinking water in this study was  $1.22 \times 10^6$  and  $3.50 \times 10^3$ , respectively. The WTPs removed an average of 2.5-log of viral particles, which resulted in the suggestion of a maximum of  $1.84 \times 10^{-7}$  to  $2.90 \times 10^{-7}$  CG/L of HAdV for Class 2 waters when trying to reach an average maximum loss of  $1 \times 10^{-6}$  DALY/year/person, and in the current situation of the basin the estimated loss is  $2.4 \times 10^{-2}$  DALY/year/person. It is demonstrated, therefore, that actions are needed to avoid contamination of water sources for human consumption or the improvement of water treatment systems currently in use, considering that the levels of contamination verified in this study entail a probability of occurrence of waterborne diseases much higher than the recommended by the WHO.

**Keywords:** QMRA; Risk simulation; Viral contamination

**Orientador:** FERNANDO ROSADO SPILKI

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/284910>



## Trabalho de Conclusão

**Título:** ESTRATÉGIAS PARA ANÁLISE DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

**Autor:** BRUNA SARAIVA HERMANN

**Abreviatura:** HERMANN, BRUNA

**Tipo do Trabalho:** TESE

**Data da Defesa:** 27/04/2023

**Resumo:** Poluentes químicos e microbiológicos podem ser detectados em águas superficiais, como reflexo das atividades humanas. Químicos como o Bisfenol A (BPA), 17-estradiol (E2) e 17etinilestradiol (EE2), podem apresentar atividade biológica, atuando como desreguladores endócrinos (DEs). Os vírus entéricos, são contaminantes microbiológicos capazes de causar infecções gastrointestinais, hepatites e conjuntivites, pela contaminação direta de alimentos e principalmente água de abastecimento e recreação. Ambos contaminantes citados, não são considerados nas normativas de classificação e potabilidade das águas no Brasil, porém representam riscos à biodiversidade dos ecossistemas aquáticos e à segurança hídrica. Desta forma, são objetivos deste trabalho: i) estabelecer uma nova estratégia de extração dos três DEs, em amostras de águas superficiais, utilizando beads magnéticas conjugadas a anticorpos (ACs), para subsequente determinação por cromatografia líquida de ultra eficiência com detecção por fluorescência; ii) padronização de ensaio E-screen com células MCF7 para amostras ambientais; e iii) analisar a qualidade da água de 14 lagoas da Planície Costeira do Rio Grande do Sul (Brasil), por: detecção/quantificação de E2, EE2 e BPA, E-screen e detecção de vírus entéricos dos gêneros Mastadenovirus (duas espécies) e Rotavirus. No que tange ao primeiro objetivo, com o método de extração padronizado, 40 µg/L de DEs podem ser extraídos com 10 µg de ACs (recuperação de 70-100%). O método apresenta comportamento concentração dependente entre a massa (µg) de ACs e o percentual de analito recuperado, e tempo dependência em relação à ligação ACs-DEs. O aumento do volume extraído de 1 mL para 5,4 mL, da mesma amostra, eleva o percentual de recuperação. No que se refere ao método E-screen, foi padronizado com Sulforrodamina B (SRB) e qPCR, sendo responsivo a agentes estrogênicos (E2) e eficiente na avaliação ambiental de amostras in natura, com repostas proliferativas e aumento de expressão de gene ERS2 celular. Quanto ao terceiro objetivo, em nenhuma amostra das lagoas foi detectada a presença de vírus entéricos e E2. Os resultados obtidos por E-screen sugerem efeitos citotóxicos (perda de densidade celular por SRB) e baixa expressão gênica da via ativada por estrogênio (para os genes ERS1, ERS2 e pS2) avaliada por qPCR. Houve a detecção de BPA em todas as lagoas (0,66-4,58 ng/L, média 2,34 ng/L) e em apenas duas lagoas a detecção de EE2 (0,0012-0,0030 ng/L, média 0,0021 ng/L). Neste estudo foram padronizados dois métodos originais, o primeiro uma nova técnica de extração de DEs para análise por cromatografia, e o segundo um ensaio de E-screen que permitiu analisar a estrogenicidade de águas superficiais. Ambas as metodologias possuem aplicabilidade em outras áreas de estudo, demonstrando serem ferramentas exequíveis. Além disto, foi realizada a avaliação quanto a presença de DEs e vírus entéricos na em lagoas da Planície Costeira do Rio Grande do Sul (região sem estudos prévios), identificando a necessidade de avaliações mais completas para monitoramento desta região.

**Palavras-Chave:** Beads magnéticas; Cromatografia líquida de ultra eficiência; Estrogênio; E-screen; MCF7; Planície Costeira do Rio Grande do Sul.

**Abstract:** Chemical and microbiological pollutants can be detected in surface waters as a reflection of human activities. Chemicals such as Bisphenol A (BPA), 17-estradiol (E2), and 17ethinylestradiol (EE2) can have biological activity, working as endocrine disruptors (EDs). Enteric viruses are microbiological contaminants that can cause gastrointestinal infections, hepatitis, and conjunctivitis, by direct contamination of food and, especially, recreational and drinking water. Both contaminants are not considered in the classification and potability



standards for water in Brazil but represent risks to the biodiversity of aquatic ecosystems and water safety. The objectives of this work are: i) to establish a new strategy for extraction of the three EDs in surface water samples, using antibody-conjugated (Ab) magnetic beads to a subsequent analysis by ultra-performance liquid chromatography with fluorescence detection; ii) standardize the E-screen assay with MCF7 cells for environmental samples; and iii) analyze the water quality of 14 lagoons of the Planície Costeira do Rio Grande do Sul (Brazil), by detection/quantification of E2, EE2 and BPA, E-screen and detection of enteric viruses (Mastadenovirus and Rotavirus). As standardized 40 µg/L of DEs can be extracted with 10 µg of Abs (recovery 70-100%). The method shows concentration-dependent between the mass (µg) of Abs and the percentage of analyte recovered and time dependence in relation to the Abs-DEs binding. The boost of the extracted volume from the same sample increases the method recovery. The E-screen has been established with Sulforhodamine B (SRB) and qPCR, is responsive to estrogenic agents (E2), and is efficient in the environmental assessment of fresh samples, with proliferative responses and increased cellular ERS2 gene expression. In the pond samples, no enteric viruses or E2 were detected. The results by E-screen suggest cytotoxic effects (loss of cell density (by SRB) and low gene expression of the estrogenactivated route (for ERS1, ERS2, and pS2 genes by qPCR). BPA was detected in all ponds (0.66-4.58 ng/L, mean 2.34 ng/L), and in only two ponds, EE2 was found (0.0012-0.0030 ng/L, mean 0.0021 ng/L). In this study two original methods were standardized, the first a new method for extraction of EDs for analysis by chromatography, and the second an E-screen assay that allowed the analysis of estrogenicity of surface waters. Both methodologies have applicability in other areas of study, demonstrating that they are practicable tools. In addition, an assessment of the presence of EDs and enteric viruses was performed in ponds of the Planície Costeira do Rio Grande do Sul (a region without previous studies), identifying the need for more complete evaluations for monitoring this region.

**Keywords:** Magnetic beads; Ultra-performance liquid chromatography; Estrogen; E-screen; MCF7; Planície Costeira do Rio Grande do Sul.

**Orientador:** JULIANE DEISE FLECK

**Acesso ao documento:** <https://pergamum.feevale.br/acervo/285591>

