

Brasília, DF / Junho, 2024

Análise química de agroquímicos: técnicas analíticas avançadas e suas aplicações

Silvio Vaz Júnior⁽¹⁾⁽¹⁾ Químico, doutor em Química Analítica, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF

Introdução

Os agroquímicos, juntamente com os produtos farmacêuticos, são uma das famílias mais representativas de moléculas biologicamente ativas. Eles são obtidos por meio de processamento industrial e abrangem uma enorme diversidade de compostos – principalmente compostos orgânicos – utilizados para o controle de pragas na agricultura moderna, sendo um dos pilares da química agrícola. Apesar das diferenças relacionadas à aplicação dos produtos finais, as rotas sintéticas dos dois tipos de produtos são muito semelhantes em termos de engenharia de processos, segurança e prevenção de poluição, como podemos observar em livros de referência como o *Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemicals* (Ali et al., 2005). Além disso, ambos os setores fazem parte da indústria de química fina.

Panorama do uso de agroquímicos

Pode-se observar, na Tabela 1, uma variedade de classes de agroquímicos compreendendo herbicidas, fungicidas, inseticidas, nematicidas e reguladores de crescimento de plantas. Essas classes e esses números de moléculas ativas (ou ingredientes

ativos, IA), utilizados em um determinado país, dependerão das condições climáticas (por exemplo: clima tropical ou temperado), do tipo de cultura (por exemplo: milho, soja, frutas, etc.) e da incidência de pragas (por exemplo: insetos, doenças, etc.).

A Tabela 1 descreve exemplos de agroquímicos comumente utilizados pela agricultura moderna.

Além das classes de agroquímicos listadas na Tabela 1, podem ser acrescentados os semioquímicos como alternativa para monitoramento e controle de insetos-pragas a fim de reduzir a aplicação de IAs. Esses semioquímicos são compostos envolvidos na comunicação química, como feromônios, que medeiam a comunicação entre organismos da mesma espécie e aleloquímicos, compostos químicos usados para comunicação entre organismos de espécies diferentes (Kost, 2008). Por exemplo, a molécula de limoneno, um semioquímico produzido por plantas e insetos, pode ser utilizada para o manejo integrado de pragas por meio de sua liberação controlada (Júnior et al., 2022). Além disso, podem-se considerar os biocidas, substâncias de origem biológica utilizadas na proteção de plantas agindo negativamente sobre plantas daninhas ou invasoras, e sob insetos herbívoros e microrganismos indesejados (Michalak; Chojnacka, 2014).

Tabela 1. Agroquímicos comumente usados para controles de pragas agrícolas.

Nome comercial	Ingrediente ativo	Classe de aplicação	Produtor
Round-up	Glifosato	Herbicida	Bayer
Enlist, Colex-D	2,4-D*	Herbicida	Corteva
Harness Plus	Acetoclor	Herbicida	Monsanto
Cantus	Boscalide	Fungicida	Basf
Constant	Tebuconazol	Fungicida	Bayer
Artea	Propiconazol	Fungicida	Syngenta
Decis 25 EC	Deltametrin	Inseticida	Bayer
Curbix	Etiprol	Inseticida	Bayer
NemaStrike	Tioxazafeno	Nematicida	Bayer
Ethrel PA	Etefon	Regulador de crescimento	Bayer

*2,4-D = ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Fonte: adaptado do Codex Alimentarius (FAO, 2023a) e informação pública sobre o mercado.

Quando e por que utilizar a análise química

De um modo geral, utiliza-se a análise química para o controle de qualidade das matérias-primas, dos processos, dos produtos e dos resíduos (Vaz Júnior, 2019).

A matéria-prima (por exemplo, partes de vegetais, material orgânico ou inorgânico, produto natural, etc.) deve passar por análise e caracterização química completas, que visa determinar sua constituição química, além de algumas propriedades físico-químicas que sejam de interesse. Em seguida, ocorre a separação da molécula precursora de interesse para a síntese do agroquímico – exceto, na maioria dos casos, para semioquímicos e biocidas –, e, caso ela não possua pureza adequada, é realizada uma etapa de purificação. Em alguns casos, quando a matéria-prima apresenta a pureza adequada, ela pode ser encaminhada diretamente para a etapa de síntese. Com a obtenção da molécula precursora, dá-se a etapa de síntese orgânica, na qual a busca pelos melhores catalisadores pode envolver uma triagem da atividade catalítica (seletividade e conversão) de catalisadores inorgânicos heterogêneos e homogêneos, catalisadores organometálicos e enzimas. Vale comentar o desenvolvimento e a utilização de catalisadores para esses

tipos de processos orgânicos, dada a sua importância para melhorar o rendimento e a seletividade, considerando enantiosseletividade, regioseletividade e estereosseletividade.

Após a síntese do produto-alvo – ou o IA – tem-se, se necessário, uma nova etapa de separação e purificação, com a identificação quanto à sua estrutura química e pureza por meio de técnicas analíticas avançadas, como ressonância magnética nuclear para os núcleos de ^{13}C ou ^1H , espectrometria de massas e espectroscopias de absorção nas regiões do infravermelho e do ultravioleta-visível.

Finalmente, após a obtenção do IA, este poderá ser utilizado para preparar a formulação para uso final, ou produto técnico, por meio da adição de aditivos químicos, considerando o monitoramento e o controle de qualidade por meio de diversas técnicas analíticas, como cromatografia em fase líquida e espectroscopia Raman de absorção.

Todo produto técnico deve passar por uma etapa de registro no Ministério da Agricultura e Pecuária (2012) para o seu correto uso agrícola, o que demandará a apresentação de dados analíticos gerados por meio de técnicas cromatográficas, espectroscópicas e espectrométricas para a determinação da pureza e da presença/ausência de impurezas.

Matrizes analíticas a serem consideradas para a análise química

Para os agroquímicos, o produto final, ou formulação ou produto técnico, é composto pelo IA (geralmente considerado o analito) e quantidades variáveis de aditivos para promover o melhor desempenho dessa formulação – a soma deles constitui a matriz analítica. Esses aditivos podem se transformar em analitos, se for preciso realizar, por exemplo, análises químicas para determinação de impurezas. Tal análise é fundamental para fins de registro (Ministério da Agricultura e Pecuária, 2012).

A Tabela 2 descreve aditivos comuns usados em formulações agroquímicas.

Tabela 2. Aditivos comuns para formulações agroquímicas.

Categoria de aditivo	Exemplo
Adjuvantes	Etoxilatos de aminas, éster de poligliceróis.
Concentrado emulsionável	Mistura de um ou mais emulsificantes aniônicos com um ou mais emulsificantes não iônicos (por exemplo, etoxilados ou alcoxilados).
Emulsão em água	Ácidos graxos derivados da dime-tilamida.
Dispersão de óleo	Óleos minerais, óleos vegetais ou ésteres de óleos vegetais.
Concentrado de suspensão	Agentes umectantes não iônicos.
Líquidos solúveis	Etoxilatos de aminas.

Fonte: adaptado de Clariant (2023).

As formulações agroquímicas são, geralmente, produzidas nas formas líquida, sólida ou uma mistura de ambos os estados físicos no mesmo produto final (por exemplo, dispersões líquidas) (Vaz Júnior, 2023). Exemplos dessas formulações são:

- Pós molháveis.
- Cápsulas.
- Emulsões.

Em algumas situações, independentemente do estado físico da amostra, existe a exigência de derivatização após a etapa de extração do analito da matriz analítica.

Assim, as considerações aqui expostas dão a ideia da complexidade das matrizes agroquímicas que requerem métodos de preparação adequados para separar o analito delas para executar o processo analítico.

Em razão do elevado potencial que os agroquímicos têm para causar impactos negativos ao meio ambiente e à saúde pública, faz-se de grande necessidade a análise química para o controle da presença de resíduos nas formulações aplicadas em campo e em casas de vegetação (Vaz Júnior, 2021), sendo essa demanda orientada pela Organização Mundial da Saúde e pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2023).

Preparação da amostra

O correto preparo da amostra é o primeiro passo para disponibilizar o analito à técnica analítica e a seu método analítico de aplicação.

A extração é uma etapa de destaque no processamento analítico, especialmente no preparo de amostras, e o uso da extração por solvente é o mais recorrente na análise de moléculas orgânicas, como IAs, em diversas matrizes. A extração por solvente pode ser definida como o processo de transferência de uma substância de qualquer matriz (por exemplo, água ou solo) para uma fase líquida apropriada (por exemplo, uma fase móvel para cromatografia em fase líquida) (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2023). Se a substância estiver inicialmente presente como soluto em uma fase líquida imiscível, o processo é sinônimo de extração líquido-líquido. Caso o material extraível estiver presente num sólido (tal como um grânulo), o termo lixiviação pode ser mais apropriado. O material extraível também pode ser um líquido aprisionado ou adsorvido em uma fase sólida.

Porém existem outras técnicas de extração a serem utilizadas para análises químicas de agroquímicos, cuja escolha depende das propriedades físico-químicas do analito e da matriz, do número de amostras, do tempo e dos custos. Por exemplo, para a melhor escolha, pode-se considerar que a recuperação do método de extração deve estar na faixa de 70% a 120%, comprovada pelo estudo de precisão para valores acima de 100%, que deverão se repetir para todas as amostras (Vaz Júnior, 2021; Thier; Zeumer, 1987).

Após a etapa de extração, pode-se concentrar o analito presente no meio de extração para promover uma melhor resposta analítica. Segundo Mitra

(2003), tal etapa de concentração pode ser realizada por meio de:

- Fluxo de gás nitrogênio, para analito não volátil e pequeno volume a ser reduzido.
- Evaporador rotativo a vácuo, para redução de grandes volumes.
- Concentrador Kuderna-Danish usando condensador refrigerado a ar, para que volumes menores sejam reduzidos para menos de 1 mL.

Após a concentração extrativa, é desejável uma etapa de limpeza (ou clean up) para remover as espécies interferentes antes da separação cromatográfica, técnica mais comumente utilizada na análise quantitativa de impurezas. Essas espécies interferentes são muito comuns em composições de matrizes heterogêneas, como as formulações agroquímicas (ou produtos técnicos). Para superar essas dificuldades, podem ser usados:

- Cromatografia de permeação em gel, para eliminação de lipídios, proteínas, polímeros, copolímeros, resinas naturais, componentes celulares, vírus, esteroides e compostos dispersos de alto peso molecular da amostra. Esse método é apropriado para analitos polares e não polares.
- Cartuchos de extração em fase sólida, para esteroides, ésteres, cetonas, glicerídeos, alcaloides e carboidratos. Cátions, ânions, metais e compostos inorgânicos são espécies interferentes também candidatas a essa técnica.

Em relação ao preparo de amostras para compostos inorgânicos, pode-se destacar a digestão ácida e a digestão por micro-ondas para técnicas espectrométricas.

Técnicas analíticas disponíveis para aplicação

Esta seção está estruturada de forma a descrever aspectos relevantes das técnicas analíticas para:

- Controle de qualidade de matérias-primas e produtos finais.
- Investigação de resíduos de subprodutos e impurezas gerais.

Isso significa que testes físico-químicos comuns (por exemplo, valor do pH de uma solução aquosa, ponto/faixa de fusão, índice de refração, teor de

água por titulação, viscosidade, material particulado) e testes biológicos (por exemplo, contagem total de microrganismos aeróbios, contagem total de leveduras e bolores e ausência de bactérias específicas) para controle de qualidade não serão considerados porque geralmente não exigem técnicas ou abordagens analíticas avançadas, as quais são objeto desta Circular Técnica. Para essas análises químicas e biológicas mais comuns, existem diretrizes gratuitas que podem ser consultadas, como as diretrizes de teste da Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OCDE) para produtos químicos (Organisation for Economic Co-operation and Development, 2023).

Em relação às técnicas analíticas avançadas, são exemplos delas:

- Para informações quantitativas: técnicas cromatográficas (fases gasosa e líquida) com vários detectores acoplados (ou hifenizados), espectrometria de emissão atômica, espectrometria de emissão atômica ou ótica, espectrometria de absorção atômica e espectrofotometria de absorção da região do ultravioleta-visível.
- Para informações qualitativas: espectroscopia de absorção da região do infravermelho, ressonância magnética nuclear nos estados sólido e líquido (por exemplo, para os núcleos ^{13}C e ^1H), espectrometria de massas (também utilizada como detector para técnicas cromatográficas), espectroscopia Raman, técnicas térmicas (por exemplo, análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial), distribuição de tamanho de partículas e potencial zeta.

Para informações mais detalhadas sobre os fundamentos físicos dessas técnicas, um livro de referência como Ewing's Analytical Instrumentation Handbook (Cazes, 2005) pode ser consultado.

Essas técnicas analíticas aqui introduzidas podem ser utilizadas em uma grande variedade de analitos e matrizes analíticas para análises químicas de agroquímicos, de acordo com a aplicação:

- Para controle de qualidade.
- Para investigação de impurezas.
- Para monitoramento de resíduos.
- Para pesquisa e desenvolvimento com alvos nas três primeiras aplicações acima.

Lembra-se que a necessidade geralmente é determinada pelos requisitos das diretrizes oficiais para os métodos (por exemplo, limite de detecção,

limite de quantificação e limite máximo de resíduo), além de questões relacionadas a custos, infraestrutura e disponibilidade de mão de obra qualificada.

A Tabela 3 descreve exemplos relevantes de técnicas analíticas avançadas para aplicação em agroquímicos.

É altamente recomendável utilizar o conceito de química analítica verde (ACS Green Chemistry Institute, 2023) para a redução de possíveis impactos negativos ao meio ambiente, provenientes dos processos analíticos.

Ferramentas auxiliares

Inteligência artificial

O uso de ferramentas de inteligência artificial como aprendizado de máquina (*machine learning*) pode ampliar o potencial de obtenção de informações a partir de uma aplicação de método analítico.

Segundo McCarthy (2007), a inteligência artificial “é a ciência e engenharia da criação de máquinas inteligentes, especialmente programas de computação inteligentes. Está relacionado à tarefa

semelhante de usar computadores para entender a inteligência humana, mas a IA não precisa se limitar a métodos de observação biológica”.

Para a química analítica, a inteligência artificial é útil para extrair informações de grandes conjuntos de dados, bem como auxiliar na automação de tarefas repetitivas (Baum et al., 2022), que são desafios intrínsecos a serem superados relacionados à instrumentação analítica. Ela também pode ajudar a tomar as tecnologias de análise de processos mais escaláveis e aplicáveis. Por exemplo, as funções principais do aprendizado de máquina em um laboratório automatizado em uma indústria de química fina são a circulação e o direcionamento de dados de síntese e validação, fundindo-os com dados da literatura publicada disponível (Mullin, 2021). Essa abordagem melhora os conjuntos de dados dos processos analíticos que geram enormes quantidades de resultados, como para triagem de alto rendimento e química combinatória para descoberta de medicamentos e pesticidas.

Apesar de sua aplicabilidade em instrumentação analítica e processos analíticos, a inteligência artificial é mais acessível para os fornecedores de instrumentação analítica, a fim de desenvolver

Tabela 3. Aplicações de técnicas analíticas avançadas para análises de agroquímicos. O método analítico para cada uma pode ser acessado na publicação citada.

Técnica analítica	Aplicação	Referência
Cromatografia em fase gasosa com detector de espectrometria de massas.	Multianálise semiquantitativa de pesticidas organoclorados no solo.	Huang et al. (2023).
Cromatografia líquida de alta performance com detector de absorção no ultravioleta.	Determinação da eficiência de encapsulamento de formulações de nanocarreadores à base de celulose carregados com fungicidas hidrofóbicos (captana e piraclostrobina).	Machado et al. (2021).
Ressonância magnética nuclear dos núcleos ¹ H, ¹⁹ F e ³¹ P.	Discriminação quiral para proporção de enantiômeros de fipronil e malation.	Iarocz; Silva (2021).
Calorimetria de varredura diferencial.	Monitoramento em tempo real do processo de cocristalização na indústria agroquímica ou de química fina.	Powell et al. (2016).
Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier.	Estudo de fotodegradação de diversos IAs.	Saravanan et al. (2022).
Espectroscopia Raman.	Análise quantitativa de IAs em formulações comerciais (ou produtos técnicos).	Armenta et al. (2005).
Distribuição de tamanho de partícula.	Determinação do tamanho das partículas em formulações comerciais (ou produtos técnicos).	Wang et al. (2022).
Potential zeta.	Medições de estabilidade do transportador de nanopartículas de quitosana carregado com espinosade e permetrina.	Sharma et al. (2019).

IA = ingrediente ativo.

softwares e sistemas mais avançados para automação e controle laboratorial. Porém, a quimiometria para tratamento de dados pode ser aliada à inteligência artificial, como o aprendizado de máquinas, para diversas técnicas espectroscópicas, por exemplo, para espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear e fluorescência de raios X, de modo a alcançar uma melhor compreensão dos dados gerados (Houhou; Bocklitz, 2021; Joshi, 2023).

Quimiometria

Em algumas aplicações, uma metodologia analítica por si só não é suficiente para fornecer informações qualitativas ou quantitativas da amostra, utilizando apenas dados como a intensidade de absorção ou emissão, e/ou a região de absorção do espectro eletromagnético, chamada de análise univariada. Muitas vezes, a análise está associada a ferramentas quimiométricas para fornecer a melhor informação.

A quimiometria pode ser entendida como uma área do conhecimento da química analítica que utiliza modelos matemáticos, juntamente com a lógica formal, para interpretar e prever dados, extraindo, assim, o máximo de informações relevantes. É amplamente utilizada para tratamento de dados espectroscópicos e cromatográficos. No caso de dados espectroscópicos, cada comprimento de onda é uma variável. Podem ser utilizados espectros ou cromatogramas completos, partes deles ou seleção de variáveis. Como diversas variáveis são tratadas ao mesmo tempo, a análise dos dados é chamada de análise multivariada. Para realizar a análise multivariada, os dados são primeiramente organizados em forma de matriz, denominada matriz X dos dados originais, em que as colunas correspondem às variáveis preditoras (como absorbância) e as linhas correspondem, por exemplo, à concentração de um analito (Martens; Naes, 1989).

Após organizar os dados na matriz, às vezes é necessário fazer um pré-processamento, eliminando informações irrelevantes ou padronizando os dados. O objetivo da análise multivariada pode ser desde uma análise exploratória até a quantificação de um analito (Brereton, 2003). A análise exploratória é realizada com o objetivo de obter informações iniciais de um conjunto de amostras, como a formação de clusters de acordo com determinada propriedade química. A principal ferramenta quimiométrica utilizada na análise exploratória é a PCA (análise de componentes principais, *principal component analysis*). Quando se deseja verificar semelhanças entre amostras de uma determinada classe, as amostras

são classificadas, sendo os métodos mais comuns KNN (*k-nearest neighbor*), LDA (*linear discriminant analysis*), HCA (*hierarchical cluster analysis*) e SIM-CA (*soft independent modeling of class analogy*). Quando se pretende prever a concentração do analito, são construídos modelos de calibração, com padrões de concentração conhecidos e faixa de trabalho que contemplam tal concentração do analito. O método mais utilizado para esse fim é o PLS (mínimos quadrados parciais, *partial least squares*).

Segundo Szymánka et al. (2015), a aplicação da quimiometria para fins quantitativos e qualitativos pode gerar, para resultados qualitativos, identificação de compostos, classificação de compostos e classificação de amostras; e para resultados quantitativos, a respectiva curva de calibração do método.

A quimiometria não se aplica apenas às medições, mas também à etapa de extração. Por ser baseado em análises multiparamétricas, permite avaliar o efeito da variação dos parâmetros operacionais nos valores percentuais de recuperação do método de extração. É possível, por exemplo, verificar, entre vários métodos de extração, o mais adequado para um grupo de analitos, ou o efeito da matriz sobre o grupo de analitos frente a mais de um método de extração.

Tecnologias analíticas de processos

A necessidade de controle de qualidade dos processos químicos e bioquímicos de produção alavancou o uso da química analítica de processos, muitas vezes também conhecida como tecnologias analíticas de processos.

Para a indústria baseada em processos de síntese, privilegia-se a utilização de técnicas e métodos robustos, preferencialmente em tempo real, sendo as análises realizadas diretamente no reator, em vez de análises realizadas em laboratório, o que segue o princípio 11 da química verde (ACS Green Chemistry Institute, 2023), de análises em tempo real. A principal vantagem desse tipo de abordagem analítica em relação à tradicional, em que é realizada amostragem manual seguida de transporte da amostra e posterior análise em laboratório, é que as análises realizadas *in loco* proporcionam maior agilidade na tomada de ações corretivas e consequente ajuste do processo produtivo. Por outro lado, a necessidade de contar com instrumentação analítica robusta e automatizada, como sensores eletroquímicos e sondas espectroscópicas de simples utilização, acaba limitando o número de parâmetros analíticos que podem ser analisados, além de

comprometer o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ).

Porém o contínuo desenvolvimento de novas tecnologias analíticas e de novos materiais certamente aumentará as possibilidades de obtenção de mais resultados, tanto por aceitar maior variação nas condições físicas e químicas do meio quanto por permitir uma melhor identificação de compostos químicos. Nesse último caso, utilizando principalmente detectores ou sondas de absorção ultravioleta-visível, infravermelho médio e próximo e Raman.

Os principais aspectos a serem cuidadosamente considerados no planejamento metodológico de medidas em sistemas dinâmicos foram elencados por Staden (1999), e podem-se destacar:

- Seleção de variáveis de processo.
- Estabelecimento de relação quantitativa entre propriedades controláveis.
- Definição de locais de amostragem ou análise.
- Definição de intervalos e número de medições.
- Determinação da duração das medições.
- Definição de limites de tolerância (inferior e superior) para as variáveis medidas.
- Seleção de instrumentação apropriada.
- Estabelecimento da confiabilidade das medições.

Feitas essas considerações, a abordagem da química analítica de processos torna-se uma ferramenta muito útil para o controle de processos na indústria agroquímica, levando a um impacto muito positivo na qualidade do produto final. Por exemplo, Powell et al. (2016) aplicaram-na, utilizando espectroscopia Raman, para monitorar e controlar processos de cocristalização para a produção de formas estequiométricas de *p*-toluenossulfonamida/óxido de trifenilfosfina.

Conclusões

A análise química aplicada aos agroquímicos, especialmente aos agrotóxicos, é um ramo fascinante da química analítica que envolve uma grande família de técnicas analíticas para diversas matrizes analíticas e métodos analíticos.

Técnicas analíticas, como cromatografias em fase líquida e gasosa, espectroscopias, espectrometrias, entre outras, podem proporcionar um profundo conhecimento químico de matérias-primas, processos e produtos finais, fornecendo constituição

e propriedades físico-químicas para garantir a qualidade e segurança de quem utiliza os agroquímicos e de quem consome os produtos agrícolas, destacando os aspectos sanitários e ambientais. Além disso, a química analítica de processos é uma abordagem útil para monitorar e controlar a produção de agroquímicos na indústria.

Aliados às técnicas analíticas e seus métodos, existem ferramentas, como a inteligência artificial e a quimiometria, para automatizar o laboratório e extrair todo o potencial dos dados analíticos.

Assim, essa classe de moléculas biologicamente ativas pode ser bem monitorada e controlada pela instrumentação analítica, a fim de oferecer a confiabilidade da sua aplicação à sociedade moderna.

Agradecimentos

À Dra. Maria Carolina Blassioli de Moraes, pesquisadora da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, pela revisão do manuscrito e pelas sugestões de melhoria.

Referências

- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **12 principles of green chemistry**. Disponível em: <https://www.acs.org/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>. Acesso em: set. 2023.
- ALI, M. F., EI ALI, B. M.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of industrial chemistry: organic chemicals**. New York: McGraw-Hill, 2005.
- ARMENTA, S.; QUINTÁS, G.; GARRIGUES, S., GUARDIA, M, de la. Mid-infrared and Raman spectroscopy for quality control of pesticide formulations. **TRAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 8, p.772-781, set. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.03.017>
- BRERETON, R. G. **Chemometrics: data analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. DOI: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470863242>
- BAUM, K.; MANTEL, S.; SCHMIDT, E.; SPEITH, T. From responsibility to reasongiving explainable artificial intelligence. **Philosophy & Technology**, v. 35, n. 12, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13347-022-00510-w>
- CAZES, J. (ed). **Ewing's analytical instrumentation handbook**. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 2009.
- CLARIANT. **Agrochemicals for sustainable farming**. Disponível em: <https://www.clariant.com/en/Business-Units/Care-Chemicals/Agrochemicals>. Acesso em: set. 2023.

- FAO. Pest and pesticide management. **FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Residues**. Disponível em: <https://www.fao.org/pest-and-pesticide-management/guidelines-standards/faowho-joint-meeting-on-pesticide-residues-jmpr/en/>. Acesso em: set. 2023.
- FAO. **Codex Alimentarius International Food Standards**. Disponível em: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticides/en/>. Acesso em: set. 2023.
- HOUHOU, R., BOCKLITZ, T. Trends in artificial intelligence, machine learning, and chemometrics applied to chemical data. **Analytical Science Advances**, v. 2, n. 3-4, p. 128-141, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/ansa.202000162>
- HUANG, D.; GAO, L.; ZHU, S.; QIAO, L.; LIU, Y.; AI, Q.; XU, C.; WANG, W.; MEILING, L.; MINGHUI, Z. Target and non-target analysis of organochlorine pesticides and their transformation products in an agrochemical-contaminated area. **Chemosphere**, v. 324, 138314, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138314>
- IAROCZ, L. E. B.; SILVA, M. S. Nuclear magnetic resonance chiral discrimination of fipronil and malathion agrochemicals: a case study. **Chirality**, v. 33, p. 528-534, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/chir.23336>
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of chemical terminology: the gold book**. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/>. Acesso em: set. 2023.
- JOSHI, P. B. Navigating with chemometrics and machine learning in chemistry. **Artificial Intelligence Review**, v. 56, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10462-023-10391-w>
- KOST, C. Chemical communication. In: JORGENSEN, S. E.; FATH, B. D. (ed.) **Encyclopedia of Ecology**. Cambridge: Academic Press, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00036-7>
- MACHADO, T. O.; BECKERS, S. J.; FISCHER, J.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. de; LANDFESTER, K.; WURM, F. R. Cellulose nanocarriers via miniemulsion allow pathogen-specific agrochemical delivery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 601, p. 678-688, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.030>
- MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**. Chichester: John Wiley & Sons, 1989.
- McCARTHY, J. **What is artificial intelligence?** Stanford: Stanford University, 2007. Disponível em: <https://www-formal.stanford.edu/jmc/whatisai.pdf>. Acesso em: set. 2023.
- MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K. Biocides. In: WEXLER, P. (ed.) **Encyclopedia of Toxicology**. 3rd ed. Cambridge: Academic Press, 2014. p. 461-463. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00472-3>
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. Coordenação Geral de Agrotóxicos e Afins. **Manual de procedimentos para registro de agrotóxicos**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/arquivos/manual-de-procedimentos-para-registro-de-agrotoxicos.pdf> Acesso em: set. 2023.
- MITRA, S. (ed.) **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. Hoboken: Wiley, 2003. Disponível: <https://www.wiley.com/en-br/Sample+Preparation+Techniques+in+Analytical+Chemistry-p-9780471328452>. Acesso em: set. 2023.
- MULLIN, R. The lab of the future is now. **Chemical & Engineering News**, v. 99, n. 11, 2021. Disponível em: <https://cen.acs.org/business/informatics/lab-future-ai-automated-synthesis/99/i11>. Acesso em: set. 2023.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Test Guidelines for Chemicals**. Disponível em: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/testing/oecdguidelinesforthetestingofchemicals.htm> Acesso em: set. 2023.
- POWELL, K. A.; CROKER, D. M.; RIELLY, C. D.; NAGY, Z. K. PAT-based design of agrochemical co-crystallization processes: a case-study for the selective crystallization of 1:1 and 3:2 co-crystals of *p*-toluenesulfonamide/triphenylphosphine oxide. **Chemical Engineering Science**, v. 152, p. 95-108, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.06.005> Acesso em: set. 2023.
- SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; JEEVANANTHAM, S.; ANUBHA, M.; JAYASHREE, S. Degradation of toxic agrochemicals and pharmaceutical pollutants: effective and alternative approaches toward photocatalysis. **Environmental Pollution**, v. 298, 118844, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118844>
- SHARMA, A.; SOOD, K.; KAUR, J.; KHATRI, M. Agrochemical loaded biocompatible chitosan nanoparticles for insect pest management. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 18, 101079, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101079>
- SZYMÁNKA, E., GERRETZEN, J., ENGEL, J., GEURTS, J., BLANCHET, L.; BUYDENS, L. M. C. Chemometrics and qualitative analysis have a vibrant relationship. **TRAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 69, p. 34-51, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.015>
- STADEN, J. F. van. Analytical aspects of chemical process control. Part 1. Fundamentals. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, p. 2303-2308, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199971122303>

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of Pesticide Analysis**. Verlag: New York, p. 37-41, 1987.

VAZ JÚNIOR, S. Agrochemistry and pharma. In: VAZ JÚNIOR, S. Applications of analytical chemistry in industry. **Springer Nature**, p. 47-101, 2023. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-031-38952-8_4

VAZ JÚNIOR, S., GRAVINA, E. G.; MORAES, M. C. B.; ZAIONCZ, S.; VALADARES, L. F., BORGES, M.; MAGALHÃES, W. L. E. Synthesis of an organic-inorganic composite from calcium carbonate and Kraft lignin and its use as carrier material for controlled release of semiochemical agents. **Environmental Science Pollution Research International**, v. 48, p. 72670-72682, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21028-w>

VAZ JÚNIOR, S. Analysis of Chemical Residues in Agriculture. Amsterdam: Elsevier, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2020-0-02468-0>

VAZ JÚNIOR, S. Chemical analysis for agriculture. In: VAZ JÚNIOR, S. **Sustainable Agrochemistry: a compendium of technologies**. Cham, Switzerland: Springer Nature, p. 147-182, 2019. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17891-8_6

WANG, J.; FAN, Y.; WANG, H.; YIN, J.; TAN, W.; LI, X.; SHEN, Y.; WANG, Y. Promoting efficacy and environmental safety of photosensitive agrochemical stabilizer via lignin/surfactant coacervates. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, part. 2, 13292, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132920>

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº
Ed. Embrapa Agroenergia
Caixa Postal 40315
CEP 70770-901, Brasília, DF
www.embrapa.br/agroenergia
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações

Presidente: *Patricia Verardi Abdelnurl*

Secretária-executiva: *Lorena Costa Garcia Calsingl*

Membros: *Alexandre Nunes Cardoso, Betulia de Moraes Souto, João Ricardo Moreira de Almeida, Leonardo Fonseca Valadares, Diogo Keiji Nakai, Patricia Abrão de Oliveira Molinari, Priscila Seixas Sabaini*

Circular Técnica 16

e-ISSN 2177-4420
Junho, 2024

Revisão de texto e supervisão editorial: *Antonio Claudio da Silva Barros*

Normalização bibliográfica: *Rosângela Galon Arruda (CRB-1/2123)*

Projeto gráfico: *Leandro Sousa Fazio*

Diagramação: *Maria Goreti Braga dos Santos*

Publicação digital: PDF



Ministério da Agricultura
e Pecuária

Todos os direitos reservados à Embrapa.