

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA E SIMULAÇÃO
DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS UTILIZANDO O
SOFTWARE ARAQUÁ**

Eduara de Fátima Bertola Dias

Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

EDUARA DE FÁTIMA BERTOLA DIAS

**EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO PSEUDOCAULE DA
BANANEIRA E SIMULAÇÃO DE LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS UTILIZANDO O
SOFTWARE ARAQUÁ**

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental

Rio Claro - SP

2023

D541e Dias, Eduara de Fátima Bertola
Extração da lignina do pseudocaule da bananeira e simulação de liberação controlada de agroquímicos utilizando o software ARAquá / Eduara de Fátima Bertola Dias. -- Rio Claro, 2023
51 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Adilson Roberto Gonçalves

1. Agroquímicos. 2. Lignina. 3. Liberação controlada. 4. Software ARAquá. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

EDUARA DE FÁTIMA BERTOLA DIAS

**EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO PSEUDOCAULE DA
BANANEIRA E SIMULAÇÃO DE LIBERAÇÃO
CONTROLADA DE AGROQUÍMICOS UTILIZANDO O
SOFTWARE ARAQUÁ**

Trabalho de Graduação apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Ambiental.

Comissão Examinadora
Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves (orientador)
Prof. Dr. Michel Brienzo
Rosangela Almeida Maia

Rio Claro, 6 de Dezembro de 2023

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer todas as pessoas e instituições que tiveram seu papel importante para a conclusão deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Universidade Estadual Paulista – Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus Rio Claro e o Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN) de Rio Claro. Agradeço também ao Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves que me orientou ao longo do desenvolvimento desta pesquisa e a bolsa PIBIC fornecida pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Minha sincera gratidão a toda minha família e amigos, em especial Bruna e Mariana, que me apoiaram nos momentos mais difíceis do dia a dia.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram para a minha formação acadêmica. Muito obrigada.

Resumo

Com o fortalecimento do setor agroindustrial, o uso de agroquímicos vem se intensificando, o que gera uma série de consequências, como danos à saúde humana e problemáticas ambientais. Levando em consideração essas problemáticas, muitas técnicas vêm se aperfeiçoando a fim de amenizar os impactos ambientais causados pelo uso excessivo de agroquímicos. O uso da lignina como aditivo desses defensivos agrícolas é uma das técnicas que vem se aprimorando. Considerando tornar o produto mais sustentável, a lignina pode ser extraída a partir de biomassas de resíduos agrícolas, como da bananicultura, cana-de-açúcar, entre outros, assim aproveitando o que é descartado ou até mesmo abandonado no local de plantio. O presente trabalho tem o intuito realizar simulações de liberação controlada de agroquímicos com a adição da lignina extraída de biomassas de resíduos provenientes da agricultura, através do software ARAquá. Como resultado da extração da lignina do pseudocaule da bananeira, foi realizado a análise na espectroscopia no infravermelho (FTR), possibilitando ver as concentrações de compostos orgânicos presentes nas amostras. Para analisar as formulações de liberação controlada, foram feitos gráficos das curvas resultantes do espectro ultravioleta visível (UV-vis), sendo possível observar que quanto maior a concentração de lignina melhor será a liberação controlada por tempo. Nas simulações feitas pelo software foi possível identificar os intervalos de doses dos agrotóxicos que atendem aos padrões de potabilidade que podem ser aplicadas no município de Rio Claro.

Palavras-chave: agroquímicos, lignina e software ARAquá

Abstract

With the strengthening of the agro-industrial sector, the use of agrochemicals has been intensifying, which generates a series of consequences, such as damage to human health and environmental problems. Taking these problems into account, many techniques have been improved in order to mitigate the environmental impacts caused by the excessive use of agrochemicals. The use of lignin as an additive to these agricultural pesticides is one of the techniques that has been improving. Considering making the product more sustainable, lignin can be extracted from agricultural waste biomass, such as banana farming, sugar cane, among others, thus making use of what is discarded or even abandoned at the planting site. The present work aims to carry out controlled release simulations of agrochemicals with the addition of lignin extracted from agricultural waste biomass, using the ARAquá software. As a result of the extraction of lignin from the banana pseudostem, analysis was carried out using infrared spectroscopy (FTR), making it possible to see the concentrations of organic compounds present in the samples. To analyze the controlled release formulations, graphs were made of the curves resulting from the ultraviolet visible spectrum (UV-vis), making it possible to observe that the higher the lignin concentration, the better the time-controlled release. In the simulations carried out by the software, it was possible to identify the dose ranges of pesticides that meet the potability standards that can be applied in the municipality of Rio Claro.

Keywords: agrochemicals, lignina and ARAquá software

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação dos processos que podem ocorrer com uma molécula de agrotóxico	10
Figura 2- Fragmentos de esquema estrutural de lignina.	14
Figura 3- Lista dos agrotóxicos mais vendidos no Brasil, EUA e UE.....	16
Figura 4- Ampolas de aço para o banho de óleo	23
Figura 5- Filtração e coleta do líquido de lavagem da etapa da extração alcalina.....	23
Figura 6- Precipitação da lignina.....	24
Figura 7- Lignina em pó.....	24
Figura 8- Tela inicial do software ARAquá.	25
Figura 9- Tela de identificação do usuário	26
Figura 10- Perfil esquemático de um terraço de base larga.....	28
Figura 11- Parâmetros do banco de dados do software para cada agrotóxico	29
Figura 12- Interface do software do cálculo para águas superficiais.....	30
Figura 13- Relatório emitido do agrotóxico 2,4-D Amina.	31

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Motivos para a produção orgânica.	12
Gráfico 2- Concentração de lignina de bagaço (g/dm^3) por tempo no espectro UV de 280 nm.....	40
Gráfico 3- Concentração de lignina de bagaço (g/dm^3) por tempo no espectro UV de 800 nm.....	40
Gráfico 4- Concentração de lignina kraft de eucalipto (g/dm^3) por tempo no espectro UV de 280 nm.....	41
Gráfico 5- Concentração de lignina kraft de eucalipto (g/dm^3) por tempo no espectro UV de 800 nm.....	41
Gráfico 6- Espectrometria no infravermelho da pastilha de Brometo de Potássio (<i>KBr</i>).	35
Gráfico 7- Espectros no infravermelho das quatro amostras do primeiro ensaio.....	36
Gráfico 8- Espectros no infravermelho das quatro amostras do segundo ensaio.....	37
Gráfico 9- Espectros no infravermelho das quatro amostras do terceiro ensaio.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de toxicidade CE50 de alguns agrotóxicos em plantas e animais aquáticos.....	20
Tabela 2- Valores máximo de potabilidade para alguns agrotóxicos.....	21
Tabela 3- Classes de declividade do município de Rio Claro (SP).....	26
Tabela 4- Coeficiente de escoamento superficial em relação a declividade, tipo de solo e cobertura vegetal.	27
Tabela 5- Dados retirados de referências bibliográficas para serem utilizados no software	28
Tabela 6- Doses identificadas para cada agrotóxico	32
Tabela 7- Massa perdida de cada etapa e de cada ensaio e desvio padrão das duplicatas.....	33
Tabela 8- Principais atribuições dos picos de absorção no Infravermelho de ligninas.	34
Tabela 9- Proporção adicional de 50% nas doses identificadas.	39
Tabela 10- Proporção adicional de 70% nas doses identificadas.	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Lignina	13
3.2 Agroquímico	15
3.3 Software ARAquá	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Extração da lignina.....	22
4.2 Software ARAquá	25
4.3 Formulações de Liberação Controlada.....	32
5. RESULTADOS	33
5.1 Extração da lignina.....	33
5.2 Software ARAquá	39
5.2 Formulações de Liberação Controlada.....	40
6. CONCLUSÕES.....	42
7. Referências Bibliográficas	43

1. INTRODUÇÃO

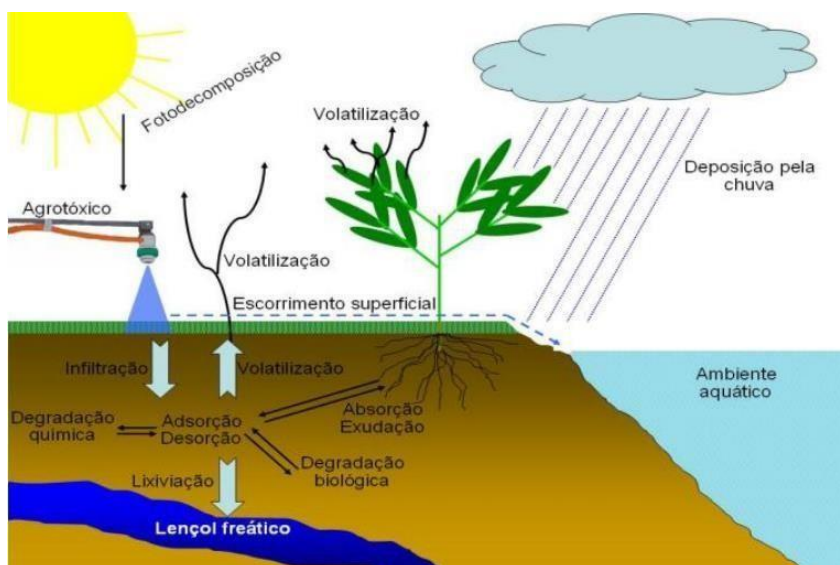
O setor agroindustrial vem se expandindo significativamente nos últimos anos e a tendência é continuar crescendo. Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), o Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil, neste setor, tende a aumentar 10,9% em 2023 (CNN Brasil, 2022). Isso se torna algo positivo para a geração de empregos e também para o setor econômico, porém com o aumento da produção intensiva, o uso de agrotóxicos é estimulado, ocasionando danos à saúde humana e degradação ambiental.

Há vários relatos sobre intoxicação causada por agrotóxicos, sendo que o principal grupo a sofrer as consequências são os trabalhadores rurais que realizam a aplicação desses produtos no campo e também a própria população que consomem alimentos vindos das grandes lavouras. No relatório publicado em uma rede ambientalista da Europa, Friends of the Earth Europe, revela que a cada dois dias, uma pessoa acaba falecendo de intoxicação por agrotóxicos no Brasil (WELLE, 2022).

Segundo um levantamento realizado pela ONG Repórter Brasil, com base nos dados do Ministério da Saúde, mais de 50 municípios do estado de São Paulo revelou a presença de agrotóxico na água distribuída para a população durante o ano de 2022, o que causa preocupação significativa com a qualidade da água potável e a saúde pública nesses municípios (N.I.N.J.A, 2023).

A contaminação do meio ambiente por agrotóxico vai além do local de sua aplicação, sua molécula assim que aplicada no ambiente, afeta diferentes ecossistemas. As condições climáticas e as características desses produtos podem interferir na área a ser atingida, de forma que o agroquímico infiltra com a precipitação, percolando no solo ou escoando superficialmente até atingir corpos d'águas superficiais (STEFFEN, et al., 2011).

Figura 1- Representação dos processos que podem ocorrer com uma molécula de agrotóxico.



Fonte: STEFFEN, et al., 2011

O solo tem capacidade de absorver grandes quantidades de contaminantes e, com o decorrer do tempo sofre danos de difícil recuperação (CAMARGO, 2007). Para que o solo seja utilizado corretamente para descarte de materiais poluentes, nele deve ter a presença de alguns elementos capazes de reter esses materiais, como óxidos de ferro (FeO), manganês (Mn), alumínio (Al) e matéria orgânica. Esses constituintes minerais e orgânicos presentes no solo, adsorvem moléculas orgânicas conforme a força de interação entre a superfície reativa e o íon ou a molécula reagente (COSTA et al., 2004), evitando a percolação de poluentes e consequentemente a contaminação de águas superficiais. Entretanto, a presença desses elementos, é insuficiente para não ocorrer a contaminação, pois quanto maior o volume e a frequência de aplicação de um produto, maior será seu acúmulo no ambiente e maior será a dificuldade de reverter a situação (RAMALHO, et al., 2000).

Com o solo contaminado por metais pesados vindo de agroquímicos, por exemplo, o ecossistema entra em desequilíbrio, alterando a dinâmica dos microrganismos que são potencializadores na fertilidade do solo, afetando o crescimento das plantas, ou seja, inviabilizando a produção de alimentos, gerando assim, problemas econômicos (STEFFEN, et al., 2011).

O uso de defensores agrícolas pode afetar a economia de um país, por todos os motivos já citados anteriormente. Segundo um estudo realizado em 2019, publicado na *Ágora da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ)*, há três custos financeiros a ser atribuídos aos agrotóxicos: saúde, ambiental e regulatório. O último, inclui a estrutura e trabalhadores dos

órgãos públicos que fiscalizam e monitoram os resíduos em alimentos e águas e, as ações de prevenção a contaminação.

O estudo de 2010 desenvolvido por Soares e Porto, mencionado pela Fiocruz, estima que o custo de intoxicação aguda pode variar entre 11 e 89 milhões de dólares, com base em dados de uma pesquisa de agrotóxicos no estado do Paraná. Outro estudo, realizado nos Estados Unidos (EUA), revela que os custos para tratar pessoas por descontaminação de água contaminada passam dos 20 bilhões de dólares (FIOCRUZ, 2019).

Os grandes latifundiários comercializam commodities, ou seja, matéria prima agrícola voltada para a exportação e, cerca de 70% da produção de alimentos, provém da agricultura familiar. Vale ressaltar que a dependência do uso de agrotóxicos vem aumentando até nas grandes culturas que são destinadas aos insumos industriais, como a soja, utilizada para produção de ração, biocombustível, entre outras finalidades que não seja para alimentação (FIOCRUZ, 2019).

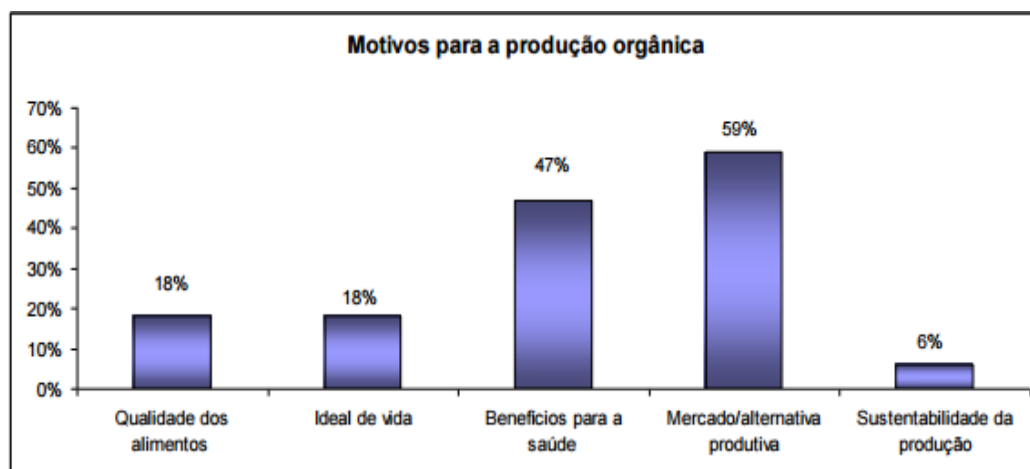
Em aspecto mundial, o consumo de agrotóxico resulta em aproximadamente 2,5 milhões de toneladas anual e no Brasil esse valor é superior a 300 mil toneladas. No país, a quantidade de ingrediente ativo (i.a.) consumido anualmente é de 130 mil toneladas, podendo ser associado ao aumento de consumo de agrotóxico de 700% nos últimos quarenta anos, enquanto a área agricultável aumentou 78% nesse mesmo período (SPADOTTO; GOMES, 2021).

Juntamente com o crescimento do consumo de defensores agrícolas e suas problemáticas, os pensamentos sobre sustentabilidade vem seguindo o mesmo rumo, como o caso da agroecologia.

A agroecologia é uma alternativa mais sustentável afim de ter alimentos mais saudáveis e preservar recursos naturais, além de preservar culturas e tradições locais (AZEVEDO, 2012).

No artigo publicado na Revista Espaço de Diálogo e Desconexão (REDD) em 2014, é apresentado os primeiros resultados de pesquisa sobre o “Instituto ANNONA de Agricultura Sustentável”, uma associação de pequenos e médios produtores orgânicos e biodinâmicos do interior do estado de São Paulo. A autora montou um gráfico com os principais motivos para a produção de alimentos orgânicos com base na pesquisa feita com os produtores do instituto.

Gráfico 1- Motivos para a produção orgânica.



Fonte: TROIANO, 2014

O maior motivo, com 59% foi o “mercado/alternativa produtiva” que se refere a economia superior dos produtos orgânicos em relação aos convencionais, garantindo um bom retorno financeiro para os produtores desses produtos. O segundo maior motivo, com 47%, se refere ao consumo e produção de alimentos sem agrotóxico (TROIANO, 2014).

Além da agroecologia muitas técnicas vêm sendo utilizadas como alternativas para diminuir o impacto ambiental causado pela agricultura, como a adição de lignina extraída de biomassas de resíduos agrícolas nos agroquímicos, de modo a aproveitar o que antes era descartado na natureza, como pseudocaule da bananeira, palhas de plantação de milho, folhas das árvores frutíferas, entre outros (STEFFEN, et al., 2011).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho visa aprimorar procedimentos estabelecidos para extrair lignina e analisar a liberação controlada de agroquímicos por meio de simulações utilizando o software ARAquá.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lignina

A lignina representa um dos elementos fundamentais nos tecidos de gimnospermas e angiospermas, encontrando-se presente nos vegetais e nos tecidos vasculares. Trata-se de uma substância amorfa, de natureza aromática e altamente complexa, integrando-se à parede celular e à lamela média das plantas. Esse componente desempenha um papel crucial nos tecidos das gimnospermas e angiospermas, sendo responsável pelo transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de desempenhar um papel protetor contra microrganismos. Sua formação ocorre a partir de três precursores básicos, que são álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (SALIBA, et al., 2001).

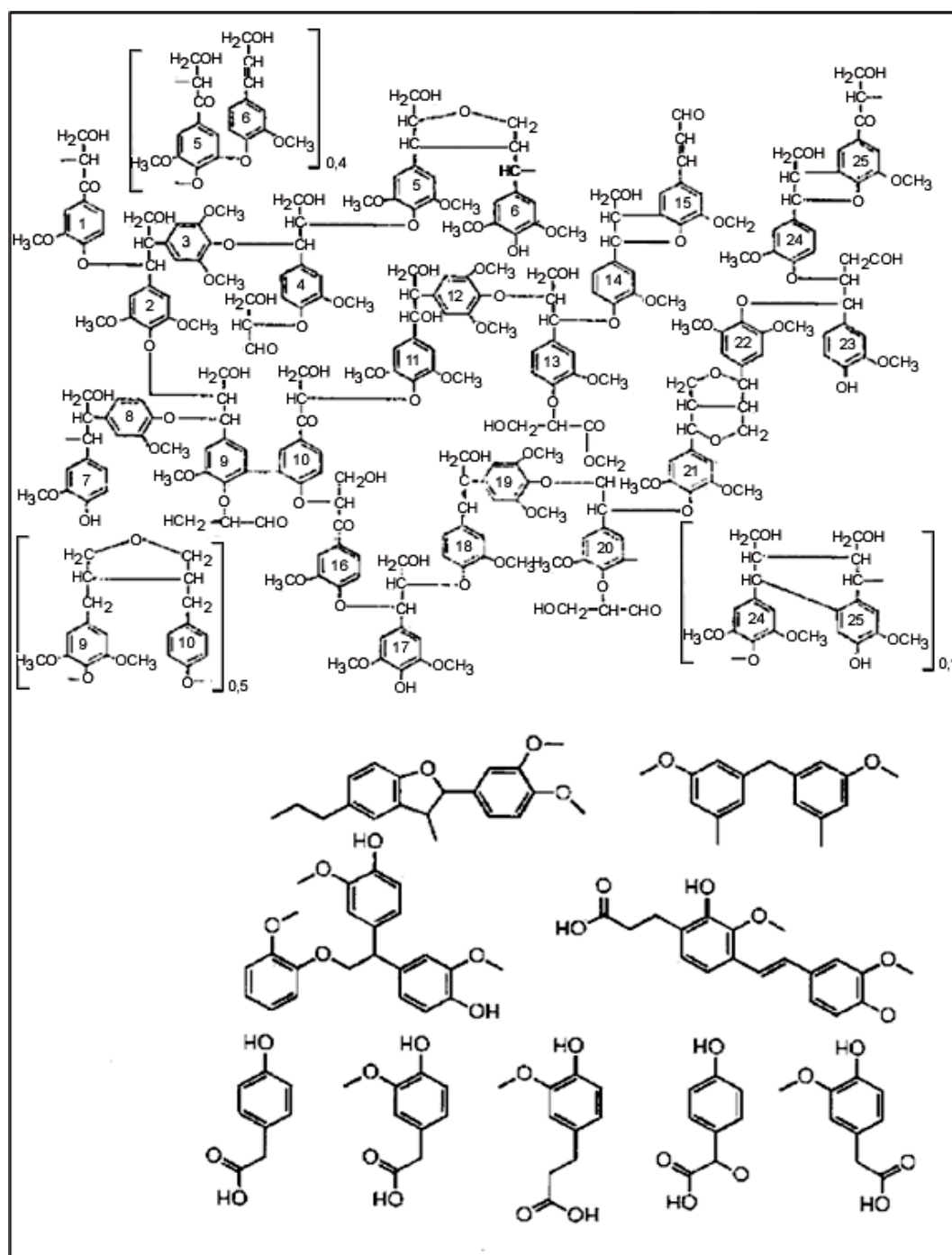
Os principais grupos funcionais presentes na lignina são hidroxila, metoxila, carbonila e carboxila. A presença de número de grupos funcionais e suas quantidades relativas dependem da origem e do processo de extração empregados (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011).

A composição da lignina varia de acordo com a origem vegetal, sendo constituída por três tipos de unidades aromáticas, como *p*- hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S). As ligninas presentes em madeiras de fibras longas (coníferas), madeiras de fibras curtas (folhosas) e gramíneas possuem estruturas básicas muito diferentes entre elas. Nas coníferas, a lignina é predominantemente composta por unidade G, enquanto nas folhosas as unidades G e S estão presentes em diversas proporções. Já a lignina em gramíneas envolve a polimerização dos três tipos de unidades (lignina H-G-S) (LINO, 2015).

Devido as diversas maneiras de tratamento utilizadas para isolar essa substancia, é necessário classifica-la como *core* e *não core*. Isso possibilita a descrição do material residual e os componentes ácidos hidrocínâmicos liberados durante a hidrólise (SALIBA, et al., 2001).

Portanto, somente derivados do ácido hidrocínâmico, que estão covalentemente ligados aos polímeros da parede celular, são liberados durante a hidrólise, constituindo a chamada lignina não core. Consequentemente, derivados de ácidos hidrocínâmicos que compõem a lignina através de ligações inter-resistentes à hidrólise, pela definição, constituem as ligninas core (SALIBA et al., 2001).

Figura 2- Fragmentos de esquema estrutural de lignina.



Fonte: SALIBA, et al., 2001

Da extração da lignina é possível ter como produtos os fenóis, óleos e ácidos acéticos, portanto o principal uso da lignina é como matéria-prima para obtenção de diversos produtos, como fenóis, vanilina, emulsificantes, componentes de resina, agentes dispersantes, aditivos para concreto, pesticidas, entre outros (GARGULAK; LEBO,2000).

3.2 Agroquímico

A palavra agroquímico tem vários sinônimos, como defensivos agrícolas, pesticidas, agrotóxicos, praguicida ou biocida (VELASCO e CAPANEMA, 2006). Segundo a lei nº 7.802 de 1989, que aborda questões relacionadas a pesquisas, experimentações, produção, armazenamento, transporte, comercialização, utilização, classificação, destino final, fiscalização e outros tópicos pertinentes a agrotóxicos e seus componentes, define eles como sendo:

“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos.”

O tema sobre regulação do uso de agroquímicos proporciona duas perspectivas distintas, sendo que por um lado as restrições do uso desses produtos fazem com que os danos à saúde e ao meio ambiente sejam minimizados, porém essas restrições podem implicar custos adicionais aos produtores agrícolas, por consequência do uso mais extensivo do solo e menor produtividade (MORAES, 2019).

Os defensivos agrícolas são classificados de cinco maneiras, sendo elas: acaricidas - controle de ácaros -; fungicidas - elimina fungos -; herbicidas - elimina ou impede crescimento de ervas daninhas -; inseticida - elimina insetos - e raticidas - extinguem roedores -. O uso destes produtos depende de fatores naturais como, o clima, solo, disponibilidade de água por exemplo, e não naturais, como a experiência do agricultor (VELASCO e CAPANEMA, 2006).

No ano de 2022, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou no Diário Oficial da União a reclassificação toxicológica dos agrotóxicos com base no Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS). Assim, as categorias incluem: Extremamente Tóxico (categoria 1), Altamente Tóxico (categoria 2), Moderadamente Tóxico (categoria 3), Pouco Tóxico (categoria 4), Improvável de Causar Dano Agudo (categoria 5) e Não Classificado (ANVISA, 2022).

O Glifosato, 2,4 D-Amina e Atrazina, são três agrotóxicos que estão inclusos na lista de mais vendidos no Brasil. O primeiro é usado para combater plantas silvestres que estão na área de plantio antes do cultivo, os dois últimos combatem um grupo específico de plantas daninha (TOOGE, 2019). A seguir é apresentado um infográfico com os mais vendidos no Brasil, Estados Unidos e União Europeia:

Figura 3- Lista dos agrotóxicos mais vendidos no Brasil, EUA e UE.

Agrotóxicos mais vendidos no Brasil, nos EUA e na UE

Produtos para controle de plantas daninhas são os mais procurados pelos agricultores destas regiões



Baseado no padrão Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), chancelado pela ONU



Herbicidas

Princípio ativo	Registrado	Culturas que utilizam
Glifosato 4		grãos, algodão, cana-de-açúcar, cereais, frutas, pastagens, fumo, eucaliptos e seringueiras
2,4-D 4		grãos, cereais, cana-de-açúcar, eucaliptos e pastagens
Atrazina 5		grãos, cana-de-açúcar, abacaxi e seringueira
Dicloreto de paraquate 1		grãos, algodão, cana-de-açúcar, batata e frutas
Diurom 5		algodão, grãos, cana-de-açúcar, eucaliptos e frutas
S-Metolacoloro 4		algodão, cana-de-açúcar, grãos, flores, mandioca e eucaliptos
Mesotriona 5		cana-de-açúcar e milho
Acetocloro 4		cana-de-açúcar e grãos
Dicamba 4		algodão, grãos e pastagens
Sulfentrazone 4		algodão, frutas, fumo, grãos, cana-de-açúcar e eucaliptos
Flufenaceto 4		grãos e cereais
Mesosulfuron		grãos e cereais



Fungicidas

Princípio ativo	Registrado	Culturas que utilizam
Mancozebe 5		grãos, frutas, hortaliças, legumes, cereais, fumo, seringueiras, flores, eucaliptos e cana-de-açúcar
Compostos à base de cobre 5		grãos, frutas, legumes, cana-de-açúcar, hortaliças, seringueira, fumo e flores
Enxofre 5		grãos, algodão, frutas, legumes, flores e eucaliptos
Piraclostrobina 3		algodão, grãos, flores, frutas, cereais, legumes, eucaliptos, cana-de-açúcar, pastagens e pupunha
Azoxistrobina 5		frutas, hortaliças, legumes, cereais, grãos, algodão, flores, cana-de-açúcar e eucaliptos
Protioconazol 5		algodão, cereais, flores e grãos
Fluxapiroxade 4		algodão, grãos, cereais, flores, cana-de-açúcar e legumes
Tebuconazol 4		frutas, algodão, legumes, grãos, hortaliças, eucaliptos e cereais
Epoxiconazol 4		algodão, cereais, frutas, cana-de-açúcar, flores e grãos



Inseticidas

Princípio ativo	Registrado	Culturas que utilizam
Acefato 4		algodão, grãos e frutas
Imidacloprido 4		grãos, frutas, legumes, hortaliças, pastagens, cana-de-açúcar, eucaliptos, fumo, cereais e flores
Bifentrina 4		algodão, frutas, hortaliças, cereais, legumes, eucaliptos, fumo, flores e grãos

Fonte: Ibama e Consultoria Philips McDougall, 2017; Ministério da Agricultura; Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA); Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA).



Infográfico atualizado em: 25/09/2019

Fonte: Rodrigo Sanches, G1

3.3 Software ARAquá

O software ARAquá foi desenvolvido com o objetivo de avaliar na etapa inicial, os riscos ambientais de agrotóxicos, levando em consideração possíveis contaminações de corpos d'água superficial e subterrâneo, fazendo comparações de suas concentrações estimadas em cenários de uso agrícola com parâmetros de qualidade ambiental (SPADOTTO et al., 2010).

Ele foi idealizado e criado por meio de um projeto colaborativo entre a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), a Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA/Unesp) e a Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo (Fatec) do município de Botucatu.

De acordo com a base técnico-científica do software (SPADOTTO; MINGOTI, 2014) a estimativa do carreamento e da concentração do agrotóxico em água superficial é calculada através da seguinte equação:

$$M = D \cdot c \cdot f \cdot \exp(-3 \cdot k) \cdot \frac{100}{1 + Kd}$$

Onde:

M = perda de agrotóxico na água escoada superficialmente [μg]

D = dose do agrotóxico [g/ha] $\rightarrow$ [$\mu\text{g/ha}$]

c = coeficiente de escoamento superficial $\rightarrow$ $(= \frac{V_{\text{escoado}}}{V_{\text{precipitado}}})$

f = fator de correção (adimensional)

k = taxa de degradação do defensivo agrícola no solo $\rightarrow$ $(= \frac{0,693}{t^{1/2}})$ [1/dia]

Kd = coeficiente de sorção [mL/g]

O fator de correção é o produto de três fatores:

$$f = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$$

Sendo que:

- f_1 é associado a declividade do terreno, ou seja, quando a declividade for maior ou igual a 20%, $f_1 = 1$; quando a declividade for menor que 20%, $f_1 = 0,02153d + 0,001423d^2$, em que d é a declividade em porcentagem (%).
- f_2 está relacionado a interceptação do agrotóxico (i) pelas plantas cultivadas, dada em porcentagem (%) e calculada por: $f_2 = 1 - (i/100)$. Quando $i = 0$, ou seja, não há plantas cultivadas, $f_2 = 1$.
- f_3 está relacionado a presença de faixa de contenção entre a área de aplicação do agrotóxico e o lago padrão (com extensão e profundidades definidas): $f_3 =$

$0,83^w$, sendo w , a largura da faixa de contenção vegetada em metros. Quando $w = 0$, ou seja, não há faixa de contenção vegetada, $f_3 = 1$.

O cálculo matemático usado para a lixiviação do agrotóxico em água subterrânea tem como base o conjunto de equações apresentadas por Rao et al (1985), que gera o modelo AF (Attenuation Factor) que representa a fração da massa lixiviada do agroquímico em uma determinada profundidade (MORAES, 2015), como apresentado a seguir:

$$AF = \exp(-t_r \times k)$$

Onde:

AF = fator de atenuação [massa/massa]

t_r = tempo de percurso [dias]

k = taxa de degradação do defensivo agrícola no solo [1/dia]

A meia-vida ($t_{1/2}$) do agrotóxico está relacionado ao k e é definida por:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

O tempo de percurso (t_r) é representado por:

$$t_r = \left(\frac{L \cdot FC}{q} \right) \cdot RF$$

Onde:

L = distância [m]

FC = umidade na capacidade de campo do solo [volume/volume]

q = taxa de recarga hídrica [mm/ano] $\rightarrow$ [m³/m²/dia]

RF = fator de retardamento (adimensional)

O fator de retardamento é obtido por:

$$RF = 1 + \frac{BD \cdot OC \cdot K_{oc}}{FC}$$

Onde:

BD = densidade do solo [g/cm³]

OC = fração de carbono orgânico do solo [massa/massa]

K_{oc} = coeficiente de sorção do agrotóxico normalizado para a fração de carbono orgânico [mL/g ou cm³/g]

Também é calculado o Quociente de Risco (QR) para proporcionar uma caracterização do risco, considerando o perigo e a exposição do agrotóxico na água superficial e na água subterrânea. Esse cálculo é realizado pela divisão da Concentração Ambiental Estimada (CAE), sendo ele um parâmetro de toxicidade aguda ou crônica de cada agrotóxico. Além disso, na Avaliação de Risco Ambiental (ARA), é empregado o Nível de Preocupação (LOC), que representa o valor de QR considerado como limite (SPADOTTO; MINGOTI, 2014).

O software adota o CAE máximo, portanto seu resultado não pode ser considerado para risco crônico para plantas e animais aquáticos, tanto para água superficial quanto para água subterrânea. Por essa razão, o QR para efeitos agudos é calculado pela equação:

$$QR_{agudo} = \frac{CAE}{CE_{50}}$$

Onde:

CAE = Concentração Ambiental Estimada

CE_{50} = Concentração Efetiva Média que causa efeito agudo em 50% da população com tempo de exposição de 24 a 48h

O risco é associado à toxicidade aguda para plantas e animais aquáticos, portanto foi registrado alguns valores de CE_{50} , como mostrado na tabela a seguir:

Tabela 1- Valores de toxicidade CE_{50} de alguns agrotóxicos em plantas e animais aquáticos.

Agrotóxico	Toxicidade CE_{50} ($\mu\text{g/L}$)	
	Plantas aquáticas	Animais aquáticos
2,4-D Amina	210	260
Ametrina ⁽¹⁾	3,6	1700
Atrazina	22	720
Bentazone ⁽¹⁾	5.400	48.000
Diuron	2,4	160
Glifosato	850	650
Malation	⁽²⁾	0,5
Trifluralina	15,3	8,4

Fonte: EPA (ESTADOS..., 2013a); IUPAC (INTERNATIONAL..., 2013). Obs.: ⁽¹⁾ = Não encontrado em EPA (ESTADOS..., 2013a) e encontrado em IUPAC (INTERNATIONAL..., 2013); ⁽²⁾ = Inseticida sistêmico sem efeito detectado em plantas nos testes realizados.

Fonte: SPADOTTO; MINGOTI, 2014

O padrão de potabilidade também foi considerado, assim o QR para potabilidade (QR_{potab}) é representado por:

$$QR_{potab} = \frac{CAE}{VMP}$$

Onde:

CAE = Concentração Ambiental Estimada

VMP = Valor máximo de potabilidade

Sendo que o valor máximo de potabilidade é retirado da seguinte tabela:

Tabela 2- Valores máximo de potabilidade para alguns agrotóxicos.

Agrotóxico	Potabilidade (µg/L)		
	Brasil	EUA	Adotado no ARAquá
2,4-D Amina	30	70	30
Ametrina	ND	60 (¹)	60
Atrazina	2	3	2
Bentazone	ND	200 (¹)	200
Diuron	90	ND	90
Glifosato	500	700	500
Malation	ND	500 (¹)	500
Trifluralina	20	10 (¹)	10

Fonte: Portaria do Ministério da Saúde n. 2914/2011 (BRASIL, 2011); EPA (ESTADOS..., 2012). Obs.: (¹) = *Lifetime Health Advisory*. ND = Não disponível nas fontes consultadas.

Fonte: (SPADOTTO; MINGOTI, 2014)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira fase desta pesquisa constituiu em realizar uma revisão bibliográfica para identificar métodos mais eficientes na simulação do uso da lignina como matriz de liberação controlada de agroquímicos. Nesse contexto, optou-se pelo software gratuito e de fácil acesso denominado ARAquá.

Os métodos de extração da lignina foram apresentados com base nos resultados realizados no Relatório de Iniciação Científica no edital 4/2021 - PIBIC intitulada como “Extração e caracterização de ligninas de biomassas de resíduos da bananicultura”

Para a elaboração de formulações de liberação controlada foram usados resultados do grupo de pesquisa do Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN). Adicionalmente, foram conduzidas simulações e análises para identificar o limite de dose em que os oito agrotóxicos, já presentes no banco de dados do software, excedem os padrões estabelecidos, possibilitando uma comparação entre eles.

4.1 Extração da lignina

Como mencionado no capítulo anterior, o procedimento da extração da lignina a ser detalhado consiste em uma otimização realizada no relatório de Iniciação Científica. A biomassa empregada nesse processo foi o pseudocaule da bananeira, um dos principais resíduos provenientes da atividade na bananicultura.

O pseudocaule e as folhas de bananeira, são compostos com 80% de água. Em massa seca, são formados por aproximadamente 35% de celulose, 20% de hemicelulose, 18% de lignina, e o restante são os extrativos, amidos, proteínas e outros componentes. (PEREIRA, et al., 2019)

O projeto foi executado em três ensaios (E1, E2 e E3), sendo que na primeira etapa (Hidrólise ácida) usou-se temperaturas variáveis para o banho de óleo. Todo o procedimento para a extração da lignina foi feito com duas em duplicatas, resultando então em quatro amostras (1, 2, 3 e 4) ao final de cada ensaio.

Na etapa de hidrólise ácida foi adicionado 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração de 1% em aproximadamente 1g no pseudocaule em pó (20 mesh), sendo a solução colocada em ampolas de aço para o banho de óleo com temperatura ideal (E1= 150°C, E2= 175°C e E3=125°C). As amostras 1 e 2 foram mantidas no banho de óleo por 15 minutos, enquanto as amostras 3 e 4 permaneceram por 30 minutos. Dessa forma obteve a celulignina (sólido) e a hemicelulose (líquido) que foram separados por filtração.

Figura 4- Ampolas de aço para o banho de óleo.



Fonte: Autora

Durante a fase de extração alcalina foi adicionado 20 mL hidróxido de sódio ($NaOH$) com concentração de 8,3% no sólido adquirido na etapa anterior e inserido novamente ao banho de óleo a 120°C (em todos os ensaios) por aproximadamente 30 minutos. Assim separou-se a celulose da lignina por filtração, que se concentrou no licor negro resultante.

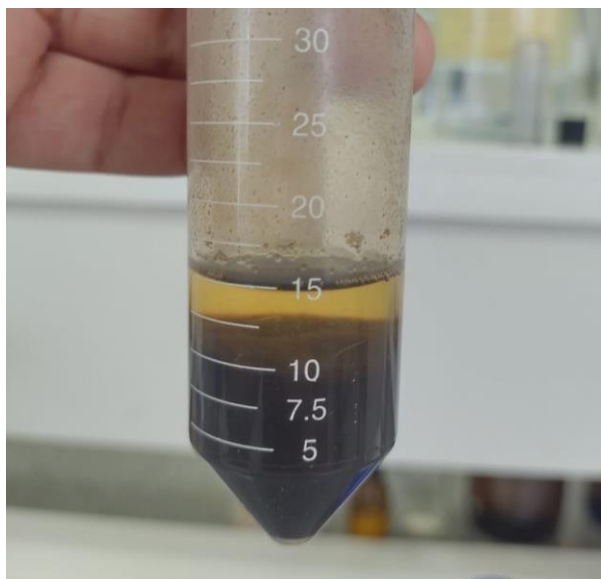
Figura 5- Filtração e coleta do líquido de lavagem da etapa da extração alcalina.



Fonte: Autora

Para realizar a precipitação da lignina foi adicionado 3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado no licor negro, assim a lignina se precipitou suavemente, tornando insolúvel na forma de um sólido preto. A lignina precipitada foi filtrada a vácuo, desta forma foi obtida a lignina sólida que ficou retida no filtro de papel, onde foram deixados em estufa durante 72 horas a $100^\circ C$ para facilitar a remoção da lignina em pó.

Figura 6- Precipitação da lignina.



Fonte: Autora

Figura 7- Lignina em pó.



Fonte: Autora

Ao final de cada etapa (hidrólise ácida, extração alcalina e filtração final) para extração da lignina, foram realizadas filtrações, sendo que foi pesado o papel filtro antes e após desse procedimento. Assim foi possível calcular a perda de massa da lignina que se teve durante os processos para extração da substância.

As amostras de lignina adquiridas foram comparadas por meio de espectroscopia no infravermelho (FTR), sendo que certas ligações produzem bandas em frequências específicas. Nesse processo, realizou-se espectroscopia da pastilha com brometo de potássio (*KBr*) puro como *background* e também das pastilhas resultantes de cada amostra dos três ensaios. As pastilhas das amostras foram preparadas com 1 mg de lignina (obtida após a etapa da filtração de cada ensaio). Essa lignina foi misturada com aproximadamente 260 mg de brometo de potássio (*KBr*) em pó e submetidas a uma pressão de 80 KN por cerca de 1 minuto. Os espectros de lignina foram normalizados com uma resolução de 4 cm^{-1} , assim foi possível observar a absorbância entre os espectros.

4.2 Software ARAquá

Para melhor visualização do software utilizado, a seguir serão apresentadas as suas interfaces (Figura 8 e 9).

Figura 8- Tela inicial do software ARAquá.



Fonte: Software ARAquá

Figura 9- Tela de identificação do usuário.

Fonte: Software ARAquá

Para o software ser utilizado, foi inserido algumas informações da área de estudo para a simulação, como a pedologia, declividade e o coeficiente de escoamento superficial. A área escolhida foi o município de Rio Claro, portanto os dados foram retirados de bibliografias já existentes.

Segundo o Diagnóstico Ambiental e Desenvolvimento de Sistemas de Implementações de Projetos de recuperação da Qualidade dos Corpos D'Água, de 2014, o relevo predominante do município de Rio Claro (SP) é o suave ondulado (5 a 12%), onde o escoamento superficial é lento ou médio. Foi adotado um valor intermediário de 10% de declividade para ser usado no software. A seguir é mostrado a tabela das classes de declividade retiradas do diagnóstico.

Tabela 3- Classes de declividade do município de Rio Claro (SP).

Classes de declividade	Área (ha)	Domínio/Relevo
0 a 3%	8.671,32	Plano
3 a 5%	8.051,55	Suave ondulado
5 a 12%	25.020,80	Suave ondulado
12 a 20%	7.039,43	Ondulado
20 a 44%	1.052,75	Forte ondulado
> 45%	6,35	Escarpado

Fonte: Rio Claro, 2014

Rio Claro apresenta três principais ordens de pedologia, sendo: Argissolos, Latossolos e Neossolos. A principal é o Argissolo, que tem como característica uma boa estruturação,

apresentam profundidades variáveis, suas cores dominantes são avermelhadas ou amareladas, textura arenosa a argilosa na superfície e média a muito argilosa nas subsuperfícies (Rio Claro, 2014).

Como subordem, os solos Argissolos Vermelho-Amarelos, representam 68% de Rio Claro. A coloração é influenciada pela biogeoquímica e características morfológicas e ambientais referente à fertilidade dos solos.

“Para solos avermelhados, considera-se: a) Cor vermelha com baixos teores de Fe_2O_3 - presença (domínio) de hematita; pobreza em elementos traços e fósforo total, com boa drenagem (translocação de água e nutrientes); b) Cor vermelha, com altos teores de Fe_2O_3 - presença de hematita, magnetita e maghemita; riqueza em elementos traços e fósforo total; boa drenagem” (RESENDE et., al. 1988).

O coeficiente do escoamento superficial é a relação entre o volume de água escoado superficialmente e o volume de água precipitada (CARVALHO e SILVA, 2006). Desse modo, a tabela a seguir apresenta o coeficiente do escoamento em função da declividade, do tipo de solo e da cobertura vegetal.

Tabela 4- Coeficiente de escoamento superficial em relação a declividade, tipo de solo e cobertura vegetal.

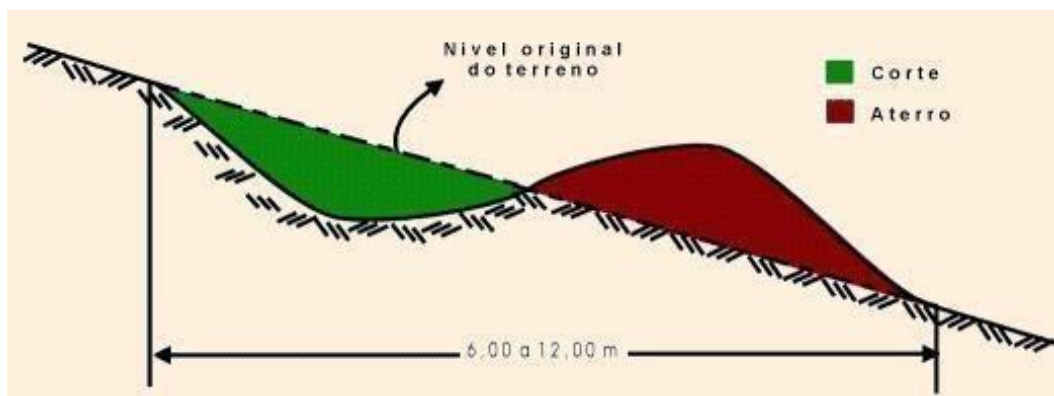
Declividade	Solo Arenoso	Solo Franco	Solo Argiloso
Florestas			
0 - 5	0,1	0,3	0,4
5 - 10	0,25	0,35	0,5
10 - 30	0,3	0,5	0,6
Pastagens			
0 - 5	0,1	0,3	0,4
5 - 10	0,15	0,35	0,55
10 - 30	0,2	0,4	0,6
Terras cultivadas			
0 - 5	0,3	0,5	0,6
5 - 10	0,4	0,6	0,7
10 - 30	0,5	0,7	0,8

Fonte: CARVALHO e SILVA, 2006

Outros parâmetros a serem inseridos no software é a largura da faixa de contenção (m) e interceptação do agrotóxico pelas plantas (%). Como o relevo do município é predominantemente suave ondulado a variação da largura da faixa de contenção, ou também chamado de faixa de movimento de terra, é de 6 a 12 m (ZONTA et al., 2012).

Terraço de base larga: faixa de movimentação de 6 m a 12 m de largura. É recomendado para o controle da erosão em terrenos de relevo suavemente ondulado a ondulado, com declives não superiores a 12%, de preferência entre 6% e 8%. O seu alto custo de construção é compensado por cultivar-se em toda sua superfície e por ser a sua manutenção realizada no próprio preparo normal do solo (ZONTA et al., 2012).

Figura 10- Perfil esquemático de um terraço de base larga.



Fonte: ZONTA et al., 2012

A interceptação do agrotóxico pelas plantas é o próprio contato das gotas, que são pulverizadas, com as plantas. Quando não interceptado pelas plantas, o produto pode infiltrar mais rapidamente no solo. Alguns fatores podem influenciar a não interceptação, como a sobreposição das folhas, o ângulo foliar, morfologia e pilosidade das folhas e a idade e tamanho das plantas (CARVALHO, 2013).

Considerando o cenário sem vegetação, os parâmetros da largura da faixa de vegetação e da interceptação do agrotóxico foram nulos, resultando no f_1 e f_2 sendo 1, como explicado anteriormente no item 1.3.1.

Portanto foi usado no software ARAquá os seguintes dados:

Tabela 5- Dados retirados de referências bibliográficas para serem utilizados no software.

Parâmetros	Dados escolhidos
Declividade do terreno (%)	10
Coeficiente de Escoamento Superficial (%)	0,7
Solo	Argissolo
Largura da faixa de contenção (m)	0
Intercepção pelas plantas	0

Fonte: Autora

No banco de dados do software são registrados oito agrotóxicos, que são: 2,4 D-Amina, Ametrina, Atrazina, Bentazone, Diuron, Glifosato, Malation e Trifluralina. Todos esses com

dose (g i.a/ha), padrão de potabilidade ($\mu\text{g/L}$), CE50 animais aquáticos ($\mu\text{g/L}$), CE50 plantas aquáticas ($\mu\text{g/L}$), coeficiente de sorção (mL/g) por camada de solo e meia vida (dia).

Figura 11- Parâmetros do banco de dados do software para cada agrotóxico.

Agrotóxico			Agrotóxico		
Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)			Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)		
Camadas 1* 2 3 4			Camadas 1* 2 3 4		
Coeficiente de Sorção (mL/g) 20 20 20 20			Coeficiente de Sorção (mL/g) 300 300 300 300		
Meia Vida (dia) 10 10 10 10			Meia Vida (dia) 60 60 60 60		
Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)			Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)		
Camadas 1* 2 3 4			Camadas 1* 2 3 4		
Coeficiente de Sorção (mL/g) 100 100 100 100			Coeficiente de Sorção (mL/g) 34 34 34 34		
Meia Vida (dia) 60 60 60 60			Meia Vida (dia) 20 20 20 20		
Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)			Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)		
Camadas 1* 2 3 4			Camadas 1* 2 3 4		
Coeficiente de Sorção (mL/g) 480 480 480 480			Coeficiente de Sorção (mL/g) 24.000 24.000 24.000 24.000		
Meia Vida (dia) 90 90 90 90			Meia Vida (dia) 47 47 47 47		
Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)			Ingrediente ativo (i.a.) Dose (g i.a./ha) Padrão de Potabilidade ($\mu\text{g/L}$) CE50 Animais Aquáticos ($\mu\text{g/L}$) CE50 Plantas Aquáticas ($\mu\text{g/L}$)		
Camadas 1* 2 3 4			Camadas 1* 2 3 4		
Coeficiente de Sorção (mL/g) 1.800 1.800 1.800 1.800			Coeficiente de Sorção (mL/g) 8.000 8.000 8.000 8.000		
Meia Vida (dia) 1 1 1 1			Meia Vida (dia) 60 60 60 60		

Fonte: Software ARAquá

Para realizar as simulações, os dados da Tabela 5 foram utilizados para compor o cenário da área de estudo, sendo inseridas as doses ($g \text{ i. a./ha}$) para cada agrotóxico. O método empregado para determinar as doses envolveu um processo de tentativa e erro até que se alcançasse uma dose aproximada que não atendia o padrão de potabilidade.

Após os dados serem inseridos o software calculou a concentração estimada ($\mu g \text{ i. a./L}$), QR -Padrão de Potabilidade, QR- Animais aquáticos e QR- Plantas Aquáticas. A próxima figura ilustra a tela do software utilizada para o cálculo:

Figura 12- Interface do software do cálculo para águas superficiais.

Fonte: Software ARAquá

A partir dos cálculos realizados, é gerado um relatório que inclui informações sobre o agrotóxico, a dose aplicada, o tipo de solo e o cenário, juntamente com os resultados obtidos:

Figura 13- Relatório emitido do agrotóxico 2,4-D Amina.



Cálculo para Água Superficial

Gerado em: 05/11/2023 9.23 AM



Agrotóxico: 2,4 D-Amina		Dose (g i.a./ha): 500.00	
	Koc (mL/g)	Meia-vida (dias)	
Camada 1	20	10	

Solo: Argissolo	
Carbono Orgânico	(M/M)
Camada 1	0.03

Cenário: Rio Claro	
Declividade do terreno (%)	10.00
Interceptação pelas Plantas (%)	0.00
Largura da Faixa de Contenção	0.00
Coeficiente de Escoamento	0.70

Resultados:		
Perda total por carreamento	(g i.a./ha):	6.35E1
Concentração em água superficial	(µg i.a./L):	3.18E1
Padrão de Potabilidade	(µg i.a./L):	30.00
CE50 Animais Aquáticos	(µg i.a./L):	260.00
CE50 Plantas Aquáticas	(µg i.a./L):	210.00
Quociente de Risco (Potabilidade):	1.06E0	Não atende o padrão
Quociente de Risco (Animais Aquáticos):	1.22E-1	Risco agudo e uso restrito
Quociente de Risco (Plantas Aquáticas):	1.51E-1	Sem risco agudo

Fonte: Software ARAQuá

Afim de avaliar a liberação controlada de defensivos agrícolas, foram utilizadas proporções 50% acima e abaixo das doses identificadas, assim como 70% a acima e abaixo. O objetivo era determinar quais delas excederiam os limites de potabilidade estabelecidos para cada produto. Na tabela seguinte (Tabela 6) são apresentados as doses que ultrapassaram o padrão de potabilidade.

Tabela 6- Doses identificadas para cada agrotóxico.

Agrotóxico	Dose (g i.a/ha)
2,4 D-Amina	500
Ametrina	5.000
Atrazina	70
Bentazone	4.000
Diuron	12.000
Glifosato	3.100.000
Malation	1.800.000
Trifluralina	20.000

Fonte: Autora

4.3 Formulações de Liberação Controlada

Para validar a eficácia da liberação controlada de ingredientes ativos, foram conduzidos experimentos utilizando amostras contendo 0,5 g de lignina de bagaço misturados com 0,5 g de sulfato de cobre ($CuSO_4$) em triplicatas, rotulados como amostras P, R e S. Essas amostras foram misturadas sob constante agitação em uma cápsula de aço inox, mantida a uma temperatura de 180°C, em banho de óleo, por 7 minutos, o que resultou, após o resfriamento à temperatura ambiente, em uma placa escura e vítrea. O mesmo procedimento foi aplicado à lignina kraft de eucalipto, resultando nas amostras M, N e O.

As placas foram moídas obtendo-se grânulos de cerca de 1 a 3 mm de tamanho, e cada amostra foi dividida em dois grupos (duplicatas) e colocadas em contato com a água por vários dias para avaliar a liberação do $CuSO_4$ usado para simular um ingrediente ativo. Cada grupo continha cerca de 1 g de amostra em contato com 30 mL de água, sendo renovados e retirados diariamente. As medições foram realizadas no espectro ultravioleta-visível (UV-vis) com comprimento de onda de 200 nm, 250 nm, 280 nm e 800 nm que correspondem a absorbâncias de substâncias orgânicas, em específico para a lignina (280 nm) e íons Cu^{+2} (800 nm).

5. RESULTADOS

5.1 Extração lignina

Foram feitos três ensaios (E1, E2 e E3), sendo que em cada um usou uma temperatura diferente na etapa da hidrólise ácida. Ao final de cada etapa (Hidrólise Ácida, Extração Alcalina e Filtração) foi calculado a perda de massa e o desvio padrão, onde o papel filtro foi pesado antes e depois da etapa de filtração. As perdas de massa para cada ensaio são representadas a seguir:

Tabela 7- Massa perdida de cada etapa e de cada ensaio e desvio padrão das duplicatas.

ENSAIO 1						
Perda (g)						
Amostra	Hidrólise Ácida	σ	Extração Alcalina	σ	Filtração	σ
1	0,4326	0,00375	0,1693	0,00099	0,101	0,01909
2	0,4379		0,1679		0,128	
3	0,4122	0,00205	0,157	0,00099	0,1026	0,00085
4	0,4093		0,1595		0,1038	
ENSAIO 2						
Perda (g)						
Amostra	Hidrólise Ácida	σ	Extração Alcalina	σ	Filtração	σ
1	0,4181	0,04377	0,4181	0,04377	0,131	0,00870
2	0,48		0,48		0,1187	
3	0,63	0,16992	0,63	0,16992	0,1237	0,01556
4	0,8703		0,8703		0,1017	
ENSAIO 3						
Perda (g)						
Amostra	Hidrólise Ácida	σ	Extração Alcalina	σ	Filtração	σ
1	0,4957	0,01471	0,2032	0,00354	0,1237	0,00226
2	0,5165		0,2082		0,1205	
3	0,4832	0,00537	0,197	0,00361	0,1107	0,01209
4	0,4756		0,2021		0,1278	

* Na etapa de extração ácida as amostras 1 e 2 permaneceram 15 minutos no banho de óleo e as amostras 3 e 4, 30 minutos.

** σ = desvio padrão

Fonte: Autora.

Como mostra na tabela acima, foram calculadas as perdas de massa para as quatro amostras, sendo que as amostras 1 e 2 permaneceram por 15 minutos no banho de óleo na etapa de extração ácida, enquanto que as amostras 3 e 4 ficaram aproximadamente 30 minutos. Assim,

foram calculados também os desvios padrão das duplicatas (1 e 2, 3 e 4), resultando em valores abaixo de 1. O maior desvio que se obteve foi entre as duplicatas 3 e 4 no ensaio 2 na etapa de hidrólise ácida, com valor de 0,16992.

A caracterização de picos de absorção no infravermelho é comparada através de dados tabelados. A seguir é mostrado os principais picos para as ligninas de madeira dura, madeira mole e para gramíneas.

Tabela 8- Principais atribuições dos picos de absorção no Infravermelho de ligninas.

COMPRIMENTO DE ONDA (CM ⁻¹)			
Madeira Mole (G)	Madeira Dura (G-S)	Gramínea (G-S-H)	Atribuição
3400	3400	3400	Grupos hidroxílico
3000	3000	3000	C-H aromático
2936	2936	2936	C-H alifático
2850	2850	2850	C-H alifático
1720-1700	1720-1690		C = O não conjugada
1675-1660	1660-1650		C = O Conjugada
		1656	C = O Cetonas conjugadas <i>p</i> -substituídas
		1673	Ácido <i>p</i> -cumárico
1470-1460	1470-1460	1470-1460	C-H de grupos metílicos
1430-1415	1430-1415		C-C de anéis aromáticos
			C-H de grupos metílicos
1270	1275	1265	C-O de anéis guaiacílicos
	1240-1230		C-O de anéis siringílicos
			C-O de anéis guaiacílicos
			C-O de fenóis
		1235	Unidades sinapila e <i>p</i> -cumarila
1140	1085		C-O de álcoois secundários
865-815	915-815	870	C-H aromáticos

Tabela adaptada de:

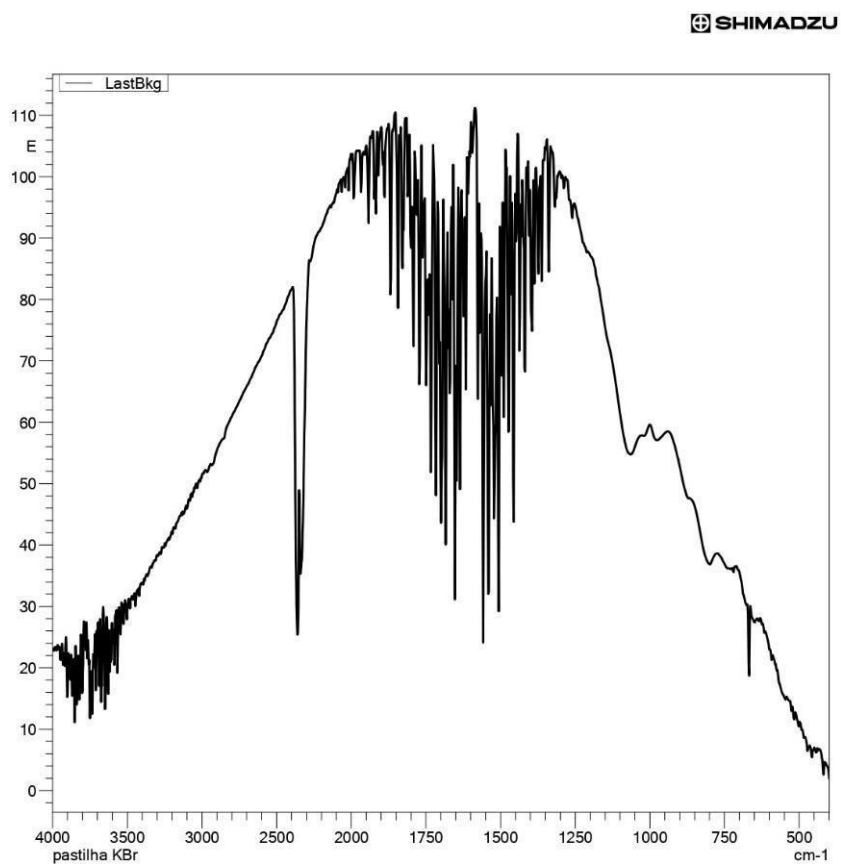
- SARKANEN & LUDWIG (1971)
- JUNG & HIMMELSBACH (1989)
- MORAIS (1992)

H = *P* - hidroxifenila
G = Guaiacila
S = siringila

Fonte: SALIBA et al., 2001.

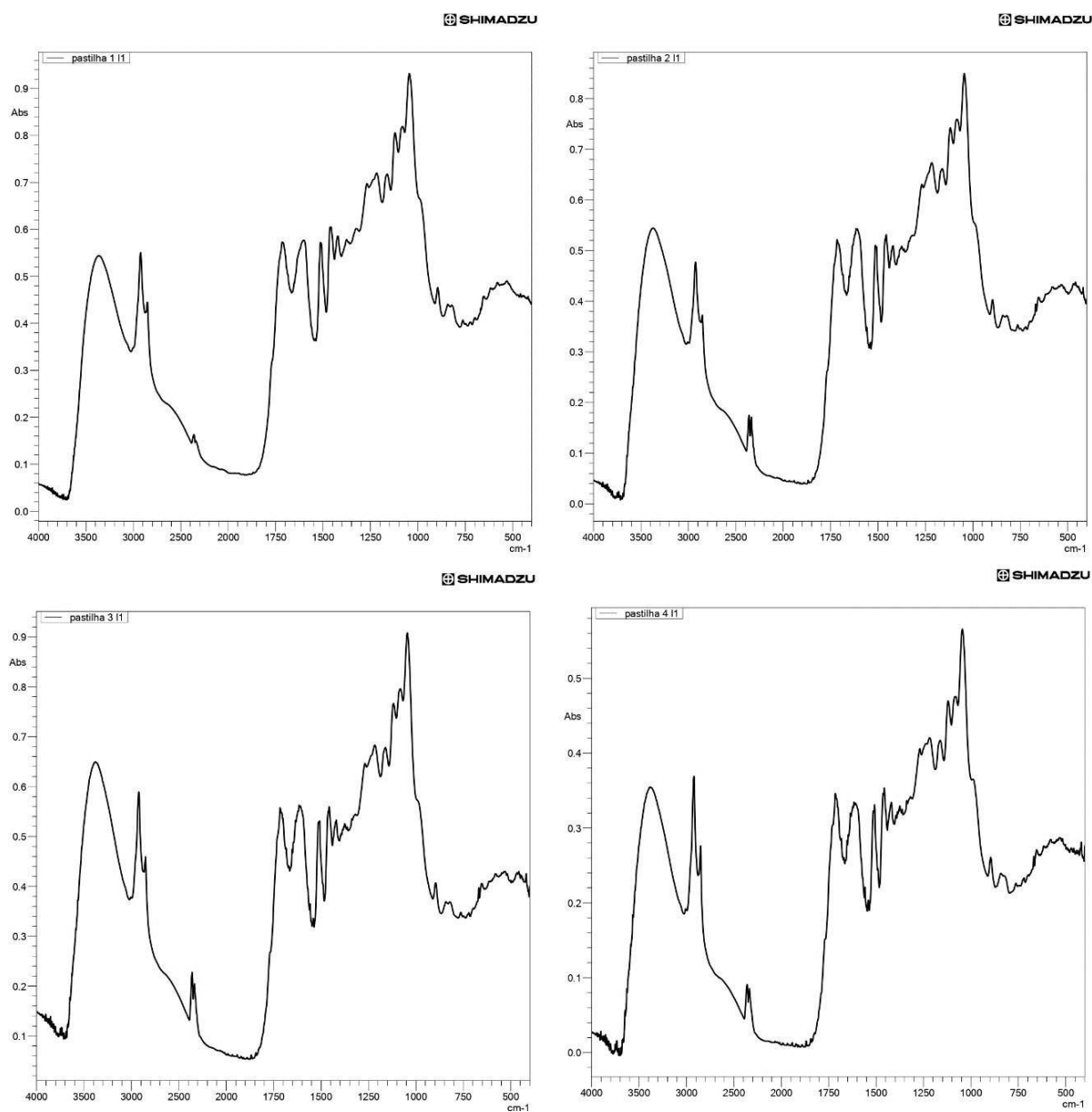
Abaixo são apresentados os espectros das pastilhas que foram preparadas:

Gráfico 2- Espectrometria no infravermelho da pastilha de Brometo de Potássio (*KBr*).



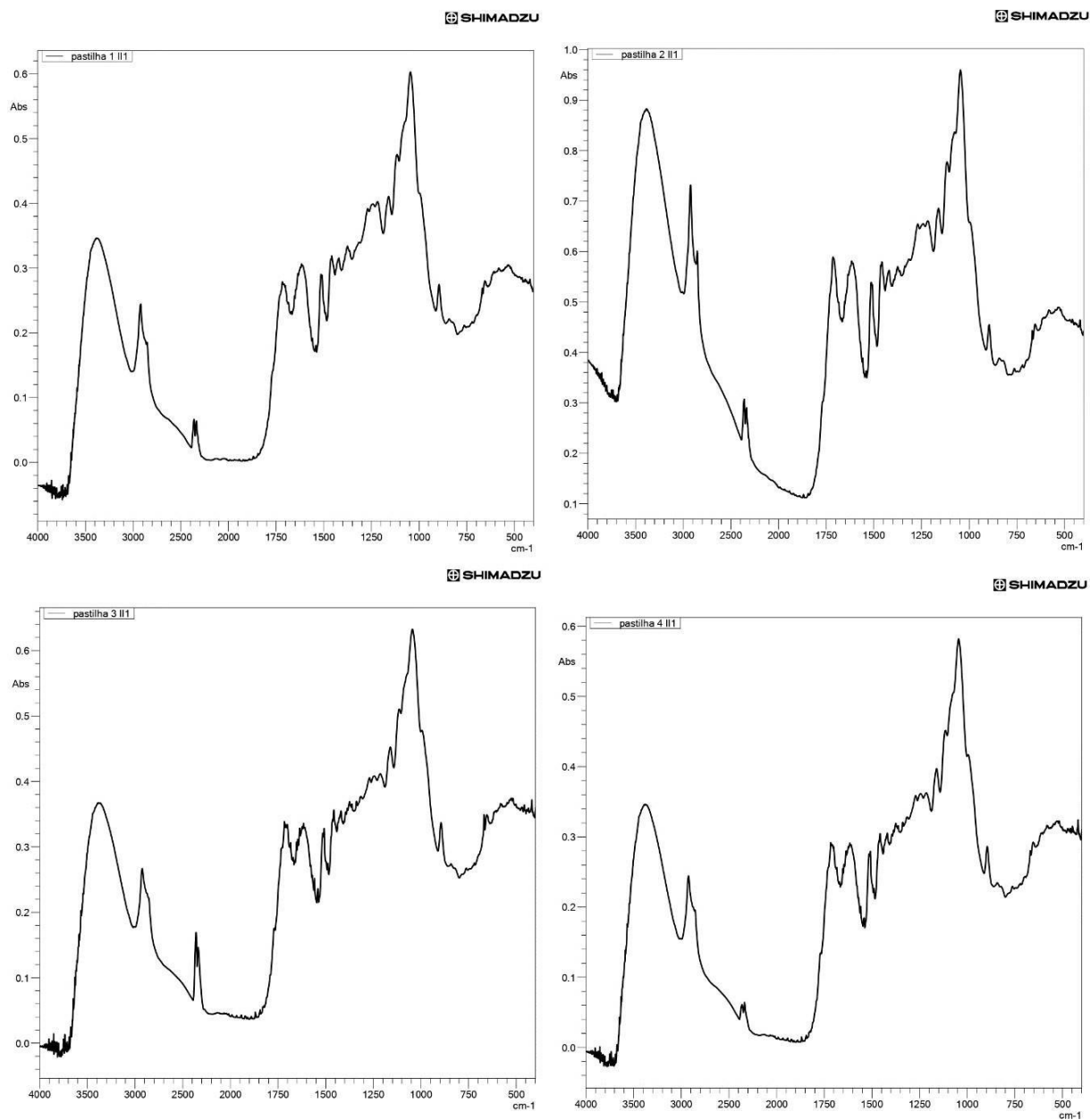
Fonte: Autora

Gráfico 3- Espectros no infravermelho das quatro amostras do primeiro ensaio.



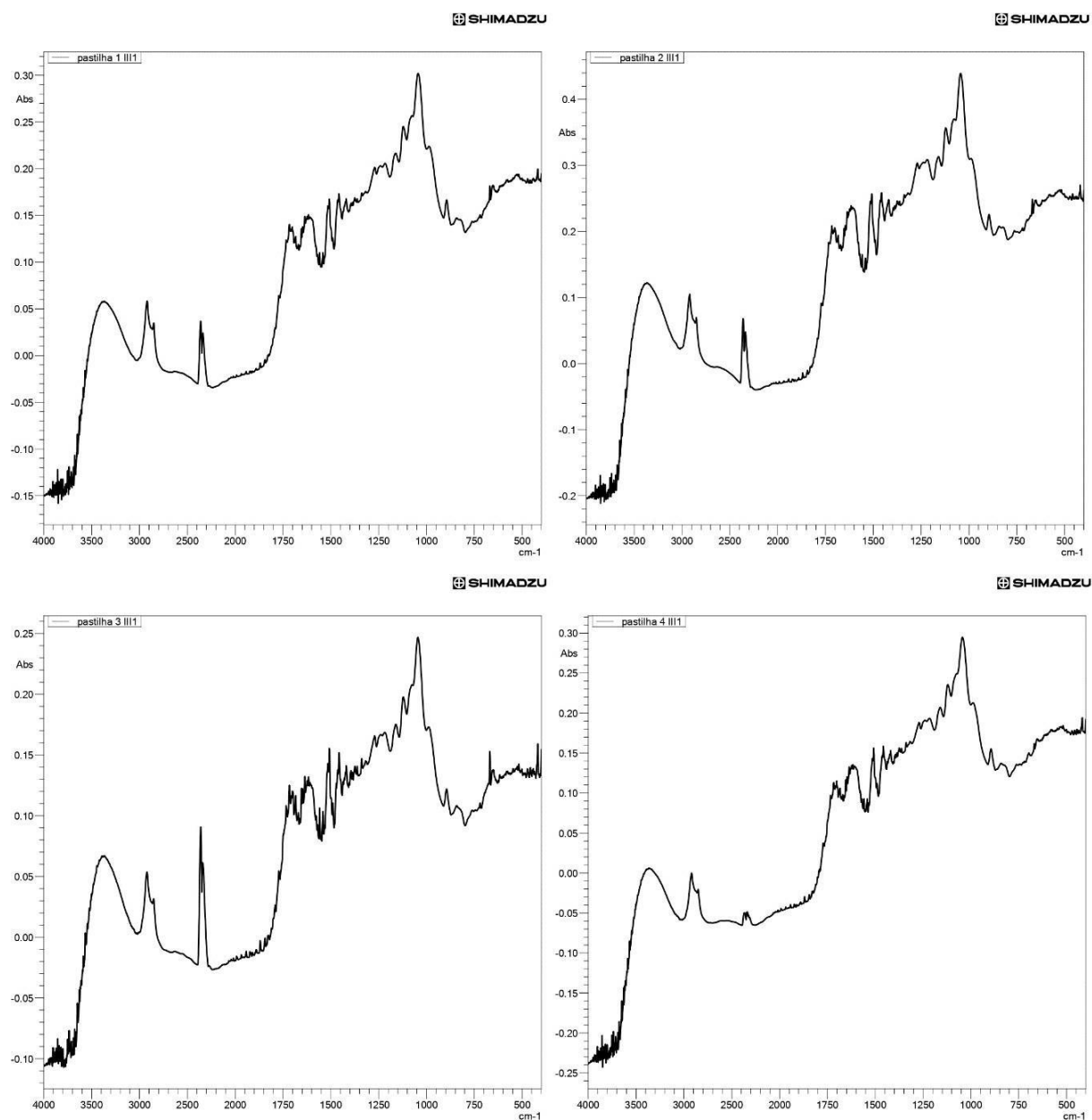
Fonte: Autora

Gráfico 4- Espectros no infravermelho das quatro amostras do segundo ensaio.



Fonte: Autora

Gráfico 5- Espectros no infravermelho das quatro amostras do terceiro ensaio.



Fonte: Autora

A comparação das amostras na espectroscopia no infravermelho trouxe os gráficos acima como resultados, sendo assim é possível observar que as amostras do mesmo ensaio não apresentam diferenças significativas de absorbância, as poucas diferenças se deve ao manuseio das pastilhas antes de colocar no equipamento. Porém, ao comparar os gráficos entre os três ensaios observa-se grandes diferenças nos espetros.

5.2 Software ARAquá

A seguir são apresentadas as doses com as proporções adicionais (50% e 70%) e são analisadas as doses que estariam no limite de potabilidade, conforme o cenário escolhido.

Tabela 9- Proporção adicional de 50% nas doses identificadas.

Agrotóxico	Dose (g i.a/ha)	50% abaixo	50% acima
2,4 D-Amina	500	250	750 *
Ametrina	5.000	2500	7.500 *
Atrazina	70	35	105 *
Bentazone	4.000	2000	6.000 *
Diuron	12.000	6000	18.000 *
Glifosato	3.100.000	1550000	4.650.000 *
Malation	1.800.000	900000	2.700.000 *
Trifluralina	20.000	10000	30.000 *

(*) não atende o padrão de potabilidade

Fonte: Autora

Tabela 10- Proporção adicional de 70% nas doses identificadas.

Agrotóxico	Dose (g i.a/ha)	70% abaixo	70% acima
2,4 D-Amina	500	350	850 *
Ametrina	5.000	3.500	8.500 *
Atrazina	70	49	119 *
Bentazone	4.000	2.800	6.800 *
Diuron	12.000	8.400	20.400 *
Glifosato	3.100.000	2.170.000	5.270.000 *
Malation	1.800.000	1.260.000	3.060.000 *
Trifluralina	20.000	14.000	34.000 *

(*) não atende o padrão de potabilidade

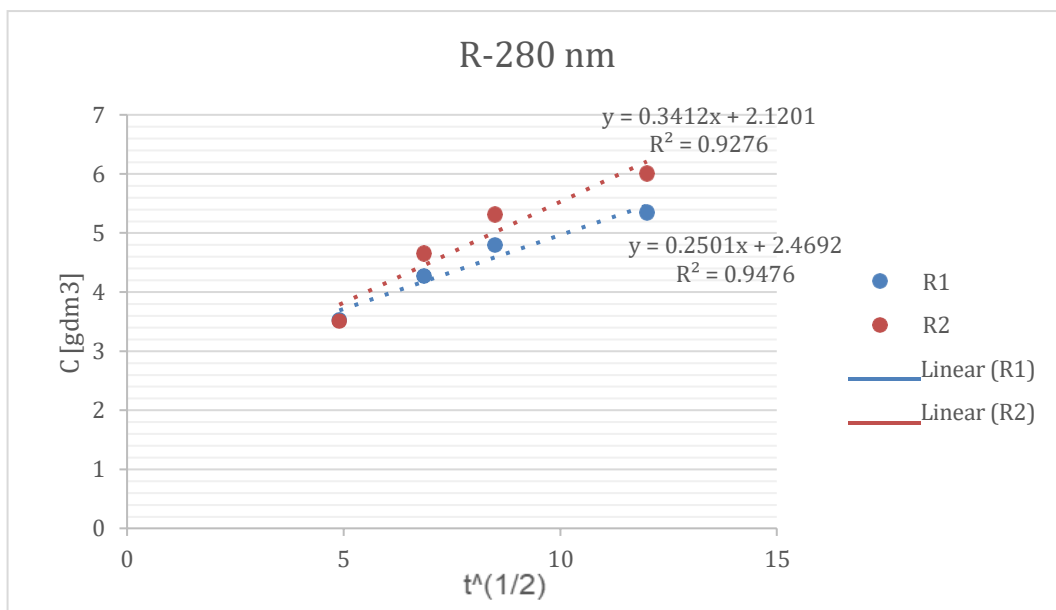
Fonte: Autora

Com esses dados, é possível determinar os intervalos de doses dos oito agrotóxicos que atendem aos padrões de potabilidade para aplicação no município de Rio Claro.

5.3 Formulações de Liberação Controlada

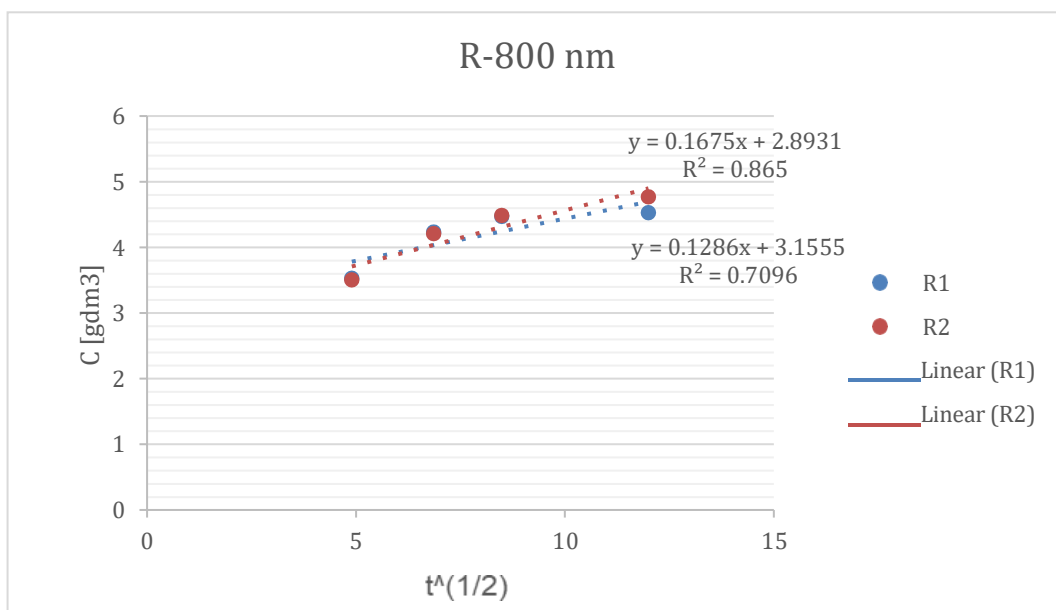
A seguir são apresentados os gráficos que mostram a liberação controlada medidos em relação ao comprimento de 280 nm e 800 nm ao longo do tempo, como exemplo para cada tipo de lignina. Para se obter uma relação linear, o tempo foi representado em escala de raiz quadrada, seguindo a lei de Fick.

Gráfico 6- Concentração de lignina de bagaço (g/dm³) por tempo no espectro UV de 280 nm.



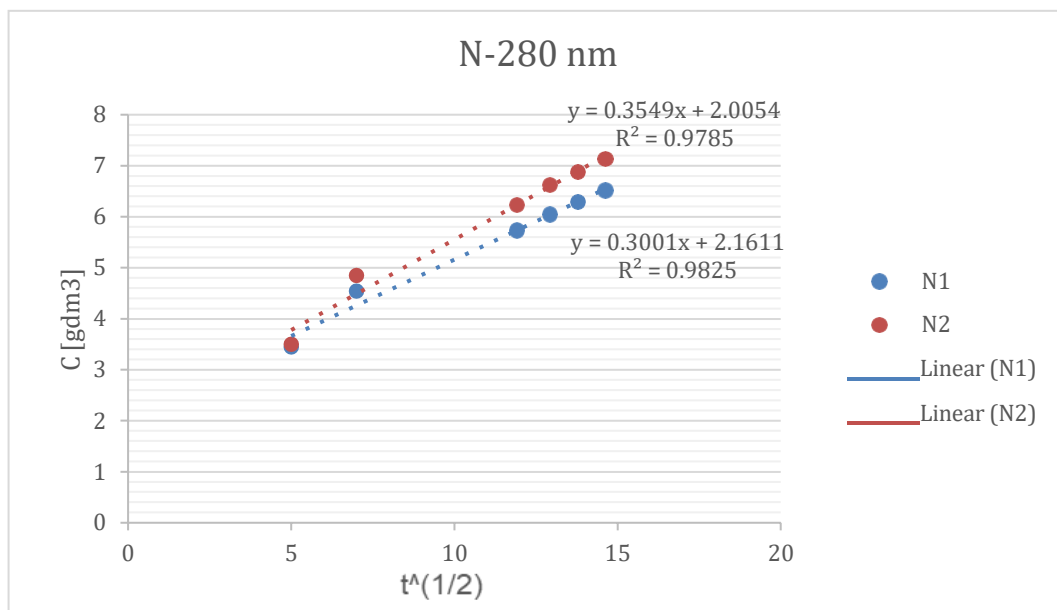
Fonte: Autora.

Gráfico 7- Concentração de lignina de bagaço (g/dm³) por tempo no espectro UV de 800 nm.



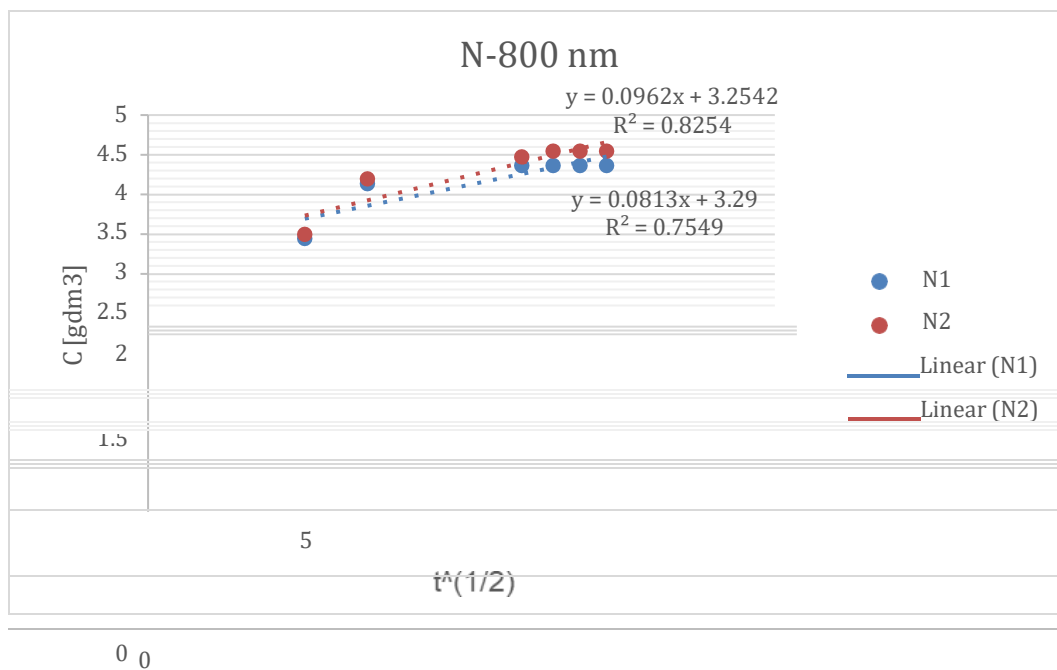
Fonte: Autora.

Gráfico 8- Concentração de lignina kraft de eucalipto (g/dm³) por tempo no espectro UV de 280 nm.



Fonte: Autora.

Gráfico 9- Concentração de lignina kraft de eucalipto (g/dm³) por tempo no espectro UV de 800 nm.



Fonte: Autora.

Portanto é notório que quanto maior a concentração de lignina da amostra, melhor será a liberação controlada por tempo. Além disso, com diferentes velocidades de liberação determinadas pelas inclinações das curvas, pode-se modular a liberação dependendo do desejável para distintos ingredientes ativos (mais lenta ou mais rápida).

6. CONCLUSÕES

Ao comparar a perda de massa das amostras para cada etapa (hidrólise ácida, extração alcalina e filtração) do mesmo ensaio (E1, E2 e E3), é possível verificar que não há diferença relativamente significativa entre elas. A maior discrepância registrada foi de 0,24 g na etapa de hidrólise ácida do segundo ensaio entre as amostras 3 e 4.

Ao examinar os gráficos das amostras do mesmo ensaio, observa-se uma uniformidade de absorbância nos espectros. No entanto, ao analisar os espectros de ensaios distintos, é possível verificar a variação na absorbância entre eles, indicando a presença e concentrações de substâncias orgânicas diversas, como o carbono e nitrogênio, nas amostras de lignina.

Portanto, o tempo de permanência no banho de óleo da etapa da hidrólise ácida não altera a qualidade da extração da lignina, mas sim a temperatura que foi variada nos ensaios nesta mesma etapa.

A adição de 50% acima das doses identificadas revela que os valores ultrapassam o limite de potabilidade, enquanto a proporção inferior mantém os valores padrão. Essa mesma lógica se aplica à proporção de 70%. Assim, é possível identificar os intervalos de doses de agrotóxico aplicadas no município Rio Claro.

Por fim, o presente trabalho propõe-se a ser um ponto de partida para pesquisas subsequentes que busquem investigar e avaliar outros tipos de lignina como aditivo de agroquímicos, utilizando o software ARAquá para simular e comparar dados.

7. Referências Bibliográficas

ABRAFRUTAS - Associação Brasileira de Produtores e Exportadores de Frutas e Derivados. **Banana é uma fruta de sucesso.** Disponível em : <https://abrafrutas.org/2020/05/banana-e-uma-fruta-de-sucesso/>. Acesso em: 13 de dezembro de 2020.

ANVISA -Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos:** Reclassificação ocorre em razão do novo marco regulatório do setor, que ampliou de quatro para cinco as categorias da classificação toxicológica desses produtos, além da inclusão do item “não classificado”, para produtos de baixíssimo potencial de dano.. [S. l.], 1 jul. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos#:~:text=Categoria%201%20%E2%80%93%20Produto%20Extremamente%20%C3%B3xico,T%C3%B3xico%20%E2%80%93%20faixa%20azul%3A%20599>. Acesso em: 5 jul. 2023.

AZEVEDO, E. **Alimentos orgânicos: ampliando os conceitos de saúde humana, ambiental e social.** São Paulo: SENAC, 2012.

FIOCRUZ, Ágora. **ISENÇÕES E REDUÇÕES FISCAIS NA COMERCIALIZAÇÃO, INDUSTRIALIZAÇÃO E USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL.** 2019. Disponível em : <https://agora.fiocruz.br/2019/09/12/isencoes-e-reducoes-fiscais-na-comercializacao-industrializacao-e-uso-de-agrotoxicos-no-brasil/>. Acesso em: 20 de outubro de 2023.

BAPTISTELLA, C. S, et al. **A Bananicultura no Estado de São Paulo: 2014 a 2018.** Instituto de Economia Agrícola, 25 de outubro de 2019. Disponível em: <http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=14716#:~:text=No%20Brasil%20o%20consumo%20%C3%A9,representada%20pela%20fruta%20processada7>.

BRASIL. **Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989.** Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos,

seus componentes e afins, e dá outras providências. [S. l.], 11 jul. 1989. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm.

CAMARGO, O.A. **Uma visão política sobre contaminação de solos com metais pesados**. 2007. Artigo em Hypertexto. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2007_3/contaminacao/index.htm.

CARVALHO, L. B. **Herbicidas**. 1. ed. Lages: Autor, 2013. 62p. Disponível em: https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro_herbicidas.pdf.

CARVALHO, D. F. C e SILVA, L. D. B. **Hidrologia**. Cap. 7. Agosto de 2006. Disponível em: <http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/HIDRO-Cap7-ES.pdf>.

CAVALCANTE, Luiz Aparecido Ferreira. **Nanocarreadores magnéticos para liberação controlada de herbicida: preparo, caracterização e avaliação ecotoxicológica em macrófitas**. Ilha Solteira: [s.n.], 2021 67 f. : il. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia Agrônômica, 2021. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/214880/cavalcante_laf_me_ilha_int.pdf?sequence=8&isAllowed=y

COSTA, C.N.; Meurer, E.J.; Bissani, C.A.; Selbach, P.A. **Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente**. In: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo. 2 ed. Porto Alegre, 2004. 290p.

CNN -Brasil. **PIB do setor agropecuário do Brasil deve crescer 10,9% em 2023, diz instituto**. 22 set. 2022. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/business/pib-do-setor-agropecuaria-do-brasil-deve-crescer-109-em-2023-diz-instituto/>. Acesso em: 12 dez. 2022.

CROPLIFE Brasil. **Herbicidas: seu uso favorece o desenvolvimento das plantas cultivadas**. Disponível em: <https://croplifebrasil.org/conceitos/herbicidas-seu-uso-favorece-o-desenvolvimento-das-plantas-cultivadas/#:~:text=Nas%20pr%C3%A1ticas%20modernas%20de%20agricultura,qu%C3%AAdmicos%20comerciais%20aplicados%20no%20mundo>. Acesso em: 9 dez. 2022.

RIO CLARO, Prefeitura Municipal de. **DIAGNÓSTICO AMBIENTAL E DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS DE IMPLEMENTAÇÕES DE PROJETOS DE RECUPERAÇÃO DA QUALIDADE DOS CORPOS D'ÁGUA**. Rio Claro, 2014.

Disponível em: <https://www2.rioclaro.sp.gov.br/pd/arquivos/VolumeIIISolo.pdf>. Acesso em: 13 set. 2023.

EMBRAPA. **Trajatória da agricultura brasileira**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira>. Acesso em: 12 dez. 2022.

GARGULAK, J.D.; LEBE, S.E. **Commercial use of lignin-based materials**. In: GLASSER, W.G.; NORTHEY, R.A.; SCHULTZ, T.P. Lignin: historical, biological, and materials prespectives. ACS Symposium Series 742. Washington: American Chemical Society, 2000, pp.305-320.

GOTTEMS, Leonardo *et al.* **TOP 10 DE AGROQUÍMICOS MAIS VENDIDOS NO BRASIL**. [S. l.], 2022. Disponível em: https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/top-10-de-agroquimicos-mais-vendidos-no-brasil/. Acesso em: 14 dez. 2022

JUNIOR, Silvio Vaz et al. **Estudo da Aplicação de Lignina Kraft em Formulação de Liberação Controlada para Manejo Integrado de Pragas**. Brasília, DF: [s. n.], dezembro 2018. ISBN 2177-0395. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1100927/1/BPD17CNPAE.pdf>. Acesso em: 9 dez. 2022.

LINO, A. G. **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar**. Departamento de Química Programa de Pós Graduação em Agroquímica. Viçosa, MG, 2015. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/8522/1/texto%20completo.pdf>

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. **Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática**. Saúde Debate , Rio de Janeiro, v. 42, n. 117, p. 518-534, 28 abr. 2022. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/sdeb/a/bGBYZvVVKMrV4yzqfwwKtP/>. Acesso em: 12 dez. 2022.

MORAES, D.A.C. **Simulação sequencial na interpolação dos dados de entrada ou saída do modelo de lixiviação do software ARAQUÁ**. Tese (Doutorado em Agronomia (Irrigação e Drenagem) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP – Campus de Botucatu, [S. l.], 2015.

MORAES, R.F. **AGROTÓXICOS NO BRASIL: PADRÕES DE USO, POLÍTICA DA REGULAÇÃO E PREVENÇÃO DA CAPTURA REGULATÓRIA**. Texto para Discussão, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – Ipea, setembro 2019. Disponível em: https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf. Acesso em: 7 set. 2023.

N.I.N.J.A, Mídia. **Agrotóxicos são identificados em água de São Paulo, Fortaleza e Campinas**: Das 54 cidades afetadas pelas descobertas do relatório, 46 delas têm a distribuição de água operada pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp). [S. l.], 20 out. 2023. Disponível em: <https://midianinja.org/news/agrotoxicos-sao-detectados-em-agua-de-sao-paulo-fortaleza-e-campinas/>. Acesso em: 22 out. 2023.

PEREIRA, N. R. L; ANJOS, F.E; MAGNAGO, R.F. Resíduos Lignocelulósicos da Bananicultura: Uma Revisão Sobre os Processos Químicos de Extração da Celulose. CNPq e CAPES: Agências de Fomento Fundamentais para o Desenvolvimento do Brasil, Revista Virtual da Química, v. 11, n. 4, p. 1165-1179, 6 ago. 2019. DOI <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v11n4a08.pdf>.

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G.; JESSUP, R. E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. **Soil and Crop Science Society of Florida**, Belle Glade, v. 44, p. 1-8, 1985.

ROMAN, Erivelton Scherer *et al.* **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. 21. ed. [S. l.: s. n.], 2022. 152 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355291/12492345/Como+funcionam+os+herbicidas/954b0416-031d-4764-a703-14d9b28b178e?version=1.0>. Acesso em: 9 dez. 2022.

RAMALHO, J.F.G.P.; SOBRINHO, N.M.B.do.A.; VELLOSO, A.C.X. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.7, p.1289-1303, 2000.

SALIBA, E.O.S *et al.* **Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química**. Produção Animal, Ciência Rural, v. 31, n. 5, p. 917-928, 13 dez. 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/ksvwL846ZN3KPdSQfVYTrvr/?lang=pt>.

SECRETARIA DA SAÚDE - PARANÁ GOVERNO DO ESTADO. **Intoxicação aguda por Agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.saude.pr.gov.br/Pagina/Intoxicacao-Aguda-por-Agrotoxicos>. Acesso em: 13 dez. 2022.

SCHAFER, Larissa. **Mercado de defensivos agrícolas cresceu 44,1% nos últimos dez anos**: O mercado de insumos biológicos está estimado em US\$18,5 bilhões até 2026, podendo crescer 74% em quatro anos. [S. l.], 10 maio 2022. Disponível em: <https://destaquerural.com.br/2022/05/10/mercado-de-defensivos-agricolas-cresceu-441-nos-ultimos-dez-anos/>. Acesso em: 12 dez. 2022.

SPADOTTO, C.A *et al.* ARAquá: Software para Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxico. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 7**, Embrapa Monitoramento por Satélite, d.1, janeiro 2010. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/662332/1/boletim6ATUAL.pdf>. Acesso em: 18 maio 2023.

SPADOTTO, C.A; GOMES, M.A.F. **Agrotóxicos no Brasil**. Agricultura e meio Ambiente. Embrapa, 22 dez. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agricultura-e-meio-ambiente/qualidade/dinamica/agrotoxicos-no-brasil>. Acesso em: 22 out. 2023.

SPADOTTO, C.A; MINGOTI, R. Base técnico-científica do ARAquá 2014 software para avaliação de risco ambiental de agrotóxico. **Circular Técnica,02**, Embrapa, dezembro 2014.

STEFFEN, G.P.K; STEFFEN, R. B; ANTONIOLLI, Z.I. **CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA PELO USO DE AGROTÓXICOS. TECNO-LÓGICA**: Revista do depto. de Química e Física, do depto. de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias e do Metrado em Tecnologia Ambiental, Santa Cruz do Sul, v. 15, ed. 1, p. 15-21, jan/jun 2011. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/view/2016>. Acesso em: 23 ago. 2023.

TELES, Mariana *et al.* **OBTENÇÃO DE HIDROGÉIS A PARTIR DA BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA APLICAÇÃO COMO AGENTE DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO HERBICIDA ATRAZINA.** 2022. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Instituto Federal Goiano, Rio Verde, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ifgoiano.edu.br/bitstream/prefix/2634/3/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20Mariana%20Jeniffer%20Macedo%20Teles%20completa.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2022.

TOOGE, R. **LISTA: quais são e para que servem os ingredientes dos agrotóxicos mais vendidos:** G1 mostra os princípios ativos campeões de venda no Brasil, nos Estados Unidos e na União Europeia. Todos são voltados às grandes culturas, como soja, milho e trigo.. G1, 7 out. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/07/quais-sao-e-para-que-servem-os-principais-ingredientes-dos-agrotoxicos-mais-vendidos.ghtml>. Acesso em: 10 ago. 2023.

TROIANO, J.A. **A subjetividade do novo agente produtivo-consumidor na produção orgânica: o caso do Instituto Annona de Agricultura Sustentável.** REDD – Revista Espaço de Diálogo e Desconexão, Araraquara, [s. l.], v. 8, ed. 1 e 2, 2014.

VELASCO, L.O.M. de; CAPANEMA, L.X.L. **O setor de agroquímicos.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.24 , p. [69]-96, set. 2006.

VISHTAL , A. e A. KRASLAWSKI. **Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins.** Bioresources, 2011, Vol.6(3), pp.3547-3568

WELLE, Deutsche. **Intoxicação por agrotóxicos mata um brasileiro a cada dois dias, diz relatório.**[S. l.],28 de abr. 2022. Disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2022/04/28/intoxicacao-por-agrotoxicos-mata-um-brasileiro-a-cada-dois-dias-diz-relatorio#:~:text=A%20cada%20dois%20dias%2C%20uma,Friends%20of%20the%20Earth%20Europe>. Acesso em: 13 dez. 2022.

ZONTA, J.H *et al.* Práticas de Conservação de Solo e Água. **Circular Técnica,133**, Embrapa, setembro 2012.