

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA**

**Luiz Gustavo Brandão da Silva
Joana Maria Malheiros Alves**



**Pré-Avaliação de Viabilidade Técnica e
Econômica de Proposta de Produção de
Derivado de Glifosato no Brasil**

**RIO DE JANEIRO
2023**

Luiz Gustavo Brandão da Silva
Joana Maria Malheiros Alves

**PRÉ-AVALIAÇÃO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROPOSTA
DE PRODUÇÃO DE DERIVADO DE GLIFOSATO NO BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro(a) Químico(a).

Orientador(es): Erika Christina Ashton Nunes Chrisman
Nevarado Bello Yaya

Rio de Janeiro
2023

Ficha Catalográfica

Silva, Luiz Gustavo Brandão da; Alves, Joana Maria Malheiros.

Pré-Avaliação de Viabilidade Técnica e Econômica de Proposta de Produção de Derivado de Glifosato no Brasil / Luiz Gustavo Brandão da Silva; Joana Maria Malheiros Alves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

xvii, 161 p.; il.

(Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientadores: Erika Christina Ashton Nunes Chrisman;
Nevardo Bello Yaya.

1. Glifosato. 2. EVTE. 3. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 4. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman. 5. Nevardo Bello Yaya. I. Pré-Avaliação de Viabilidade Técnica e Econômica de Proposta de Produção de Derivado de Glifosato no Brasil.

Luiz Gustavo Brandão da Silva

Joana Maria Malheiros Alves

**PRÉ-AVALIAÇÃO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROPOSTA
DE PRODUÇÃO DE DERIVADO DE GLIFOSATO NO BRASIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro(a) Químico(a).

Aprovado em 28 de fevereiro de 2023.

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

Nevardo Bello Yaya, M.Sc.

Flavia Chaves Alves, D.Sc.

Luana Barros Furtado, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2023

RESUMO

Silva, Luiz Gustavo Brandão da; Alves, Joana Maria Malheiros. **Pré-Avaliação de Viabilidade Técnica e Econômica de Proposta de Produção de Derivado de Glifosato no Brasil**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O glifosato é o Ingrediente Ativo (IA) mais utilizado em formulações de herbicidas no Brasil e no mundo, e destaca-se como um dos agroquímicos mais relevantes da atualidade, apesar de existirem resistências ao seu mecanismo de ação. Sua produção no Brasil é quase nula, apesar do país ter exportado a maioria dos grãos no mundo e seu setor agrícola ter sido responsável por 28,0% do PIB em 2021, o que torna o país altamente dependente de importações deste recurso. Deste modo, torna-se fundamental o estudo de estratégias que diminuam essa dependência a médio e longo prazo, assim como a prospecção de moléculas derivadas que contornem a resistência desenvolvida pelas ervas daninhas. Neste contexto, este trabalho visa avaliar a viabilidade técnica e econômica de uma proposta preliminar de produção de um derivado de glifosato no Brasil. Foi conduzido um mapeamento inicial das rotas de síntese para escolha do processo a ser estudado, e, em paralelo, um estudo de mercado foi conduzido, de forma a permitir a definição da escala e da localização. Por fim, um fluxograma preliminar para o processo foi proposto e utilizado como base para uma estimativa dos custos, das receitas e para uma análise dos indicadores financeiros relacionados ao projeto. O cenário mais promissor identificado foi o de: utilização do processo DEA; esterificação do glifosato com etanol; e construção da planta no estado de São Paulo, com capacidade de produzir 200 mil toneladas do IA por ano. Com base nesse cenário, com um preço de venda de US\$ 11 por quilo de IA e assumindo-se o financiamento de 80% do investimento total, obteve-se uma TIR de 42%. Uma vez que a TMA de 12% é a normalmente assumida para projetos na indústria química, o valor de TIR obtido evidencia a viabilidade econômica do projeto. A partir desses resultados, pôde-se concluir que um projeto, em escala suficiente para suprir a demanda insatisfeita nacional, pode ser viável financeiramente, além de o derivado em questão apresentar potencial de contornar os principais problemas ambientais e algumas das resistências de ervas daninhas reportadas na literatura.

Palavras-chave: Glifosato; Herbicida; EVTE; Processo DEA;

ABSTRACT

Silva, Luiz Gustavo Brandão da; Alves, Joana Maria Malheiros. **Estudo de Pré-Viabilidade Técnica e Econômica da Produção de um Derivado de Glifosato**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Glyphosate is the Active Ingredient (AI) most used in herbicide formulations in Brazil and worldwide, and stands out as one of the most relevant agrochemicals today, despite the existence of resistance to its mechanism of action. Its production in Brazil is almost null, despite the country having exported most of the grains in the world and its agricultural sector being responsible for 28.0% of GDP in 2021, which makes the country highly dependent on imports of this resource. Thus, it becomes fundamental to study strategies that decrease this dependence in the middle and long term, as well as the prospection of derived molecules that circumvent the resistance developed by weeds. In this context, this work aims to evaluate the technical and economic feasibility of a preliminary proposal for the production of a glyphosate derivative in Brazil. An initial mapping of synthesis routes was conducted to choose the process to be studied, and, in parallel, a market study was conducted, in order to allow the definition of scale and location. Finally, a preliminary flowchart for the process was proposed and used as the basis for an estimate of costs, revenues, and an analysis of the financial indicators related to the project. The most promising scenario identified was: use of the DEA process; esterification of glyphosate with ethanol; and construction of the plant in the state of São Paulo, with capacity to produce 200,000 tons of the AI per year. Based on this scenario, with a sales price of US\$ 11 per kilo of AI and assuming the financing of 80% of the total investment, an IRR of 42% was obtained. Since an MARR of 12% is usually assumed for projects in the chemical industry, the IRR value obtained shows the economic viability of the project. From these results, it could be concluded that a project, on a sufficient scale to supply the unsatisfied national demand, can be financially viable, besides the fact that the derivative in question presents potential to circumvent the main environmental problems and some of the weed resistance reported in the literature.

Keywords: Glyphosate; Herbicide; TEFS; DEA Process.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	Objetivos Gerais.....	4
2.2	Objetivos Específicos.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	Glifosato: Aspectos Gerais.....	5
3.2	Glifosato: Toxicidade.....	11
3.2.1	Toxicidade relativa.....	11
3.2.2	Efeitos na saúde humana.....	12
3.2.3	Efeitos no meio ambiente.....	16
3.3	Glifosato: Rotas de Produção.....	19
3.3.1	Síntese de glifosato a partir da glicina (ácido iminoacético).....	19
3.3.2	Síntese de glifosato a partir de ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético (PMIDA).....	22
3.4	Derivados do Glifosato.....	29
3.5	Avaliação do Mercado.....	39
3.5.1	Panorama do Mercado Global.....	39
3.5.2	Panorama do Mercado Nacional.....	42
3.6	Avaliação de Custos e Rentabilidade.....	54
3.6.1	Custos de Investimento.....	54
3.6.2	Custos de Produção.....	58
3.6.3	Fluxo de caixa e indicadores.....	59
4	METODOLOGIA.....	63
4.1	Prospecção de informações.....	63
4.2	Pré-EVTE.....	65

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1	Estudo de Mercado	68
5.2	Engenharia	72
5.3	Estudo de Escala e Localização.....	80
5.4	Estudo de Custos	91
5.4.1	Custos de Investimento	91
5.4.2	Custos de Produção.....	95
5.5	Análise de Viabilidade	99
5.5.1	Fluxo de caixa e indicadores	99
5.5.2	Primeiro Cenário	100
5.5.3	Segundo Cenário	103
5.5.4	Análise de Sensibilidade	106
6	CONCLUSÃO	109
6.1	Sugestão para trabalhos futuros	110
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
	APÊNDICE A — PLANILHA COMPARATIVA DAS ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA A SÍNTESE DE GLIFOSATO	153
	APÊNDICE B — PLANILHA COM OS BALANÇOS DE MASSA.....	154
	APÊNDICE C — PLANILHA COM O FC e DRE DO PRIMEIRO CENÁRIO PARA AS DUAS PLANTAS.....	158
	APÊNDICE D — PLANILHA COM O FC e DRE DO SEGUNDO CENÁRIO PARA AS DUAS PLANTAS.....	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura molecular do glifosato	6
Figura 3.2 Ação do glifosato na rota do chiquimato em vegetais.....	8
Figura 3.3 Rotas de degradação do glifosato	10
Figura 3.4 Método de síntese de glifosato a partir da reação da glicina com tricloreto de fósforo.....	19
Figura 3.5 Método de obtenção de glifosato a partir da reação da glicina com formaldeído em meio não aquoso de metanol/trietilamina	20
Figura 3.6 Método de síntese de glifosato a partir reação da glicina com formaldeído em meio ácido	21
Figura 3.7 Síntese de glifosato a partir do ácido iminodiacético (IDA)	22
Figura 3.8 Métodos de síntese de IDA no processo de preparação de glifosato	22
Figura 3.9 Fosfometilação de DSIDA e oxidação de PMIDA em glifosato..	25
Figura 3.10 Oxidação de PMIDA com peróxido de hidrogênio na presença de ácido trifluoracético	28
Figura 3.11 Síntese do glifosato através da fase de síntese do PMIDA N-óxido	28
Figura 3.12 Síntese do glifosato através da fase de síntese do PMIDA N-óxido	29
Figura 3.13 Síntese de HILs Monoaniônicos (1 – 6) e Dianiônicos (7 e 8) de Glifosato	31
Figura 3.14 Estruturas dos derivados C-substituídos de glifosato (1a-g) e glifosato (2).....	32
Figura 3.15 Reação de síntese dos derivados C-substituídos de glifosato	33
Figura 3.16 Estrutura molecular dos ésteres derivados de glifosato	35
Figura 3.17 Síntese de ésteres alquil-substituídos de glifosato	36
Figura 3.18 Síntese de amidas derivadas de glifosato	38
Figura 3.19 Composição do custo real de importação.....	52
Figura 3.20 Distribuição típica entre os principais itens da indústria química .	55
Figura 3.21 Diagrama ilustrativo do FC de um projeto	60
Figura 4.1 Fluxograma das etapas metodológicas	66

Figura 5.1 Esquema com as etapas das rotas de produção do glifosato	75
Figura 5.2 Localização das instalações produtoras de Etanol no Brasil	83
Figura 5.3 Blocos de exploração de petróleo e gás na Bacia de Santos	84
Figura 5.4 Diagrama de blocos da produção do éster derivado	88
Figura 5.5 Síntese do éster de glifosato	95
Figura 5.6 Composição percentual do custo total de investimento versus custo anual de produção.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Índice global da análise multicritério dos três processos de produção de glifosato	26
Tabela 3.2 Líquidos iônicos herbicidas à base de glifosato	31
Tabela 3.3 Principais <i>players</i> do mercado de agroquímicos em 2020.....	40
Tabela 3.4 Mercado brasileiro de agrotóxicos por categoria, em US\$ bilhões	44
Tabela 3.5 Produção, Importação, Exportação e Vendas Pesticidas, em milhares de toneladas de Ingredientes Ativos por ano.....	44
Tabela 3.6 Vendas de Glifosato no mercado interno, entre 2009 e 2020, em milhares de t de IA)	46
Tabela 3.7 Dados de Importação e Exportação de Glifosato e seus sais, por ano	47
Tabela 3.8 Estimativa de outros itens do investimento a partir do ISBL	56
Tabela 3.9 — Fração do CP correspondente à CV e CF.....	59
Tabela 4.1 Palavra-chave utilizadas nas buscas	63
Tabela 5.1 Estimativa de crescimento das vendas de glifosato no mercado interno	69
Tabela 5.2 Matriz de decisão.....	73
Tabela 5.3 Condições de processo da rota sintética escolhida	77
Tabela 5.4 Diagrama de Gantt referente às primeiras 24h de produção	79
Tabela 5.5 Preços FOB dos insumos, em US\$/kg.....	82
Tabela 5.6 Consolidado de informações técnicas e econômicas da referência utilizada para o EVTE.....	92
Tabela 5.7 Valores corrigidos do ISBL a partir do ISBL de referência.....	93
Tabela 5.8 Valores dos custos de investimento obtidos a partir do ISBL	94
Tabela 5.9 Quantidade consumida e preço das matérias-primas para produção anual de 200 mil toneladas de IA	96
Tabela 5.10 Custos de produção anual de 200 mil toneladas de IA na planta projetada	96
Tabela 5.11 Quantidade consumida e preço das matérias-primas para produção anual de 130.000 toneladas de IA de glifosato.....	98

Tabela 5.12 Custos de produção da planta de produção de glifosato com capacidade instalada de 130 mil toneladas por ano.....	99
Tabela 5.13 VPL, TIR e <i>Payback</i> para o FC sem financiamento.....	102
Tabela 5.14 VPL, TIR e <i>Payback</i> para o FC com financiamento.....	104

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 Evolução do frete médio mensal na rota Ásia-Brasil (US\$ mil por contêiner de 40 pés).....	50
Gráfico 5.1 FC (US\$ milhões) sem financiamento para a planta de produção do éster derivado de glifosato	101
Gráfico 5.2 FC (US\$ milhões) sem financiamento para a planta de produção de glifosato.....	101
Gráfico 5.3 FC (US\$ milhões) com financiamento da planta de produção do éster derivado de glifosato	103
Gráfico 5.4 FC (US\$ milhões) com financiamento da planta de produção de glifosato.....	104
Gráfico 5.5 Análise de Sensibilidade do VPL em relação de parâmetros de entrada para o FC sem financiamento	107
Gráfico 5.6 Análise de Sensibilidade do VPL em relação de parâmetros de entrada para o FC com financiamento	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abiquim — Associação Brasileira da Indústria Química

ADI — Ação Direta de Inconstitucionalidade

Aenda — Associação Brasileira de Defensivos Pós-patente

AFRMM — Adicional ao Frete para Renovação da Marinha Mercante

AgP — AgroPages

AMPA — Ácido Aminometilfosfônico

ANP — Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Anses — Agência Nacional de Segurança Alimentar, Ambiental e de Saúde

Ocupacional (tradução livre do francês: Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail)

Antaq — Agência nacional de transportes aquaviários

Anvisa — Agência nacional de vigilância sanitária

AOEL — Nível de Exposição Ocupacional Aceitável (tradução do inglês: Acceptable Operator Exposure Level)

Apvma — Autoridade Australiana de Pesticidas e Medicamentos Veterinários (tradução livre do inglês: Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority)

Arla — Agência Reguladora de Controle de Pragas (tradução livre do francês: Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire)

AT — Portal A tarde

b2b — Empresa para empresa (tradução livre do inglês: business-to-business)

BfR — Instituto Federal Alemão de Avaliação de Riscos (tradução livre do alemão: Bundesinstitut für Risikobewertung)

CA — ChemAnalyst

CADE — Conselho Administrativo de Defesa Econômica

CAFe — Comunidade Acadêmica Federada

CAGR — Taxa de crescimento anual composta (tradução livre do inglês: Compound Annual Growth Rate)

Camex — Câmara de Comércio Exterior

CE — Ceará

CEPCI — Índice de Custos de Plantas de Engenharia Química (tradução livre do inglês: Chemical Engineering Plant Cost Index)

Cepea — Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CF — Custo Fixo
CG — Capital de Giro
CIF — Custo, Seguro e Frete (tradução livre do inglês: Cost, Insurance and Freight)
Cofins — Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
Confaz — Conselho Nacional de Política Fazendária
CP — Custos de Produção
CPI — Consumer Price Index
CTP — Custo Total do Projeto
CV — Custo Variável
DEA — Dietanolamina
DI — Declaração de Importação
DRE — Demonstração do Resultado do Exercício
DSIDA — ácido iminodiacético dissódico
DT₅₀ — Tempo médio de dissipação (tradução livre do inglês: Median Dissipation Time)
EC — Emenda Constitucional
Embrapa — Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPI — Equipamento de Proteção Individual
EPSPS — 5-enolpiruvilchiquimato-3-fostato sintase
et al. — et alii, et aliae ou et alia
EUA — Estados Unidos
EVTE — Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica
FAO — Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (tradução do inglês: Food and Agriculture Organization of the United Nations)
FC — Fluxo de Caixa
Fiocruz — Fundação Oswaldo Cruz
FOB — Free On Board
FSC — Comissão de Segurança Alimentar do Japão (tradução livre do inglês: Food Safety Commission of Japan)
GBH — herbicida à base de glifosato (tradução livre do inglês: glyphosate-based herbicide)
GCP — Global Crop Protection

GRC — cultura resistente ao glifosato (tradução livre do inglês: glyphosate-resistant crop)

GUS — pontuação de ubiquidade das águas subterrâneas (tradução livre do inglês: groundwater ubiquity score)

HEG — N-2-(hidroxietil)-glicina

HIL — Líquido Iônico Herbicida (tradução livre do inglês: Herbicidal Ionic Liquid)

HMPA — hexametiltriamida fosfórica

IA — Ingrediente Ativo

IARC — Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (tradução livre do inglês: International Agency for Research on Cancer)

Ibama — Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICMS — Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias

IDA — Ingestão Diária Aceitável

IDA — ácido iminodiacético

IDAN — iminodiacetonitrila

IDEC — Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor

IF — Investimento Fixo

IM — IndiaMart

IPI — Imposto sobre Produtos Industrializados

ISBL — Dentro dos limites das baterias (tradução livre do inglês: Inside Battery Limits)

IT — Investimento Total

LD₅₀ — dose letal média (tradução livre do inglês: median lethal dose)

Letec — Lista de Exceções à Tarifa Externa Comum do Mercosul

LMR — Limite Máximo de Resíduos

MCPA — ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético

ME — Ministério da Economia

MI — Mordor Intelligence

MiC — Made-in-China

MOP — Mão de obra operacional

MS — Portal Mais Soja

MT — Mato Grosso

NMIDA — ácido N-metil iminodiacético

NOEL — Nível sem efeitos observáveis (tradução livre do inglês: No-Observable-Effect-Level)

NZ EPA — Agência de Proteção Ambiental da Nova Zelândia (tradução livre do inglês: New Zeland Environmental Protection Agency)

OEC — Observatório de Complexidade Econômica (tradução livre do inglês: Observatory of Economic Complexity)

OSAV — Escritório Federal de Segurança Alimentar e Assuntos Veterinários (tradução livre do francês: Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires)

OSBL — Fora dos limites das baterias (tradução livre do inglês: Outside Battery Limits)

Pasep — Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público

PF — Produto Formulado

PIB — Produto Interno Bruto

PIS — Programa Integração Social

PMIDA — ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético

PMRA — Agência Reguladora de Controle de Pragas do Canadá (tradução do inglês: Pest Management Regulatory Agency Health Canada)

POE-15 — amina de sebo polietoxilada-15

POEA — amina de sebo polietoxilada (tradução livre do inglês: Polyethoxylated tallow amine)

PR — Paraná

PT — Produto Técnico

RM — Research and Markets

RR — Revista Rural

RS — Rio Grande do Sul

SAG — Setor Agrícola e Pecuário do Ministério de Agricultura do Chile

Sindiveg — Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal

Siscomex — Sistema Integrado de Comércio Exterior

SP — São Paulo

STF — Supremo Tribunal Federal

TEA — trietanolamina

TIPI — Tabela de Incidência de Imposto sobre Produtos Industrializados

TIR — Taxa Interna de Retorno

TMA — Taxa Mínima de Atratividade

TMR — Transparency Market Research

UE — União Européia

URSS — União das Repúblicas Socialistas Soviéticas

USDA — Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (tradução livre do inglês: United States Department of Agriculture)

US EPA — Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (tradução livre do inglês: United States Environmental Protection Agency)

VPL — Valor Presente Líquido

WHO — Organização Mundial da Saúde (tradução do inglês: World Health Organization)

1 INTRODUÇÃO

As décadas posteriores à Segunda Guerra Mundial foram marcadas por grandes transformações nas dinâmicas de produção agrícola, com o desenvolvimento de uma rede produtiva de alcance mundial. Tal alcance só pôde ser atingido graças aos avanços tecnológicos nas áreas de fertilizantes, agrotóxicos, engenharia genética de sementes e maquinário agrícola (Mattei, 2009). Dentre os agrotóxicos desenvolvidos nesse período, o N-(fosfometil) glicina (Glifosato) se sobressaiu como o mais relevante de todos, tendo sua descoberta comparada, em importância, à descoberta da penicilina por alguns autores (Duke *et al.*, 2008; Powles, 2010).

A molécula em questão foi descoberta em 1950, por uma pequena companhia farmacêutica suíça (Cilag), e, posteriormente, vendida à Monsanto, que descobriu sua potencial atividade herbicida em 1970 (Franz *et al.*, 1997; Grossbard *et al.*, 1985). Sua entrada no mercado internacional se deu em 1974, comercializado como um herbicida pós-emergência, não seletivo, de baixa toxicidade e com amplo espectro de aplicação (Duke *et al.*, 2008).

Os eventos chave para a consolidação do Glifosato, como agroquímico mais importante da atualidade, foram: a introdução de culturas transgênicas resistentes a ele em 1996, o que expandiu seu *range* de atuação, uma vez que ele passou a ser utilizado em culturas onde antes não poderia ser usado, como as de milho e soja; e a quebra da patente da Monsanto em 2000, a qual ocasionou a redução drástica de seu preço. Em 2017, cerca de 90% das culturas transgênicas cultivadas em todo o mundo eram resistentes ao Glifosato, fazendo com que a frequência e o volume de aplicações de herbicidas à base de glifosato aumentassem 100 vezes entre o final dos anos 1970 e 2016 (Duke, 2017).

A questão da toxicidade do Glifosato tem gerado muita controvérsia ao longo dos anos. Existem diversos estudos acadêmicos e entidades reguladoras atestando sua baixa toxicidade relativa e seu baixo potencial carcinogênico (Agostini *et al.*, 2020; FAO/WHO, 2016; Guston *et al.*, 2010; Tarazona *et al.*, 2017; BfR, 2014; US EPA, 2015; US EPA, 2017). Em contrapartida, existem diversos outros estudos relacionando a exposição prolongada ao Glifosato a danos ao DNA e aos cromossomos de humanos e mamíferos (Bolognesi *et al.*, 2009; Clair *et al.*, 2012; Guyton *et al.*, 2015; Mesnage *et al.*, 2013; Torretta *et al.*, 2018; Vanlaeys *et al.*, 2018),

assim como a diversos danos a organismos não alvo na biota do solo e na fauna de corpos aquáticos (Annett *et al.*, 2014; Deepananda *et al.*, 2011; Evans *et al.*, 2010; Guilherme *et al.*, 2012; Hedberg e Wallin, 2010; Tanney *et al.*, 2010; Vera *et al.*, 2010). Logo, embora seja um dos agrotóxicos convencionais menos tóxicos do mercado, o aumento expressivo em seu uso, ao longo das últimas duas décadas, tem potencializado os riscos ao ambiente e à saúde. Esse nível de utilização também fez com que diversas ervas daninhas desenvolvessem resistência a ele, o que, por sua vez, acabou por acentuar ainda mais seu uso (Myers *et al.*, 2016; Benbrook, 2016).

Em paralelo a isso, o Brasil tornou-se o maior exportador de grãos em valor do mundo nos últimos anos, com uma receita de US\$ 37 bilhões em 2020 — equivalente a 22,2% das exportações globais —, destacando-se pelas culturas de milho, arroz, feijão, cevada, soja e trigo (Aragão *et al.*, 2021; FAOSTAT, 2022). E em 2021, o setor agrícola alcançou participação de 28,0% no PIB brasileiro, ultrapassando a máxima participação do agronegócio no PIB de 27,5% em 2004, sendo, portanto, uma das atividades econômicas mais importantes do país atualmente (Cepea, 2022). Esse volume de produção agrícola cria uma alta demanda por agroquímicos no país, que não é suprida pela produção nacional, o que torna o Brasil o maior importador de pesticidas e fertilizantes do mundo (OEC, 2020). Ademais, das 972 mil toneladas de Ingredientes Ativos (IAs) de agrotóxicos comercializadas em 2020 no país, cerca de 25% eram de Glifosato (Ibama, 2022).

A alta dependência externa de um recurso tão estratégico para o setor agrícola tem se mostrado uma grande vulnerabilidade para a economia nacional, evidenciada pelas diversas crises de abastecimento e altas de preço que o país tem enfrentado. Algumas das causas de tais fenômenos são: a instabilidade geopolítica-econômica gerada pelo conflito entre a Rússia e a Ucrânia, o qual tem causado rupturas na cadeia de suprimentos, além de inflação e custos de produção cada vez mais elevados; as disputas comerciais entre a China e os EUA; e os diversos gargalos logísticos aflorados pela pandemia de Covid-19 (GCP, 2021; Porto, 2022; MS, 2022).

Neste contexto, para que o Brasil se mantenha como importante produtor agrícola, torna-se fundamental o estudo de estratégias que diminuam, a médio e longo prazo, a atual dependência. Tais estudos devem buscar, desde um uso mais inteligente desses recursos agroquímicos até o desenvolvimento de condições que permitam a construção de uma rede de produção nacional que supra a demanda do

mercado interno por tais insumos. Em consonância, torna-se fundamental a busca por moléculas análogas que sejam capazes de mitigar os potenciais riscos ambientais e à saúde humana atrelados ao uso do glifosato, ao mesmo tempo, que contornem a resistência desenvolvida por grande parte das ervas daninhas tratadas por ele.

Sendo assim, este trabalho visa estudar, de forma preliminar, a viabilidade técnico-econômica da produção nacional de um derivado de glifosato, aspirando à diminuição das vulnerabilidades econômicas inerentes à atual dependência de importações, ao mesmo tempo que se contorne a problemática da resistência desenvolvida pelas ervas daninhas e que se mitigue os danos a organismos não alvo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar as viabilidades técnica e econômica de uma proposta preliminar de produção de um derivado de glifosato no Brasil.

2.2 Objetivos Específicos

Para se atingir o objetivo geral, fragmentou-se o projeto nas seguintes etapas:

- Definir um derivado de glifosato, bem como uma rota para sua produção nacional;
- Realizar estudos preliminares de escala, localização e engenharia;
- Fazer uma projeção preliminar de custos e receitas, assim como os indicadores econômicos do projeto: TIR, VPL e *payback*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glifosato: Aspectos Gerais

As terminologias "pesticida", "agrotóxico" e "defensivo agrícola" são usadas para se referir a produtos químicos que são utilizados na agricultura para controlar pragas, doenças e ervas daninhas que prejudicam as plantações (BNDES, 2006). Embora esses termos sejam frequentemente usados de forma intercambiável, eles têm diferenças sutis em seu significado, que são:

- Pesticida: é um termo genérico que se refere a produtos químicos usados para controlar pragas, incluindo inseticidas, herbicidas, fungicidas, nematicidas e outros. É um termo amplo que pode incluir outros tipos de produtos químicos usados para controlar pragas em diferentes setores, como saúde pública e controle de vetores;
- Agrotóxico: é um termo mais específico que se refere a produtos químicos usados na agricultura para controlar pragas, doenças e ervas daninhas que afetam as plantações. O termo agrotóxico inclui produtos como inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros produtos químicos usados na agricultura;
- Defensivo agrícola: é um termo mais recente que tem sido utilizado para substituir o termo agrotóxico, especialmente em contextos regulatórios e de divulgação pública. Ele tem o mesmo significado que o termo agrotóxico, referindo-se aos produtos químicos usados na agricultura para controlar pragas, doenças e ervas daninhas que afetam as plantações.

Com relação às classes de agrotóxicos, eles são divididos em grupos de acordo com o tipo de praga que eles controlam. As principais classes de agrotóxicos são:

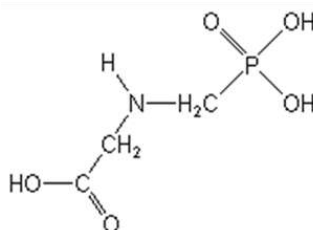
- Inseticidas: produtos químicos usados para controlar insetos que afetam as plantas e as colheitas;
- Herbicidas: produtos químicos usados para controlar ervas daninhas que crescem nas plantações e competem com as culturas por nutrientes e água;

- Fungicidas: produtos químicos usados para controlar fungos que podem infectar as plantas e causar doenças que afetam a saúde e o crescimento das culturas;
- Nematicidas: produtos químicos usados para controlar nematóides, vermes que podem causar danos às raízes das plantas e afetar o crescimento e a saúde das culturas;
- Acaricidas: produtos químicos usados para controlar ácaros que podem afetar as plantas e as culturas;
- Rodenticidas: produtos químicos usados para controlar roedores que podem danificar as plantas e as culturas.

Além dessas classes, existem ainda outros tipos de agrotóxicos, como reguladores de crescimento e produtos químicos utilizados para tratamento de sementes (BNDES, 2006).

A molécula glifosato, ou N-(fosfonometil) glicina (Figura 3.1), foi inventada em 1950, pela empresa Suíça Cilag/Ciba, em um processo de seleção de compostos quelatizantes para tintas. No início dos anos 70, cientistas da Monsanto descobriram as propriedades herbicidas do glifosato. Contudo, a primeira formulação comercial foi lançada somente em 1974, nos Estados Unidos, com o nome comercial de Roundup® (Franz *et al.*, 1997; Heap, 1997). Sua consolidação como o herbicida mais importante e bem-sucedido da história só foi possível após a introdução das culturas resistentes ao glifosato (GRCs)¹. A adoção desse tipo de cultura tem aumentado a um ritmo constante e, em 2017, quase 90% das áreas de terra cobertas por culturas transgênicas no mundo já eram GRCs (Duke, 2017).

Figura 3.1 Estrutura molecular do glifosato



Fonte: Adaptado a partir de PubChem (2023).

¹ Do inglês *glyphosate-resistant crops* (GRCs): culturas geneticamente modificadas para ter maior resistência ao glifosato.

O glifosato é um herbicida de largo espectro pertencente à classe das glicinas, pós-emergente², não seletivo e universal, cujas formulações comerciais são referidas como herbicidas à base de glifosato, ou GBHs³. Esse composto consiste de um aminoácido glicina e de uma fração fosfometílica, e seu uso como IA em formulações de herbicidas acontece através dos seus derivados, sobretudo o seu sal de isopropilamina (IPA), sal monoamônio (MAM) ou sal trimetilsulfônio (TMS) (Franz *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2013). Em função da baixa característica lipofílica do glifosato, adjuvantes podem ser adicionados às formulações, os quais conferem maior lipofilicidade à solução, facilitando a absorção pelas plantas (Boerboom e Wyse, 1988; Mac Isaac *et al.*, 1991; Franz *et al.*, 1997). De acordo com Mesnage *et al.* (2013), a aplicação de GBHs resulta em efeitos pesticidas mais fortes em comparação com a utilização do glifosato por si só. Os GBHs têm várias aplicações agrícolas e não agrícolas. Na agricultura, atuam como herbicidas de ação total de amplo espectro que controlam plantas mono e dicotiledôneas, anuais e perenes. São amplamente utilizados em operações de manejo (dessecação) em pós-emergência de plantas daninhas e antes da semeadura ou emergência das culturas (Franz *et al.*, 1997; Rodrigues e Almeida, 1998). Em doses menores, os GBHs atuam como reguladores do crescimento e dessecantes de plantas (IARC, 2015; FAO/WHO, 2016). Segundo Franz *et al.* (1997), o glifosato controla 74 das 76 piores ervas daninhas do mundo.

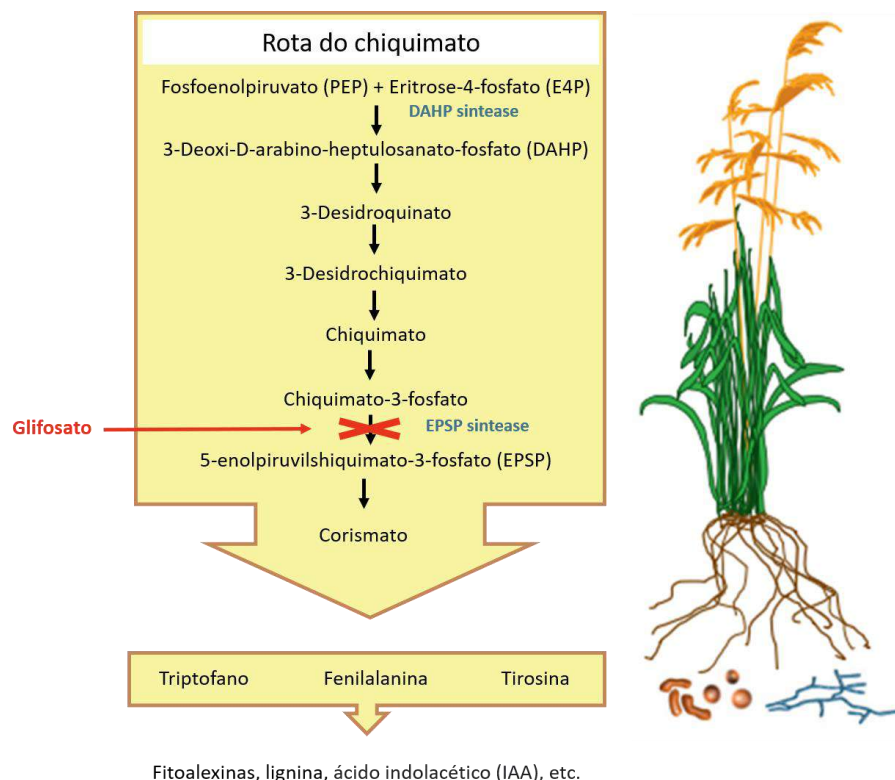
Em condições ambientais, o glifosato é um sólido cristalino, com alta solubilidade em água e (12 g/L a 25 °C) e quase insolúvel em solventes orgânicos comuns, como acetona e etanol. Ele possui densidade aparente de 0,5 g/cm³, ponto de fusão de 200 °C e é estável na presença de luz, inclusive em temperaturas superiores à 60 °C. O tempo de armazenamento do IA varia de acordo com as condições de armazenamento, mas geralmente é de 2 anos a partir da data de fabricação, desde que a estocagem seja feita em local fresco e seco, longe de fontes de calor e luz direta (Amarante Junior *et al.*, 2002).

² Um herbicida pós-emergência é um tipo de herbicida que é aplicado em plantas daninhas que já emergiram da superfície do solo e estão crescendo ativamente. Esse tipo de herbicida é usado para controlar as ervas daninhas após a germinação, quando elas já se desenvolveram e podem competir com as culturas por nutrientes, água e luz solar (BNDES, 2006).

³ Do inglês *glyphosate-based herbicides* (GBHs): classe de herbicidas que possuem glifosato ou seus derivados como ingrediente ativo.

Sua baixa toxicidade relativa a animais pode ser explicada pelo seu mecanismo de ação bioquímico (Franz *et al.*, 1997; Amarante Junior *et al.*, 2002). Nele o glifosato atua como inibidor da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fostato sintase (EPSPS), pertencente à via do ácido chiquimato (Figura 3.2), que é umas das principais vias responsáveis pelo carbono fixado nas plantas, bloqueando a síntese de aminoácidos aromáticos essenciais como fenilalanina, triptofano e tirosina e precursores de outros compostos aromáticos críticos incluindo reguladores de crescimento das plantas e fitoalexinas (Helander *et al.*, 2012; Franz *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 1991; Tian *et al.*, 2010). A enzima EPSPS é codificada no núcleo e desempenha sua ação catalítica no cloroplasto, sendo fortemente inibida pelo glifosato em todas as plantas, fungos e na maioria das bactérias analisadas. Embora a EPSPS esteja presente em todos esses organismos, ela não tem relevância conhecida em metabolismos de animais, o que explica a baixa toxicidade para mamíferos (Franz *et al.*, 1997; Amarante Junior *et al.*, 2002).

Figura 3.2 Ação do glifosato na rota do chiquimato em vegetais



Fonte: Adaptado a partir de Helander *et al.* (2012).

Os GBHs são pulverizados sobre as plantações e sua absorção ocorre, principalmente, através da superfície vegetal. A estrutura molecular dos IAs utilizados nesses herbicidas, assim como a composição de suas formulações e as condições climáticas no período da aplicação, são fatores com alta influência em seus processos de absorção⁴ e translocação⁵ (Kruse *et al.*, 2000).

A absorção desses IAs pela cutícula dos vegetais é seguida por sua translocação até os tecidos de demanda, via floema, onde seguem para a rota dos produtos da fotossíntese (Bromilow *et al.*, 1993; Bernardis *et al.*, 2005). O processo de difusão é considerado como o mais provável para o transporte de glifosato através da cutícula. Além disso, acredita-se que o gradiente de concentração entre a região de deposição do produto e o interior da planta influencie na sua taxa de absorção. Segundo Kruse *et al.* (2000), a baixa umidade, no solo ou no ar, reduz a absorção desses IAs pelas plantas, em contraponto, a maior intensidade luminosa, principalmente nos primeiros sete dias subsequentes à aplicação, favorece a translocação do glifosato através da planta.

O uso de surfactantes aumenta a eficácia do glifosato, pelo aumento da retenção de gotas nas folhas e da absorção foliar. Esses adjuvantes aumentam a hidratação da cutícula, incrementando a difusão do glifosato através dela. Embora a adição de surfactante geralmente resulte na elevação da absorção de glifosato, ela também pode reduzir a translocação do produto. O efeito em questão depende da concentração de surfactante utilizada (Sherrick *et al.*, 1986; Gaskin e Holloway, 1992; de Ruitner e Meinen, 1998).

Estudos conduzidos por Sherrick, Holt, Hess (1986) concluíram que a adição de 1 % p/v de dois tipos de surfactantes diferentes reduziu a translocação de glifosato, em comparação ao herbicida sem adição do surfactante. Além disso, seus resultados evidenciam que a redução da translocação esteve associada à injúria nos tecidos adjacentes ao local de aplicação. Em contrapartida, a adição na concentração de apenas 0,1% p/v maximizou a translocação.

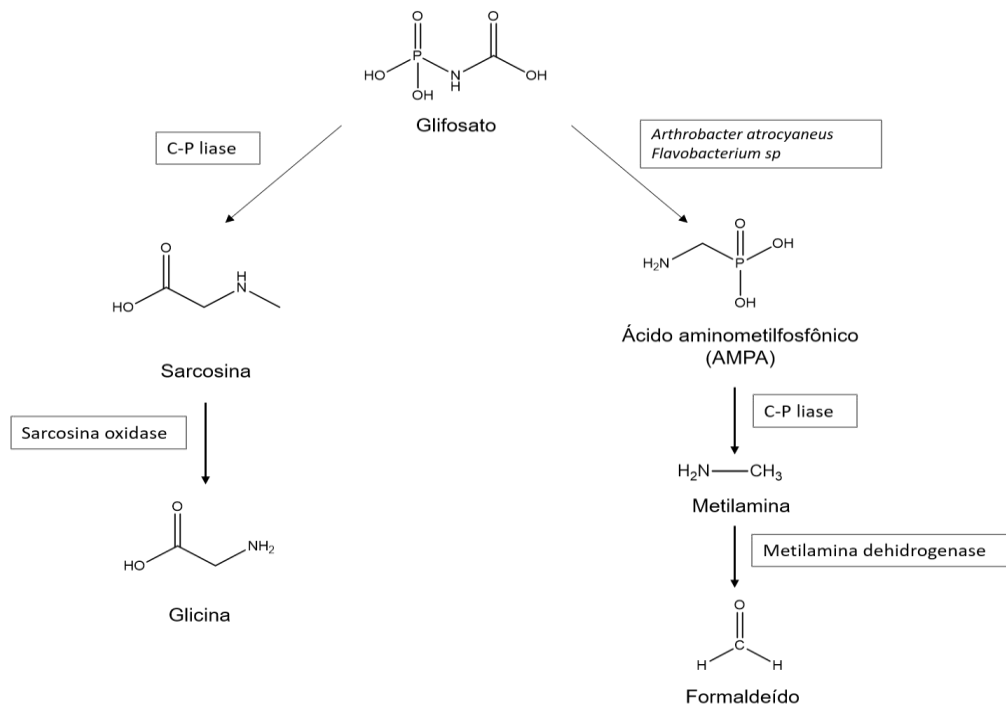
⁴ A absorção é o processo pelo qual os compostos químicos penetram na planta, geralmente através das raízes ou das folhas.

⁵ A translocação é o processo pelo qual os compostos químicos são transportados dentro da planta, geralmente dos pontos de absorção até outros tecidos ou órgãos.

Liu *et al.* (1996) encontraram resultados conflitantes em relação ao efeito da concentração de glifosato sobre sua translocação. Amostras com elevada concentração de glifosato, aplicadas sobre plantas da espécie *Cirsium arvense*, resultaram em redução de sua translocação (Boerboom e Wyse, 1988). Enquanto que, em plantas da espécie *Populus tremuloides*, houve aumento da translocação de glifosato com aumento de sua concentração, independentemente do tamanho e do número de gotas da aplicação.

No solo, o glifosato é degradado pela ação das bactérias *Agrobacterium radiobacter* e *Enterobacter aeroneges* (enzima C-P liase), produzindo o aminoácido glicina ou por *Arthrobacter atrocyaneus*, *Flavobacterium sp* e *Achromobacter sp* produzindo AMPA — seu principal metabólito — como intermediários (Figura 3.3). A formação de glicina ocorre após a quebra da ligação C-P de glifosato, dando origem a um precursor chamado sarcosina, enquanto AMPA é gerado pela clivagem da ligação carboximetil C-N (Dyer, 1994; Padgett *et al.*, 1996). Eventualmente ocorre decomposição do AMPA em água, dióxido de carbono, amônia e fosfato (Forlani *et al.*, 1999; Araújo, 2002). Pode ocorrer ainda a desfosforilação através da ação da enzima C-P liase originando metilamina e formaldeído (Lerbs, 1990).

Figura 3.3 Rotas de degradação do glifosato



Fonte: Adaptado a partir de Amarante Junior *et al.* (2002).

A adsorção de glifosato a colóides presentes no solo ocorre rapidamente através da ligação da parte fosfônica da molécula com cátions polivalentes adsorvidos nas argilas e matérias orgânicas. A degradação do herbicida pela flora microbiana é a rota principal de sua metabolização no ambiente e ocorre tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, estando diretamente correlacionada com o nível de atividade microbiana e sendo bastante variável entre diferentes solos. Além disso, fatores como presença de fosfatos e cátions influenciam a degradação microbiana (Franz *et al.*, 1997).

3.2 Glifosato: Toxicidade

Com a finalidade de se explorar a questão da toxicidade dos GBHs, dividiu-se a análise em 3 partes: primeira, investigar o quão tóxico é o IA em comparação com outros IAs empregados em formulações de herbicidas atuais; segunda, identificar quais os efeitos, em humanos, da sua exposição; e, por fim, examinar os efeitos em outros organismos não alvo e no meio ambiente como um todo.

3.2.1 Toxicidade relativa

Para avaliar a toxicidade relativa, Kniss (2017) estudou os quocientes de perigo dos 118 IAs mais empregados em formulações de herbicidas nos EUA. Para isso, foram consideradas: suas toxicidades aguda e crônica, as quais representam os respectivos perigos; e a quantidade de pesticida aplicada, que representa uma estimativa de exposição, o que, por sua vez, permite a estimativa do risco associado. O Glifosato possui uma dose letal média (LD₅₀)⁶ de 5037 mg/kg, com alguma variação dependendo de qual sal é aplicado, e uma toxicidade aguda menor do que 94% dos herbicidas do conjunto de dados estudado. Por outro lado, a mediana da LD₅₀ para os herbicidas analisados foi de 3.556 mg/kg, com apenas 4 IAs tendo valores médios inferiores a 500 mg/kg. Considerando sua grande área de aplicação, sua contribuição para o “risco agudo total” foi cerca de 20%.

⁶ Do inglês median lethal dose (LD₅₀): é a dose necessária de uma dada substância ou tipo de radiação para matar 50% de uma população em teste. Ela é normalmente medida em miligramas de substância por quilograma de massa corporal dos indivíduos testados.

Enquanto isso, o processamento dos dados de toxicidade crônica, baseados nos respectivos dados de Nível sem efeitos observáveis (NOEL)⁷ gerados de um estudo com 2 anos de duração utilizando roedores, indicou que a média da toxicidade crônica dos GBHs é menor que a de 90% das médias de formulações baseadas nos outros IAs analisados, e muito mais distante da média global da toxicidade aguda. Além disso, sua contribuição para o risco crônico total foi respectivamente de 0,1%, 0,3% e 3,5% em culturas de milho, soja e algodão, que são, em sua maior parte, GRCs. Tais contribuições cobrem, respectivamente, 26%, 43% e 45% das suas áreas totais de aplicação. Ademais, todas essas culturas apresentaram aumento de seus quocientes de perigo crônico nos últimos anos. Contudo, tendo em vista a baixa contribuição dos GBHs para esses, sua substituição por outras alternativas causaria um aumento ainda maior nesses quocientes.

3.2.2 Efeitos na saúde humana

Dada a dimensão do uso de GBHs, estima-se que a maior parte da população acaba sendo exposta habitualmente a eles através da alimentação (Myers *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2019; Agostini *et al.*, 2020). Existem diversos estudos indicando a presença de glifosato e AMPA em alimentos dos mais variados tipos, como: cereais, frutas, legumes, carnes, laticínios e ultraprocessados (USDA, 2013; EFSA, 2015; FAO/WHO, 2016; Benbrook, 2016; Anvisa, 2019; Xu *et al.*, 2019; IDEC, 2021). Deste modo, torna-se fundamental o estudo dos efeitos gerados e dos limites “aceitáveis” para tal exposição. Em decorrência disso, agências como a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO) estão constantemente analisando o estado da arte acerca do assunto e atualizando os limites sugeridos. A última atualização, proposta pela FAO em 2016, indicou valores de limite máximo de resíduos (LMR)⁸ para diversos alimentos, os quais variam de 0,025 a 2 mg/kg em alimentos como laticínios e carnes, e podem chegar a 30 mg/kg em alguns cereais, como: arroz, trigo e aveia (FAO/WHO, 2016).

⁷ Do inglês No-Observable-Effect-Level (NOEL): é a maior dose na qual não se observam quaisquer efeitos.

⁸ Definido como a quantidade máxima de resíduos de agrotóxicos ou afins – oficialmente permitida no alimento – em decorrência da aplicação em uma cultura agrícola, expresso em miligramas do agrotóxico por quilo do alimento (mg/Kg).

Acquavella *et al.* (2004) realizaram um estudo de biomonitoramento, o qual consistiu na medição das concentrações de glifosato em excreções urinárias de 48 famílias de agricultores, em 2 estados norte-americanos. As amostras foram recolhidas antes e após aplicações de diferentes GBHs. A média geométrica dos resultados foi de 3,2 µg/L no dia da aplicação, com declínio nos dias seguintes. Identificou-se um padrão de resultados superiores em pessoas que não usaram EPIs, o que indica uma exposição predominantemente ocupacional através de vias dérmicas e inalatórias. O maior resultado analisado foi de 233 µg/L, que representa cerca 4% do Nível de Exposição Ocupacional Aceitável (AOEL)⁹ indicado pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA). Diversos autores vêm reportando resultados positivos de Glifosato na urina humana, contudo a origem muitas das vezes não pode ser distinguida (Curwin *et al.*, 2007; Hoppe, 2013; Krüger *et al.*, 2014; Parvez *et al.*, 2018; Azul, 2021). Ainda assim, nos casos em que se pôde identificar a exposição via alimentação como predominante, a média dos resultados mostrou-se sempre inferior aos resultados dos casos em que se constatou a exposição ocupacional. Por outro lado, mesmo nos resultados mais altos, as exposições humanas calculadas foram de, pelo menos, uma ordem, mas principalmente duas ou mais ordens de grandeza, abaixo da Ingestão Diária Aceitável (IDA)¹⁰ e AOEL indicadas pela *European Food Safety Authority* (EFSA).

Mesnage *et al.* (2013) investigaram a toxicidade de 9 diferentes formulações comerciais de GBHs. O cerne do estudo foi avaliar o grau de contribuição dos adjuvantes, que são declarados como meros “diluentes inertes” pelos fabricantes, para a toxicidade final das formulações. Para tal, avaliaram os efeitos da exposição por 24h de 3 diferentes tipos de células humanas: hepáticas (HepG2), embrionárias (HEK293) e placentárias (JEG3). Além disso, foram usados como controle: as formulações sem o Glifosato; o Glifosato puro; e POE-15¹¹ puro, que é o principal adjuvante presente nas formulações testadas. Os resultados indicaram que todas as

⁹ Do inglês *Acceptable Operator Exposure Level* (AOEL): definido como a quantidade máxima de substância ativa a qual o operador pode ser exposto sem quaisquer efeitos adversos para a saúde.

¹⁰ Ingestão Diária Aceitável (IDA): definido como a quantidade máxima de um produto químico que pode ser ingerido diariamente ao longo da vida sem risco apreciável para a saúde, e é baseado na ingestão mais alta que não causa efeitos adversos observáveis.

¹¹ A amina de sebo polietoxilada-15 (POEA-15) é um tensoativo não iônico, derivado de gorduras animais. É comumente usada como emulsificante ou agente umectante em formulações agroquímicas. Seu teor em formulações de Glifosato varia de 1%, em formulações comerciais, a 21% em produtos concentrados (Bradberry, 2004).

formulações são mais tóxicas que o Glifosato puro, com o POE-15 sendo o principal responsável pelo aumento de toxicidade às células humanas, e ainda que as formulações o contendo induziram a necrose celular, enquanto que o controle de glifosato promoveu apenas efeitos de desregulação endócrina ao entrar nas células. Concluíram, portanto, que os valores estabelecidos como dose diária aceitável estão superdimensionados e precisam ser revistos, já que foram, em sua maioria, produzidos a partir de estudos conduzidos com amostras de glifosato puro e não consideraram os efeitos de ampliação de toxicidade ocasionados pelos adjuvantes presentes nas formulações comerciais. Tal conclusão foi confirmada por outros autores, através de diferentes metodologias, consolidando a ideia de que o potencial lesivo à saúde humana dos GBHs é consideravelmente ampliado pelos adjuvantes (Tsui e Chu, 2003; Marc *et al.*, 2005; Cavalli *et al.*, 2013; Defarge *et al.*, 2016; Vanlaeys *et al.*, 2018).

Em 2015, a *International Agency for Research on Cancer* (IARC), que é um órgão vinculado à *World Health Organization* (WHO), classificou o Glifosato como "provavelmente cancerígeno em humanos" (Categoria 2A — que é usada quando existem evidências suficientes de que o agente é carcinogênico para animais, mas evidências limitadas ou insuficientes de que ele é carcinogênico para humanos). Tal classificação foi baseada em estudos epidemiológicos, em animais e *in vitro*, realizados por um grupo formado por 17 especialistas de 11 países (Guyton *et al.*, 2015; IARC, 2015).

Após tal constatação, a EFSA fez a primeira avaliação abrangente acerca do assunto, como parte do processo de renovação da licença de uso do Glifosato na União Européia (UE). O estudo concluiu que é improvável que o Glifosato represente um risco carcinogênico para humanos e que as evidências científicas não suportam a classificação na categoria 2A atribuída pela IARC (EFSA, 2015). Contudo, uma divergência importante entre os relatórios, para além das bases de artigos usadas, é que a EFSA analisou puramente o IA do Glifosato e seus sais, enquanto que o relatório da IARC centrou sua análise em formulações prontas de GBHs, que são mais tóxicas. Esse relatório também deu fruto a uma atualização no perfil toxicológico do Glifosato, com a proposta de novos valores de referência.

Em 2016, um grupo de pesquisadores da FAO e da WHO elaboraram um relatório conjunto sobre resíduos de pesticidas, onde avaliaram criticamente as informações levantadas pelos relatórios da IARC e da EFSA e ponderaram sobre motivações para as divergências nas conclusões, tentando chegar a um veredito. Uma das principais questões levantadas foi o fato da IARC ter centrado sua conclusão em análises de perigo e não do risco propriamente dito, desconsiderando aspectos relevantes sobre a exposição. O grupo concluiu que é improvável que o Glifosato represente um risco carcinogênico para os seres humanos, com uma exposição através da dieta.

Outras revisões a respeito dos riscos à saúde também foram elaboradas por agências canadenses, sul-coreanas, norte-americanas, japonesas, neozelandesas, australianas, francesas e suíças, as quais concordaram que não há evidências na literatura atual que permitam concluir que o Glifosato seja potencialmente carcinogênico ou que ofereça riscos à saúde por uma exposição através da dieta (PMRA, 2015; OSAV, 2015; APVMA, 2016; FSC, 2016; NZ EPA, 2016; Anses, 2016; Arla, 2017; US EPA, 2017; RDA, 2017).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), em sua Resolução nº 441/2020, também constata, após avaliação de 16 pareceres próprios e 3 externos, que o Glifosato não apresenta características mutagênicas ou carcinogênicas, renovando assim sua licença de uso no Brasil, mas com ressalvas, sendo elas: a proibição de formulações com concentração de POEAs acima de 20%; revisão das bulas e rótulos dos GBHs para a inclusão de informações sobre a obrigação do uso de tecnologias para diminuição de deriva¹² e de condições de bordadura¹³ para algumas doses específicas (Anvisa, 2020). Recentemente a agência reguladora de agricultura chilena, em sua resolução de nº 5328/2022, anunciou a proibição de todas os GBHs contendo POEAs no país (SAG, 2022).

¹² A deriva é definida como o deslocamento do produto pelo ar para um local diferente do planejado, durante ou depois da sua aplicação.

¹³ As condições de bordadura são uma série de medidas técnicas que visam reduzir ou evitar a deriva de agrotóxicos para áreas adjacentes àquelas em que eles são aplicados.

3.2.3 Efeitos no meio ambiente

O uso de GBHs, seja na agricultura ou em aplicações industriais e residenciais, implica na permeação de boa parte do produto aplicado no solo, uma vez que a técnica majoritária de aplicação é a pulverização e que uma boa parte do produto acaba não sendo absorvida pela superfície vegetal alvo (PMRA, 2015).

De acordo com dados fornecidos pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019), os GBHs podem apresentar uma persistência de baixa a alta¹⁴ nos tipos de solo encontrados no Brasil —Tempo médio de dissipação (DT₅₀)¹⁵ de 2 a 215 dias. Sua degradação no solo ocorre principalmente de forma microbiana, mas é altamente variável e dependente da composição do solo, variações climáticas, nível de umidade e atividade microbiana (Franz *et al.*, 1997; Coupe *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2018). Além disso, estudos de: adsorção/dessorção; lixiviação e cromatografia em camada fina, em amostras de solo; assim como diversas modelagens em condições de águas subterrâneas; critérios de Cohen *et al.* (1984); e a pontuação de ubiquidade das águas subterrâneas (GUS)¹⁶; reunidos no relatório da *Pest Management Regulatory Agency Health Canada*, indicam baixa mobilidade do Glifosato no solo, assim como predominância de seus resquícios em horizontes superiores e seu baixo potencial de lixiviação para águas subterrâneas (PMRA, 2015). Resultados esses que são confirmados pelos ensaios de mobilidade e adsorção realizados pelo Ibama para os diferentes tipos de solo encontrados no Brasil (IBAMA, 2019).

Em contrapartida, estudos indicam uma tendência do Glifosato a se ligar com íons de metais essenciais — como Ni, Fe e Mn — presentes no solo e formar quelatos estáveis, o que acaba por diminuir a disponibilidade desses metais para as plantações, efeito este que resulta numa diminuição inesperada na produtividade das colheitas, além de acentuar a persistência do Glifosato no solo (Richardson *et al.*, 1979). Essa persistência prolongada, seja por condições específicas do ambiente ou

¹⁴ O Ibama estipula que pesticidas com DT₅₀: entre 0 e 30 dias devem ser considerados pouco persistentes; entre 30 e 180 dias, moderadamente persistentes; entre 180 e 360 dias, muito persistentes; e maior que 360 dias, altamente persistentes (IBAMA, 2019).

¹⁵ Do inglês Dissipation Time (DT): definido como o tempo necessário para se dissipar 50% da massa original de uma dada substância.

¹⁶ Do inglês *groundwater ubiquity score* (GUS): é um valor calculado experimentalmente que relaciona meia-vida e K_{oc} (a partir de dados de laboratório) de pesticidas.

pelo uso de volumes cada vez mais exorbitantes nos últimos anos, acaba por perturbar diversas funções metabólicas de organismos não alvo dos ecossistemas expostos (Haney *et al.*, 2000; Pereira *et al.*, 2009; Rogacz *et al.*, 2020; Gill, 2019).

Estudos desenvolvidos por Correia e Moreira (2010) evidenciaram a diminuição do peso corporal médio e da taxa de reprodução de populações de minhocas expostas ao uso excessivo de glifosato.

Outros estudos, mostram evidências de diminuição da viabilidade de casulos, de variações morfológicas graves e de danos genéticos em populações de minhocas presentes em solos tratados com glifosato (Piola *et al.*, 2013; García-Torres *et al.*, 2014).

Em paralelo, um estudo elaborado por Burlew (2010) indica que o uso excessivo de glifosato tem afetado populações de abelhas em todo o mundo, uma vez que elimina possíveis fontes alimentares, ao destruir plantas não cultivadas e também ao exterminar bactérias benéficas de seus intestinos, gerando outros efeitos toxicológicos. Tendo em vista o papel fundamental: das minhocas na transformação de matéria orgânica em húmus e na aeração dos solos; assim como, o das abelhas para manutenção do ecossistema global — visto que são o mais eficiente agente polinizador de cerca de 80% das plantas com flores encontradas na superfície do planeta —; os desequilíbrios gerados em suas populações podem acarretar resultados extremamente negativos, não só no agronegócio, mas também no meio ambiente como um todo (Gill, 2019).

Apesar do baixo potencial de lixiviação do glifosato para águas profundas, existem diversas outras rotas para contaminação de corpos aquáticos superficiais, como: escoamento superficial, muitas vezes promovido pelo seu carreamento por águas pluviais; pulverização direta, comum em pulverizações aéreas de larga escala; e imprudência ou imperícia nos procedimentos de aplicação, muitas vezes pela lavagem inadequada dos equipamentos utilizados (Annett *et al.*, 2014). Ademais, resultados reportados na literatura indicam que tanto a frequência quanto a magnitude dessas contaminações superficiais estão diretamente relacionadas à proximidade, espacial e temporal, das aplicações do herbicida em questão (Goldsborough e Beck, 1989; Edginton *et al.*, 2004). Tal fenômeno tem sido frequentemente ligado a eventos pluviométricos que, por sua vez, acarretam o escoamento do glifosato por canais preferenciais direcionados a corpos de água, os quais são comumente gerados pela

erosão superficial, ocasionada pela chuva, das áreas tratadas com os herbicidas (Peruzzo *et al.*, 2008).

De acordo com Singh *et al.* (2020), o glifosato é muito solúvel em água e muito pouco volátil, e seu tempo de meia vida em sistemas aquáticos pode variar entre 2 e 91 dias, sofrendo forte influência da composição da água e de fatores climáticos, como temperatura e nível de exposição à luz, podendo chegar a 315 dias em água salgada a 31°C e sem exposição à luz. Estudos realizados por Contardo-Jara *et al.* (2009) indicam que a bioacumulação de glifosato em espécies aquáticas pode ser maior do que a prevista através da simples análise de seu ($\log K_{ow}$)¹⁷ e que esse efeito é acentuado pela presença dos POEAs, os quais já tem um potencial de bioacumulação por si só.

Nos últimos anos, diversos estudos vêm mostrando os potenciais impactos negativos da exposição ao Glifosato em espécies aquáticas como algas (Sáenz *et al.*, 1997; Romero *et al.*, 2011), crustáceos (Alberdi *et al.*, 1996; Frontera *et al.*, 2011), anfíbios (Costa *et al.*, 2008; Lajmanovich *et al.*, 2010) e peixes (Cattaneo *et al.*, 2011; Gluszczak *et al.*, 2011; Annett *et al.*, 2014; Gill *et al.*, 2021). Tais perigos também podem ser verificados através dos ensaios de toxicidade para organismos não alvo disponíveis no relatório de perfil ambiental do Ibama. Os ensaios são elaborados tanto para o Glifosato na forma ácida quanto nas formas de sal de amônio e de sal de isopropilamina. Neles pode-se verificar uma maior toxicidade relativa do glifosato ácido em relação às demais formas. Os resultados dos testes indicam: de pouca a muita toxicidade¹⁸, para espécies de algas e peixes; e de pouca a alta toxicidade, para espécies de crustáceos (IBAMA, 2019). Classificações estas que podem estar subdimensionadas, dados os efeitos propostos por Contardo-Jara *et al.* (2009), uma vez que os ensaios são realizados com derivações comerciais puras da molécula de glifosato, as quais não incluem os demais componentes de suas formulações que são presumidamente capazes de ampliar suas respectivas toxicidades.

¹⁷ Esse coeficiente é uma medida da afinidade de uma substância por lipídios, sendo determinado pela quantidade de soluto que se dissolve em octanol em relação à quantidade que se dissolve em água, e é comumente usado como indicador do potencial de bioacumulação de compostos químicos.

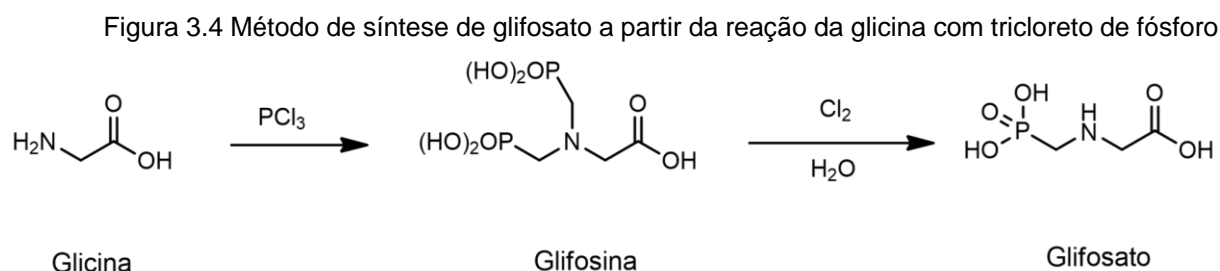
¹⁸ O IBAMA estipula, para organismos aquáticos – microcrustáceos, algas e peixes –, que: $0 \leq CL_{50}/CE_{50} < 1$ mg/kg é altamente tóxico; $1 \leq CL_{50}/CE_{50} < 10$ mg/kg é muito tóxico; $10 \leq CL_{50}/CE_{50} < 100$ mg/kg é medianamente tóxico; e $CL_{50}/CE_{50} \geq 100$ mg/kg é pouco tóxico (IBAMA, 2019).

3.3 Glifosato: Rotas de Produção

Existem diferentes métodos de obtenção de glifosato (N-(fosfometil)-glicina), que se diferem pelo conjunto dos materiais de partida para a síntese (Yushchenko *et al.*, 2021). Uma característica comum a todos esses métodos é o isolamento do produto desejado por precipitação a partir de água ou de soluções aquosas de álcool (Fu *et al.*, 2010; Yushchenko *et al.*, 2021).

3.3.1 Síntese de glifosato a partir da glicina (ácido iminoacético)

Um dos primeiros métodos de síntese de glifosato foi proposto na antiga URSS. O processo ocorre a partir da reação da glicina com o tricloreto de fósforo (PCl_3) (Figura 3.4). Cada molécula de glicina consome dois átomos de fósforo, formando o intermediário N-N-bis-fosfometil-glicina (glifosina), que é, em seguida, oxidado com cloro molecular a glifosato (S.U.Pat. Nº. 1,112,760 apud Yushchenko *et al.*, 2021).

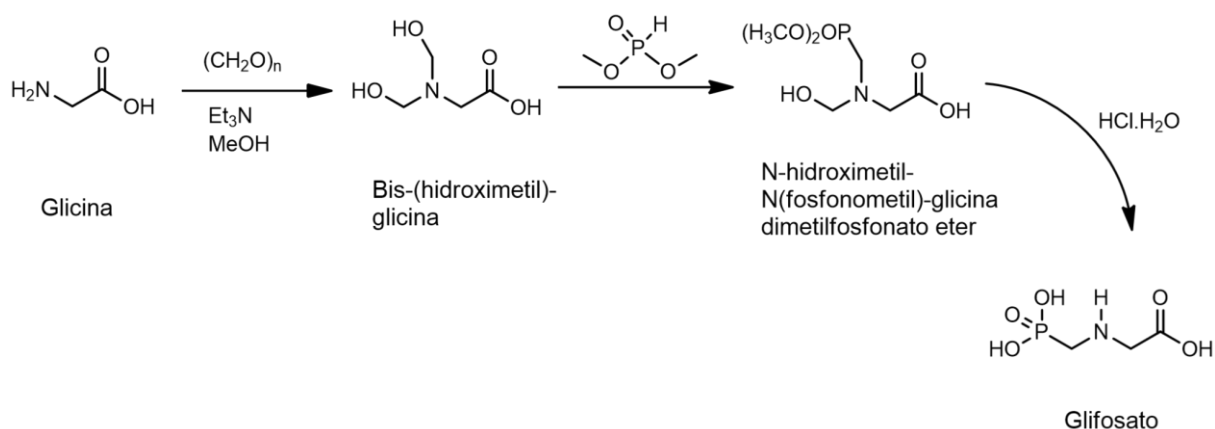


Fonte: Elaboração própria a partir de Yushchenko *et al.* (2021).

A grande demanda de tricloreto de fósforo bem como a utilização de cloro, altamente tóxico, são desvantagens desse método, o que fez necessária a busca por rotas alternativas.

Uma rota comum na China, faz uso de formaldeído em excesso reagindo com a glicina em um meio não aquoso de metanol/trietilamina, formando o intermediário bis-hidroximetil-glicina (Figura 3.5). A interação deste composto com o dimetilfosfito leva ao dimetil fosfanato que é hidrolisado com ácido clorídrico concentrado para formar o glifosato, com 85% de rendimento (Zhou *et al.*, 2012; Yushchenko *et al.*, 2021).

Figura 3.5 Método de obtenção de glifosato a partir da reação da glicina com formaldeído em meio não aquoso de metanol/trietilamina

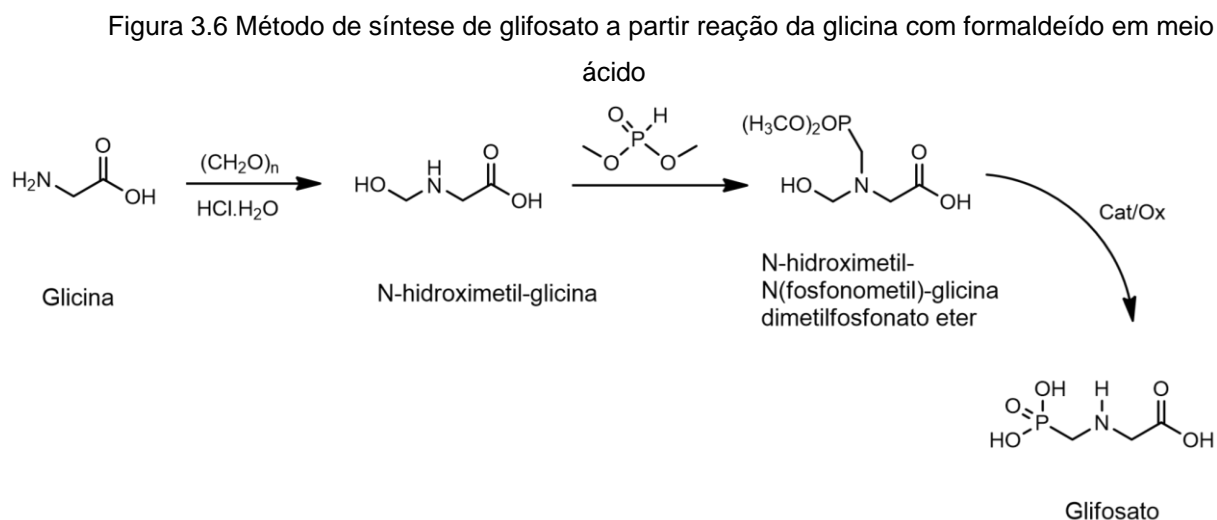


Fonte: Elaboração própria a partir de Yushchenko *et al.* (2021).

Este processo, quando realizado em larga escala, apresenta igualmente desvantagens como: dificuldades de processamento dos resíduos gerados; baixa seletividade; e necessidade de um alto investimento. A trietilamina, por exemplo, como catalisador necessário no processo, é um poluente ambiental nocivo à saúde humana, portanto, é necessário investir em equipamentos para sua recuperação (Zhou *et al.*, 2012). Além disso, a seletividade do processo não é suficiente, sendo observado que o fosfito dialquil pode, sob certas condições, alquilar os ânions nucleofílicos possivelmente presentes, levando assim a reações colaterais. Assim, o produto final fica consideravelmente contaminado, fazendo-se necessária uma purificação adicional, a fim de obter o produto de pureza desejada (Yushchenko *et al.*, 2021).

Com o objetivo de contornar tais problemas, uma das soluções propostas, mantendo a ideia geral, foi substituir a trietilamina por alcóxidos alcalinos (Na, Li, K). Nesta opção foram relatados rendimentos na ordem de 95% de glifosato, sendo necessários sistemas para purificação do álcali (U.S.Pat. Nº 4,486,359; Yushchenko *et al.*, 2021). Uma rota alternativa (CN.Pat. Nº 106,543,222), proposta recentemente em 2017, substituiu o dimetil fosfito por ácido fosforoso, que reage com a bis-(hidroximetil)-glicina em quantidade equimolar. A fosfonilação ocorre a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, e a remoção do grupo metilol por oxidação, com oxigênio na presença de carvão ativado ou com peróxido de hidrogênio aquoso na presença de tungstato ou molibdatos, leva à conversão do dimetilfosfanato em glifosato, com um rendimento de até 87% (Yushchenko *et al.*, 2021).

Uma outra abordagem utiliza quantidade equimolar de formaldeído e glicina, em meio ácido, formando N-hidroximetil-glicina (Figura 3.6). O glifosato se forma, como resultado da fosfonilação do composto seguida pela hidrólise do dimetilfosfonato, com aproximadamente 80% de rendimento (Zhou *et al.*, 2012; Yushchenko *et al.*, 2021). Contudo, a necessidade de usar dimetilfosfito continua sendo uma desvantagem comum a esses métodos.



Fonte: Elaboração própria a partir de Yushchenko *et al.* (2021).

Os métodos acima requerem um controle rigoroso da dosagem dos reagentes e das condições de temperatura. Quando esses parâmetros se desviam dos valores ótimos, a glifosina é o produto principal, com a N-metil-glicina como um subproduto (Pine e Sanchez, 1971; Yushchenko *et al.*, 2021).

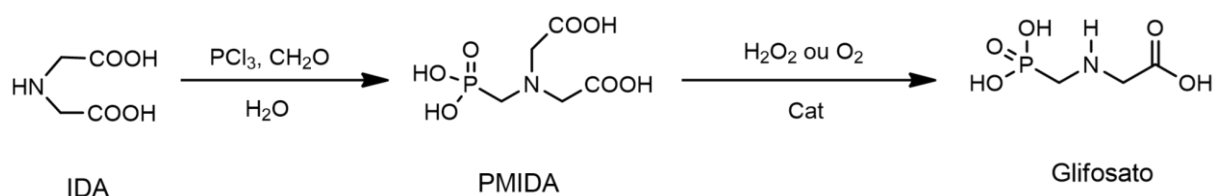
O uso de uma grande quantidade de ácidos e/ou bases e o controle rigoroso da proporção de reagentes e condições de temperatura da reação são algumas das fragilidades apresentadas nesses processos, fazendo com que a rota para a síntese do glifosato, via glicina seja substituída por um método mais eficiente, baseado no uso do ácido iminodiacético (IDA), seguido pela oxidação do ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético (PMIDA) à glifosato (Yushchenko *et al.*, 2021).

3.3.2 Síntese de glifosato a partir de ácido N-(fosfometil)-iminodiacético (PMIDA)

O uso do PMIDA como precursor do glifosato foi proposto durante estudos exploratórios de Robertson (1927), fornecendo um glifosato de ótima qualidade com a mais alta eficiência e rendimento superior a 85% do produto desejado.

A síntese de PMIDA foi realizada por fosfometilação de IDA com formaldeído e tricloreto de fósforo, conforme o indicado na Figura 3.7 (C.N.Pat. N° 102,952,159). O PMIDA resultante é pouco solúvel em água e quase insolúvel em soluções aquosas de álcool, portanto, pode ser decantado e/ou filtrado (Yushchenko *et al.*, 2021).

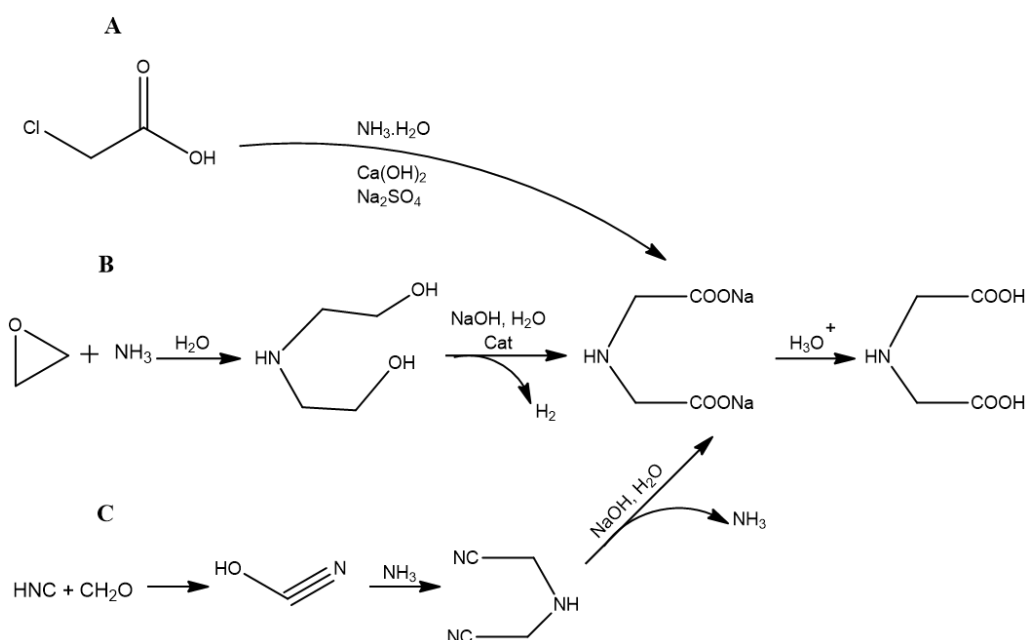
Figura 3.7 Síntese de glifosato a partir do ácido iminodiacético (IDA)



Fonte: Elaboração própria a partir de Yushchenko *et al.* (2021).

Três rotas possíveis para a síntese de glifosato via IDA (Figura 3.8) em produção industrial podem ser utilizadas e serão melhor descritas a seguir.

Figura 3.8 Métodos de síntese de IDA no processo de preparação de glifosato



Fonte: Elaboração própria a partir de Yushchenko *et al.* (2021).

O método A apresentado na Figura 3.8 consiste na neutralização do ácido cloroacético em solução aquosa com hidróxido de amônio concentrado, em presença de hidróxido de cálcio em pó, que facilita a liberação do amoníaco, promovendo a substituição nucleofílica em temperatura elevada. A solução resultante é filtrada e concentrada para remover o excesso de amoníaco, e o IDA é liberado do sal de ácido iminodiacético (DSIDA) pela adição de ácido clorídrico, com rendimento de 91% (Robertson, 1927; Ogata *et al.*, 1968; Gulyas *et al.*, 2001; Yushchenko *et al.*, 2021).

O método B, apresentado na Figura 3.8, consiste na reação do óxido de etileno com amônia líquida, para obtenção da mistura de monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), e trietanolamina (TEA). A DEA é oxidada em ácido iminodiacético dissódico (DSIDA) na presença de um catalisador à base de cobre, em condição básica e em solução aquosa, a reação acontece em um reator pressurizado e em batelada. As condições dessa reação são: uma faixa de temperatura de 120 a 220 °C, já que acima de 220 °C há perda de seletividade do catalisador e abaixo de 120 °C a reação é mais lenta; uma faixa de pressão entre 4,8 e 29,0 atm, optando-se pela menor pressão dessa faixa que seja capaz de manter a reação em fase líquida, uma vez que menores pressões favorecem a cinética dessa reação; uma quantidade de álcali na proporção de 1 a 2 equivalentes a quantidade de grupos hidroxilas a serem utilizados na reação, de preferência uma solução aquosa de hidróxido de sódio (U.S.Pat. Nº 5,292,936; U.S.Pat. Nº 5,367,112). As condições ótimas para o processo, reportadas na U.S.Pat. Nº 5,627,125, foram: batelada de 132 minutos; temperatura fixada em 155 °C; proporção de 0,36 mol de DEA para 0,77 mol de uma solução aquosa 50% de NaOH e mais 47,5g de água destilada; adição de 15,0 do catalisador Cu-Pt descrito na patente; taxa de agitação da autoclave fixada em 800 rpm; e pressão fixada em 10,2 atm; assim, obtém-se um rendimento de DSIDA de 95,1%. Essa solução contendo DSIDA é então acidificada, geralmente por ácido clorídrico, e a recuperação do IDA formado é feita a partir de sua cristalização e posterior filtração, com 91% de rendimento (Gulyas *et al.* 2001; Chen *et al.*, 2009). Essas etapas de recuperação do IDA implicam em grandes gastos adicionais para a planta, devido aos sistemas de recuperação e purificação necessários.

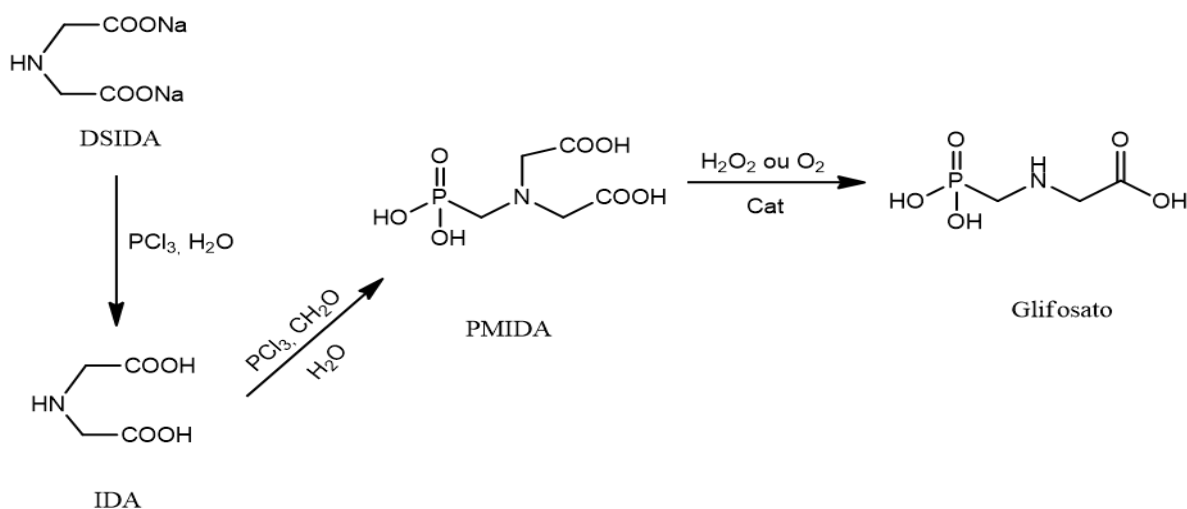
Outro método para a desidrogenação da DEA a IDA foi proposto por Andreev *et al.* (2017), nele a síntese ocorre também em duas etapas, mas formando o intermediário N-2-(hidroxietil)-glicina (HEG), e elas ocorrem em um reator de microcanais contendo um catalisador de cobre suportado em uma base de ZrO_2 que opera em modo contínuo. O rendimento ótimo de IDA encontrado pelo autor foi de 81% e ocorreu na temperatura de 190 °C, com 1,8 minutos de tempo de residência e com uma faixa de pressão entre 0,5 e 20 atm.

O método C apresentado na Figura 3.8, consiste na reação do ácido cianídrico com o formaldeído para formar a gliconitrila, que reage com a amônia para obtenção da iminodiacetonitrila (IDAN) (U.S.Pat. Nº 4,895,971; U.S.Pat. Nº 3,167,580). A IDAN é, então, hidrolisada em presença de hidróxido de sódio aquoso, para obtenção do ácido iminodiacético dissódico (DSIDA) e do subproduto amoníaco, que é recuperado e reciclado para a preparação da iminoacetona. O ácido iminodiacético (IDA) pode então ser obtido a partir da acidificação da solução aquosa do DSIDA por ácido clorídrico com rendimento superior a 80% (C.N.Pat. Nº 101,445,464).

A obtenção do glifosato se dá pela fosfonometilação de quaisquer materiais de partida que possam servir como fonte de IDA, incluindo o DSIDA, o sal ácido mineral forte da IDA (IDA.HCl) ou a própria IDA, essa reação tem a geração da PMIDA como produto, que é então oxidada a glifosato, conforme o indicado na Figura 3.9 (U.S.Pat.Nº 4,724,103; U.S.Pat.Nº 4,775,498; C.N.Pat.Nº 1,329,006, U.S.Pat.Nº 3,969,398). A patente que idealizou a obtenção de PMIDA a partir da DSIDA foi a U.S.Pat. Nº 4,724,103, nela a síntese também ocorre através da reação de Mannich, que é uma reação orgânica onde ocorre a aminoalquilação de um carbono ativado (ácido) situado junto de um grupo funcional carbonilo, por formaldeído e uma amina primária ou secundária ou amoníaco, mas, nesse caso, não há necessidade da conversão a IDA e nem de sua purificação, tornando os métodos que empregam essa etapa extra obsoletos. Por outro lado, a patente U.S.Pat.Nº 5,688,994 otimizou esse processo, simplificando as etapas e diminuindo a geração de subprodutos indesejados. Os possíveis subprodutos desse processo são: a hexametiltriâmina fosfórica (HMPA), que pode ser formada através da reação entre o ácido fosfórico e o formaldeído; e o ácido N-metil iminodiacético (NMIDA), que pode ser formado através da reação entre o IDA e o formaldeído. Ambos os subprodutos podem ter sua formação mitigada com a manutenção do excesso de HCl no meio reacional. A

metodologia empregada na patente em questão que trouxe o maior rendimento foi: adição de 512 g de uma solução aquosa de DSIDA 41,5% m/m; temperatura inicial do processo fixada em 85 °C; adição de 173g de PCl₃, por 28 minutos; adição de mais 65g de PCl₃; ajuste das condições reacionais para 130 °C e 1,85 atm; adição simultânea de mais 199g de PCl₃, por 44 minutos, de 219 g de uma solução aquosa de formaldeído 43,3% m/m, por 60 minutos, e de 769g de uma solução aquosa de DSIDA 41,5% m/m, por 54 minutos; uma vez que todas as adições tenham sido concluídas, manutenção do processo por mais 60 minutos; por fim, resfria-se a solução e filtra-se o produto, obtendo-se um rendimento de PMIDA de 97%.

Figura 3.9 Fosfonometilação de DSIDA e oxidação de PMIDA em glifosato



Fonte: Elaboração própria a partir de U.S.Pat. Nº 4,724,103.

A disponibilidade de matérias-primas — ácido cianídrico, ácido cloroacético ou óxido de etileno e amônia — é um fator importante e muitas vezes determinante para a escolha da substância de partida no processo de obtenção de glifosato. Uma comparação entre as rotas explicitadas, a partir de IDA, leva a conclusão de que o processo de desidrogenação catalítica de DEA parece ser o mais atrativo. Isto ocorre, pois, a taxa de geração de resíduos por unidade de produto é mais baixa, e não se faz necessário o uso de ácidos altamente tóxicos como cloroacético e cianídrico (Yushchenko *et al.*, 2021). Além disso, outra vantagem do processo é a ausência de subprodutos da bifosfonilação, inevitavelmente formados na reação de Kabachnik-Fields com aminas primárias ou hidroxietilaminas (Cherkasov e Galkin, 1998). Em estudos para a definição de um processo produtivo de glifosato, Abia (2016) observou

como vantagens do processo DEA, em comparação com alternativas sintéticas, a obtenção de produto com pureza superior a 93% e a boa taxa de recuperação. Tian *et al.* (2012) utilizaram critérios como intensidade de massa, toxicidade, eficiência dos elementos chave do processo, consumo de energia, natureza dos resíduos, dentre outros em uma classificação multicritério para avaliar as alternativas sintéticas em escala comercial do glifosato. Eles concluíram que o processo da DEA é o mais verde dentre os citados, seguido do processo da glicina e do processo do HCN. A Tabela 3.1 apresenta os resultados da análise multicritério realizada por Tian *et al.* (2012).

Tabela 3.1 Índice global da análise multicritério dos três processos de produção de glifosato

Critério	Métricas	Processo HCN	Processo DEA	Processo Glicina
Complexidade sintética	Número de etapas sintéticas	1	3	2
	PMI	2	3	1
Intensidade de massa	Entrada de carbono elementar por saída de glifosato	1	3	2
	Entrada de azoto elementar por saída de glifosato	1	3	2
	Entrada de fósforo elementar por saída de glifosato	2	2	1
	Entrada de cloro elementar por saída de glifosato	2	2	1
Eficiência dos elementos-chave	Eficiência de carbono	2	3	1
	Eficiência de nitrogênio	1	3	2
	Eficiência de fósforo	2	2	1
Eficiência energética	Consumo de energia por produção de glifosato	3	1	2
	Carbono elementar nos resíduos por produção de glifosato	1	3	2
Natureza dos resíduos	Azoto elementar nos resíduos por produção de glifosato	1	3	2
	Fósforo elementar nos resíduos por produção de glifosato	2	2	1
	Cloro elementar nos resíduos por produção de glifosato	1	1	2
Custo econômico	Custo das matérias-primas para a produção de 1000 kg de glifosato	3	1	2
Toxicidade dos materiais	Representada pelo LD50 ou LC50 do material mais tóxico	1	2	2
Pontuação total		26	35	28

Fonte: Adaptado de Tian *et al.* (2012).

Assim, segundo Yushchenko *et al.* (2021), a síntese de glifosato a partir de DEA parece ser o método ideal, do ponto de vista de redução do impacto antropogênico no meio ambiente e de minimização do custo do produto. Os oxidantes utilizados, oxigênio ou soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, são eficientes, tecnologicamente simples e causam menos impactos ambientais. O uso de cada um

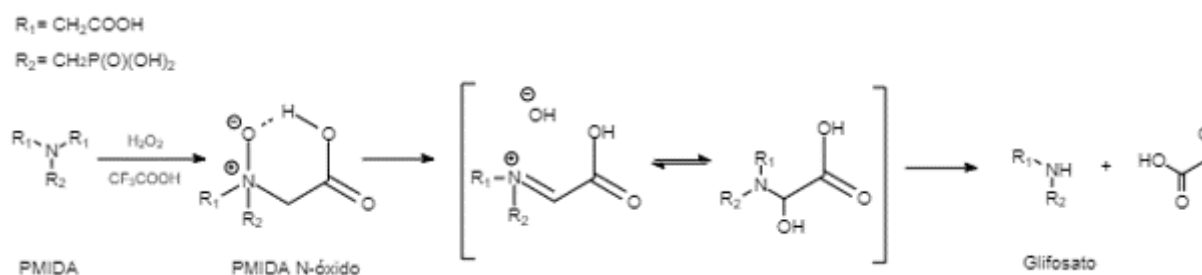
desses reagentes apresenta vantagens e desvantagens, sendo o uso dos catalisadores de oxidação do PMIDA a glifosato um fator comum e fundamental nesses métodos.

A escolha de um catalisador para a oxidação do PMIDA depende principalmente do oxidante a ser utilizado. A oxidação com oxigênio ocorre na presença simultânea de catalisadores solúveis e sólidos na mistura reacional — sulfatos de cobalto, manganês ou vanádio. Algumas patentes também reivindicam a utilização de carbonos ativos como catalisadores para a descarboxilação oxidativa mais rápida de PMIDA, em $\text{pH} < 4$ ou $\text{pH} > 6$ (Pinel *et al.*, 1999). A remoção de óxidos da superfície de catalisadores de carvão ativado, por tratamento térmico, pode produzir um aumento da atividade para o dobro (c), e a conversão completa do substrato ocorre apenas em altas cargas de catalisador em quantidades de até 25% da massa do substrato (Pinel *et al.*, 1999; Yushchenko *et al.*, 202). A principal desvantagem desses catalisadores é a oxidação adicional do glifosato resultante. Para que seja possível a diminuição da quantidade de catalisador, podem ser utilizados catalisadores à base de platina e/ou paládio, inclusive em composição com outros metais suportados em materiais de carbono. A seletividade do glifosato atinge um máximo de 95% a uma pressão de oxigênio de 3 atm e um tempo de reação de ~3 h (Pinel *et al.*, 1999; Yushchenko *et al.*, 2021), sendo uma desvantagem, a necessidade de uso de um excesso de pressão para atingir a concentração necessária de O_2 na mistura de reação (Yushchenko *et al.*, 2021).

Um método tecnologicamente mais avançado que os descritos anteriormente é a oxidação, em fase líquida, do PMIDA com peróxido de hidrogênio, que ocorre em condições relativamente suaves: à pressão atmosférica e a uma faixa de temperaturas abaixo de 100 °C (Tian *et al.*, 2012; Yushchenko *et al.*, 2021).

De acordo com o processo desenvolvido por Franz (US.Pat. Nº 3,954,848), o PMIDA também pode ser oxidado por peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos juntamente com ácidos orgânicos ou inorgânicos (Figura 3.10). Esse processo ocorre a uma faixa de temperaturas entre -30 e 95 °C, e para cada mol de PMIDA são utilizados de 2 a 3 moles de agente oxidante (H_2O_2) e 1 mol de ácido, fornecendo um rendimento de glifosato de aproximadamente 76%. A principal desvantagem dessa abordagem é a necessidade de usar grandes quantidades de oxidantes ambientalmente desfavoráveis e ácidos fortes.

Figura 3.10 Oxidação de PMIDA com peróxido de hidrogênio na presença de ácido trifluoracético

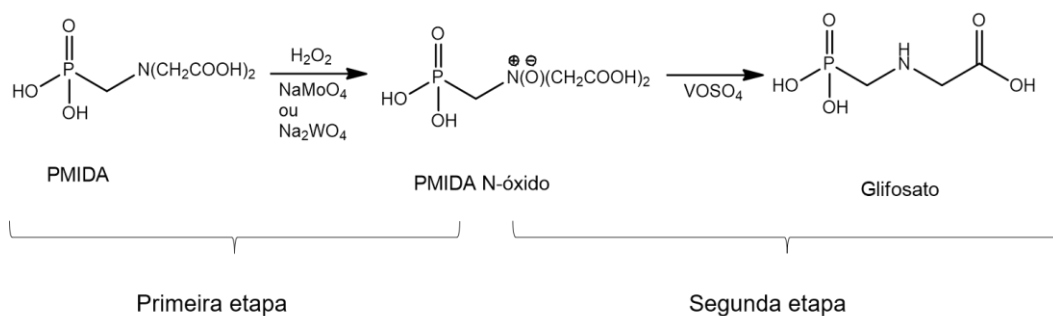


Fonte: Adaptado a partir de US.Pat. Nº 3,954,848.

Quando o carvão ativado é usado como catalisador, sua carga é de 0,16 a 0,25g por grama de PMIDA, e o consumo de H_2O_2 é de 2 a 5 mol por mol de PMIDA, com o rendimento de glifosato não ultrapassando 77% (US.Pat. Nº 5,948,938). O uso de grandes cargas de catalisador exige a solução do problema de descarte do mesmo, o que se torna uma desvantagem significativa, pois pode deteriorar consideravelmente as características ambientais do processo (Yushchenko *et al.*, 2021).

Um método simples de síntese do glifosato pela oxidação catalítica em fase líquida de PMIDA com peróxido de hidrogênio em duas etapas (Figura 3.11) foi proposto por Fields (US.Pat.No. 5,023,369) e patenteadado pela Monsanto:

Figura 3.11 Síntese do glifosato através da fase de síntese do PMIDA N-óxido

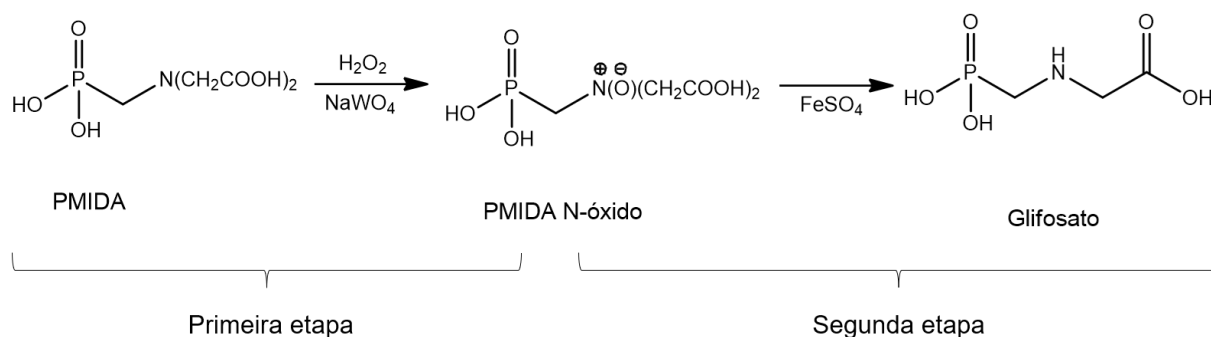


Fonte: Adaptado a partir de Yushchenko *et al.* (2021).

A primeira etapa desse processo ocorre entre 65 e 75 °C. O PMIDA é oxidado a N-óxido, em solução aquosa de H_2O_2 a 47%, na presença de compostos de molibdênio e/ou tungstênio solúveis em água, por exemplo, tungstato de sódio (Na_2WO_4) ou molibdato de sódio (Na_2MoO_4). A segunda etapa envolve a conversão do intermediário em glifosato, realizada pela adição de 0,3 mol % de sulfato de vanadila (VOSO_4). A conversão obtida é maior que 96% e a seletividade para o

glifosato ~ 91%. Em paralelo, a patente US.Pat.No. 5,043,475 reportou um processo semelhante (Figura 3.12), com conversão de glifosato de 99,5% e uma seletividade de 93,7%, para isso, o método empregado foi: adição de 25 mL de água, 20 g de PMIDA, 7,1 g de solução aquosa de peróxido de hidrogênio 47% m/m e 0,05 g de tungstato de sódio; temperatura mantida em 65 °C por 58 minutos; temperatura resfriada a 55 °C e reação mantida por mais 30 minutos; temperatura resfriada a ambiente; adição de 0,02 g de sulfato ferroso (FeSO₄); temperatura mantida abaixo de 70°C por 30 minutos; por fim, o produto foi filtrado.

Figura 3.12 Síntese do glifosato através da fase de síntese do PMIDA N-óxido



Fonte: Adaptado a partir de US.Pat.No. 5,043,475.

Embora a eficiência das abordagens acima para a oxidação de PMIDA com H₂O₂ aquoso para glifosato seja alta, suas desvantagens comuns são o uso de quantidades equivalentes de ácidos minerais, catalisadores especiais para a oxidação de PMIDA a PMIDA N-óxido e aditivos especiais ou reagentes não estequiométricos para conversão de PMIDA N-óxido em glifosato, contudo, ainda são a mais simples e vantajosas opções sintéticas (Yushchenko *et al.*, 2021).

3.4 Derivados do Glifosato

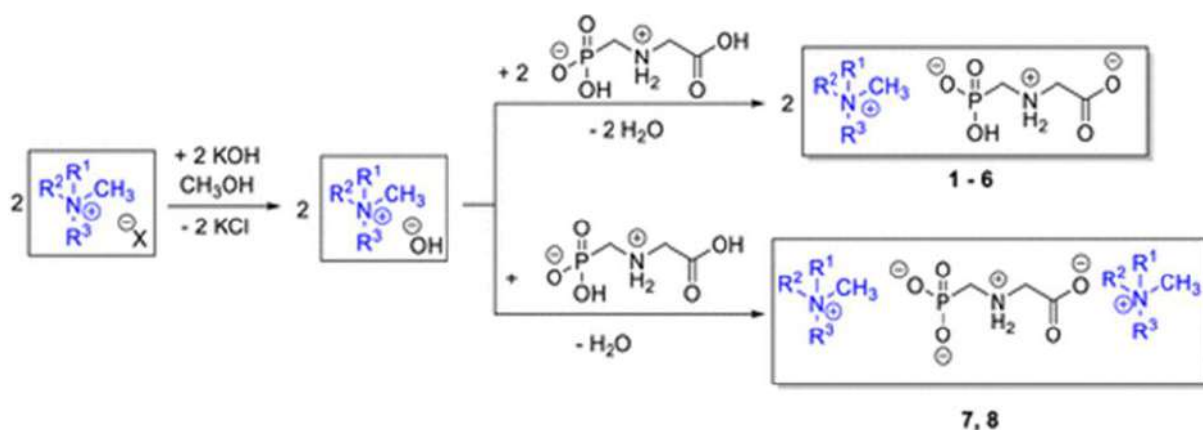
Baseando-se nas evidências coletadas acerca da toxicidade do glifosato na seção 3.2 deste trabalho e no fato de ele ainda ser o IA mais utilizado em formulações de herbicidas no mundo, justifica-se a busca por derivados alternativos que possam ser tão eficazes quanto ele ou mais, mas que tenham um menor potencial lesivo para o meio ambiente e para a saúde humana. Nesse sentido, diferentes derivados de

glifosato têm sido sintetizados por diferentes pesquisadores ao longo dos últimos anos (Pernak *et al.* 2014; Gill, 2019; Rogacz *et al.*, 2020; Gill *et al.*, 2021).

Estudos realizados por Pernak *et al.* (2015) concluíram que derivados lipofílicos de diversos agrotóxicos comerciais apresentam uma melhoria em sua atividade herbicida, o que está em consonância com os resultados obtidos por Rogacz *et al.* (2020) e Porciuncula (2019). Eles sintetizaram respectivamente em seus estudos: N-[aril(fosfono)metil]-glicinas, a partir do Glifosato; ésteres e amidas graxas, a partir de 2,4-D e de Propanil, usando ácidos graxos de cadeia longa. Em consonância, Gill (2019) sintetizou diversos compostos orgânicos a partir de glifosato, usando álcoois, aminas de cadeia curta, dentre outros compostos. Além da melhoria na atividade herbicida, todos obtiveram diminuição da toxicidade relativa a organismos não alvo presentes no solo, em comparação com IAs dos principais herbicidas comerciais, como: 2,4-D, Propanil, MCPA e Glifosato, mostrando-se alternativas viáveis para se contornar alguns dos principais problemas atrelados ao uso de GBHs expostos neste trabalho.

Pernak *et al.* (2014) sintetizaram oito novos líquidos iônicos herbicidas (HILs) à base de glifosato via reação ácido-base entre os hidróxidos de amônio correspondentes e o glifosato ácido livre. Desses derivados, seis são HILs monoaniônicos de glifosato e dois HILs dianiônicos de glifosato, e foram sintetizados usando uma abordagem de duas etapas (Figura 3.13). A primeira etapa envolveu a utilização de uma reação de troca iônica de KOH. A segunda etapa envolveu uma reação ácido-base direta entre o cátion hidróxido e glifosato ácido livre, em estequiometria 1:1 (HILs monoaniônicos 1-6) ou 2:1 (HILs dianiônicos 7-8). Todos os HILs (Tabela 3.2) foram obtidos em altos rendimentos (>93%) e com alta pureza (>95%).

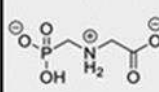

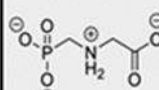
Figura 3.13 Síntese de HILs Monoaniônicos (1 – 6) e Dianiônicos (7 e 8) de Glifosato



Fonte: Adaptado a partir de Pernak *et al* (2014).

R₁, R₂ e R₃ são definidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Líquidos iônicos herbicidas à base de glifosato

	HIL	Cation	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Estado a 25°C	T _g (°C)	T _{dec} (°C)	T _{5% início} (°C)
 Monoanion	1	$R^2 R^1 N^{\oplus} R^4$ R^3	CH ₃	Benzil	Alquil	CH ₃	Líquido	-28	310	159
	2		(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	Alquil	CH ₃	Cera	-17	342	208
	3		(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	Alquil	CH ₃	Cera	-45	305	170
	4		CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	Cera	-11	218	161
	5		CH ₃	Alquil	Alquil	CH ₃	Sólido	(38, 45)	353	196
	6	 $R^2 R^1$	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	-	-	Cera	-26	249	140
 Dianion	7	$R^2 R^1 N^{\oplus} R^4$ R^3	CH ₃	Benzil	Alquil	CH ₃	Líquido	-15	265	148
	8		(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	Alquil	CH ₃	Cera	-37	290	155

Fonte: Adaptado a partir de Pernak *et al* (2014).

T_g — temperatura de transição vítrea;

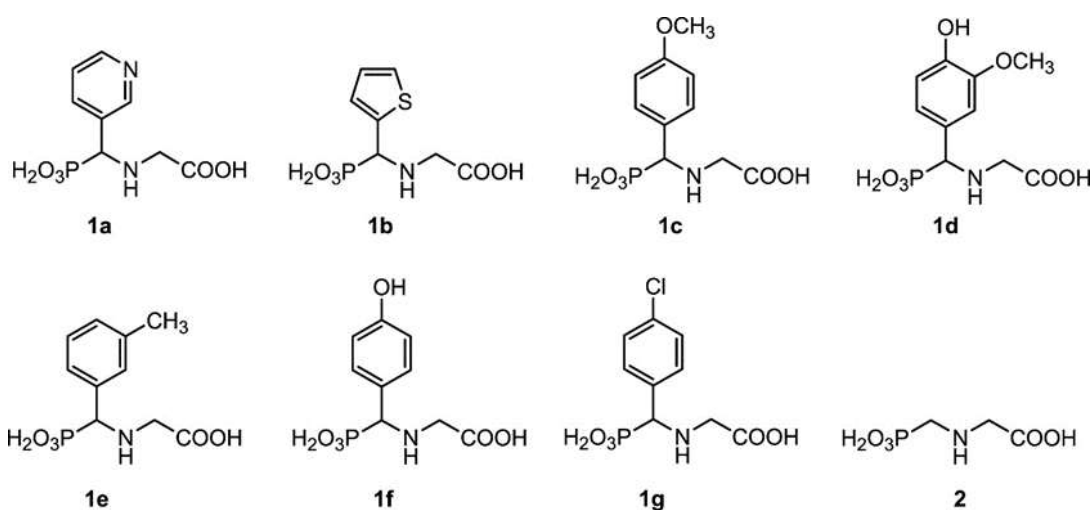
T_{dec} — temperatura de decomposição;

T_{5% início} — temperatura de decomposição de 5% da amostra.

Para avaliar a atividade herbicida dos derivados sintetizados, Pernak *et al* (2014) realizaram ensaios em *Centaurea cyanus*, *Chenopodium album* e *Sinapis alba*, com taxas de aplicação de 180g/ha e 360 g/ha de soluções aquosas dos derivados produzidos. Os resultados foram comparados com os de uma solução de Roundup 360 SL — uma das formulações de GBH da Monsanto — e com o grupo de controle — onde não houve pulverização. Os resultados obtidos demonstraram que todos os HILs testados apresentaram eficácia semelhante ao glifosato na dose recomendada (180g/ha), enquanto que os compostos 3 e 5 exibiram atividade consideravelmente maior em *Centaurea cyanus*. Já em *Sinapis alba*, todos os HILs foram mais eficazes do que o herbicida comercial na taxa de aplicação de 180g/ha. Nesta mesma dosagem, a eficácia de todos HILs foi de 2,5 a 3 vezes maior quando comparados à formulação comercial para a *Chenopodium album*. Destes, os dianiônicos, amostras 7 e 8, foram os mais eficazes. Em geral, todos os HILs apresentaram eficácia semelhante à formulação comercial para a dose de aplicação de 360 g/ha. Em testes de campo os derivados monoaniônicos apresentaram resultados satisfatórios, com erradicação quase completa do capim-cama, comparável à formulação comercial Roundup 360 SL (Pernak *et al.*, 2014).

Na busca por uma alternativa herbicida menos tóxica para o meio ambiente, Rogacz *et al.* (2020) sintetizaram novas moléculas de N-[aril(fosfono)metil]glicinas 1a-g, ácidos aminofosfônicos derivados de glifosato (Figura 3.14).

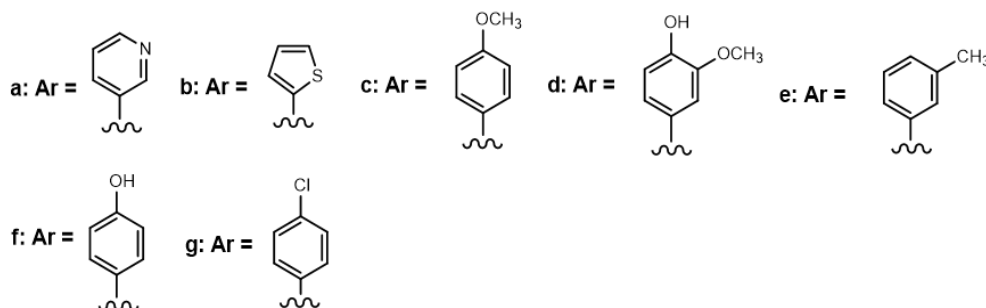
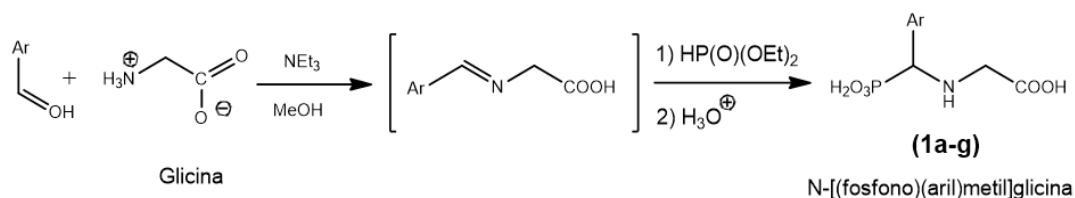
Figura 3.14 Estruturas dos derivados C-substituídos de glifosato (1a-g) e glifosato (2)



Fonte: Adaptado de Rogacz *et al.* (2020).

Os derivados C-substituídos de glifosato foram preparados através da reação da glicina com aldeído aromático correspondente, em solução de metanol e trietilamina. À solução, foi adicionado dietil fosfito, e o precipitado resultante foi dissolvido em HCl e aquecido. A reação é mostrada a seguir (Figura 3.15).

Figura 3.15 Reação de síntese dos derivados C-substituídos de glifosato



Fonte: Adaptado a partir de Rogacz *et al.* (2020).

A fitotoxicidade dos derivados C substituídos foi estudada em aveia monocotiledônea (*Avena sativa*) e rabanete dicotiledônea (*Raphanus sativus*) em concentrações de 100 mg/kg de peso seco do solo a 1000 mg/kg de peso seco do solo. Os compostos sintetizados se mostraram seguros para a aveia e não afetaram seu crescimento em nenhuma das concentrações testadas, entretanto, os brotos de rabanetes mostraram-se mais sensíveis à presença de concentração crescente dos aminofosfonatos sintetizados, **1a-g**, no solo. Os aminofosfonatos apresentaram ação inibitória do crescimento dos brotos e raízes, especialmente nas concentrações mais altas de 400, 800 e 1000 mg/kg de solo. Contudo, todos os novos compostos sintetizados, **1a-g**, foram significativamente menos tóxicos para raízes de aveia e rabanete quando comparados com o glifosato.

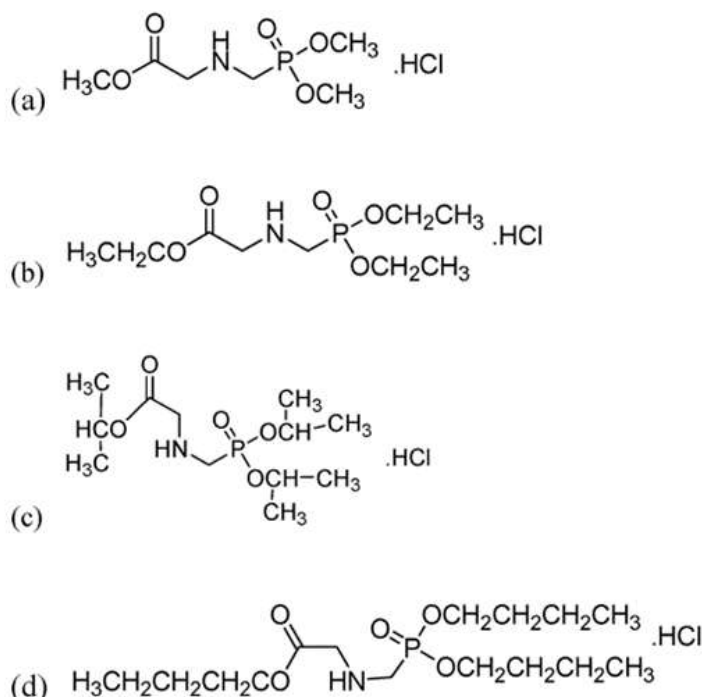
Os resultados da avaliação da toxicidade dos derivados de glifosato contra a bactéria *A. fischeri* revelaram que o glifosato é cinco vezes mais tóxico para *A. fischeri* que o aminofosfonato mais tóxico, **1b**, e 70 vezes mais tóxico que o derivado mais seguro, **1g**. Todos os derivados aminofosfônicos foram considerados inofensivos para

a bactéria luminescente *A. fischeri*. Comparando-se o impacto dos aminofosfonatos, **1a-g**, e glifosato na mortalidade de *H. incongruens* — crustáceo de água doce —, nota-se que os derivados aminofosfônicos, **1a-g**, apresentaram toxicidade muito menor do que N-fosfometilglicina, ou ao menos comparável a ela. O menor nível de toxicidade foi observado para o aminofosfonato **1g**.

Foi avaliada ainda, a atividade herbicida dos derivados aminofosfônicos em *R. acetosa* e *G. parviflora*. A maior eficiência para essas duas plantas daninhas foi observada para a substância **1f**, obtendo morte total da planta, enquanto as substâncias **1a-c**, **1g** e o glifosato expressaram efeitos moderados sobre *G. parviflora* e *R. acetosa* (82,0–89,9% de eficácia). O composto **1f** revelou possuir propriedades herbicidas mais fortes contra essas ervas quando comparado ao glifosato puro, apresentando um potencial importante para ser um herbicida em potencial, e podendo ser uma boa alternativa ao glifosato em algumas culturas, por ser totalmente inofensivo para *A. sativa* e praticamente seguro para rabanete *R. sativus*. Os estudos concluíram que o ácido aminofosfônico **1f** também é praticamente inofensivo para a bactéria *A. fischeri*, contudo, apresentou toxicidade contra *H. incongruens*, comparável à do glifosato ácido.

Gill (2019) e Gill *et al.* (2021) sintetizaram uma variedade de compostos derivados do glifosato, explorando conversões de diferentes grupos funcionais presentes na molécula de glifosato. Dentre eles, pode-se citar os ésteres alquil-substituídos de glifosato (Figura 3.16), que apresentaram resultados satisfatórios quanto à sua atividade herbicida.

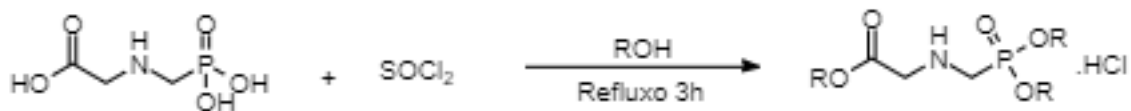
Figura 3.16 Estrutura molecular dos ésteres derivados de glifosato



Fonte: Adaptado a partir de Gill *et al.* (2021).

Esses ésteres derivados foram sintetizados utilizando diferentes álcoois — metanol (a), etanol (b), propanol (c) e butanol (d) —, e cloreto de tionila como catalisador das reações de esterificação, baseando-se no método proposto por Hosangadi e Dave (1996). Nesta reação, o cloreto de tionila reage com uma molécula de álcool para gerar o cloreto de ácido necessário (Figura 3.17). Ocorre, então, a protonação do oxigênio da carbonila da molécula do glifosato com o ácido gerado, tornando o carbono da carbonila um eletrófilo forte. Em seguida, ocorre a adição 1,2 da molécula de álcool, seguida pela transferência de prótons do álcool para os grupos hidroxila do glifosato. Isso ocorre através da eliminação 1,2 da água, levando à formação de ésteres protonados, que são, então, desprotonados, resultando na formação de ésteres. Este método de esterificação é verde e sustentável, pois não envolve subprodutos tóxicos. A reação com o cloreto de tionila ocorre em temperatura ambiente e não requer nenhum consumo de energia, visto que é altamente exotérmica, também se faz necessário controlar a presença de água no meio reacional, uma vez que o cloreto de tionila reage violentamente com água. Além disso, nenhum solvente separado é necessário para a derivatização, e a reação prossegue através da síntese de uma etapa (Hosangadi e Dave, 1996).

Figura 3.17 Síntese de ésteres alquil-substituídos de glifosato



Onde R: CH₃ (a), CH₂CH₃ (b), CH(CH₃)₂ (c), CH₂CH₂CH₂CH₃ (d)

Fonte: Adaptado a partir de Gill *et al.* (2021).

Nos estudos de Gill *et al.* (2021), foram misturados: 30 mL de álcool (6 mmol), 3,45 mL de cloreto de tionilo (17,7 mmol) e 1 g de glifosato de (5,9 mmol); a solução resultante foi vertida em tubo de pescoço duplo equipado com um agitador a 0 °C, temperatura essa devido ao alto aumento de temperatura da reação exotérmica entre o cloreto de tionila e álcool. O conteúdo do frasco foi refluxado durante 3 h. Após mistura homogênea, o solvente foi evaporado, utilizando um rotaevaporador submetido à pressão reduzida, e o produto obtido foi posteriormente seco em dessecador a vácuo contendo P₂O₅, obtendo-se rendimentos de 57,03%, 59,03%, 49,40% e 46,53% para os ésteres sintetizados a partir de metanol, etanol, propanol e butanol, respectivamente.

Com a finalidade de testar a atividade antimicrobiana dos compostos sintetizados, Gill *et al.* (2021) realizou testes com duas cepas fúngicas: *Penicillium chrysogenum* e *Aspergillus fumigatus*; e duas cepas bacterianas gram-negativas: *Salmonella typhimurium* e *E. coli*. Os resultados revelaram que os derivados de glifosato sintetizados não apresentaram atividade microbiana contra os micro-organismos testados nas concentrações de teste (de 250 a 1000 ppm), diferentemente do glifosato que apresenta atividade antimicrobiana em 500 e 1000 ppm com zona de inibição de 2,5 mm e 3 mm, respectivamente. Tal fato comprovou que esses derivados não afetam as funções metabólicas dos organismos unicelulares e se mostraram completamente inócuos para eles.

No estudo em questão, também são reportados resultados que indicam uma melhoria no potencial herbicida das moléculas sintetizadas em relação ao controle de glifosato. Para esses testes, cada derivado e glifosato foram aplicados em *Parthenium hysterophorus* — erva daninha comum —, em três concentrações diferentes: dose recomendada — 441 g/L por acre; metade da dose recomendada; e um quarto da dose recomendada. O processo envolveu a avaliação dos pigmentos fotossintéticos

— clorofila a, clorofila b e clorofila total — nas folhas das plantas, assim como sua posterior taxa de mortalidade, sob diferentes concentrações de glifosato. Todos os quatro ésteres derivados de glifosato sintetizados — éster metílico de glifosato, éster etílico de glifosato, éster isopropílico de glifosato e éster butílico de glifosato — foram considerados eficazes ao apresentarem efeitos herbicidas nas doses recomendadas, com uma queda acentuada no teor de clorofila após 15 dias de tratamento. Não obstante, Gill *et al.* (2021) verificaram que mesmo na concentração mais baixa — de um quarto da dose recomendada — o éster etílico de glifosato matou um número crescente da população de plantas conforme o tempo de exposição aumentava — 2 após 5 dias, 4 após 10 dias e 6 após 15 dias. Além disso, o número de plantas mortas aumentou com o aumento da concentração — com a metade da dose recomendada as plantas mortas são 4 após 5 dias, 6 após 10 dias e 8 após 15 dias —, e na concentração mais alta — dose recomendada — exibiu a máxima atividade, apresentando melhores resultados que o glifosato. Seu efeito herbicida foi observado mesmo utilizando um quarto da dose recomendada após a primeira aplicação, revelando-se como o melhor IA dentre os quatro derivados ésteres estudados.

Gill *et al.* (2021) também realizaram estudos toxicológicos com minhocas do tipo *Eisenia fetida* para verificar a toxicidade dos ésteres derivados de glifosato. A análise foi feita com três concentrações diferentes — 10 mg/kg, 20 mg/kg e 40 mg/kg — dos derivados misturados ao solo, e nenhum dos derivados apresentou qualquer sinal de toxicidade nessas dosagens.

Gill (2019) e Gill, Sethi, Mohan (2018) sintetizaram uma série de amidas derivadas de glifosato, via condensação do glifosato com diferentes aminas — metanamina, propanamina e butanamina —, usando o método de acoplamento misto de anidrido, com cloroformato de isobutilo como reagente de acoplamento, na presença de solvente inerte (Figura 3.18), baseando-se no método proposto por Chen e Benoiton (2011).

Figura 3.18 Síntese de amidas derivadas de glifosato



Onde R: CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂CH₂CH₂CH₃

Fonte: Adaptado a partir de Gill *et al.* (2018).

Nessa metodologia, o glifosato — 10 mm, 1,69 g — foi dissolvido em 10 mL de dioxano à baixa temperatura — - 5 °C — e constante agitação. A essa mistura foi adicionada N-Metilmorfolina — 13 mm, 1,42 mL —, seguida de clorofornato de isobutilo — 13 mm, 1,68 mL —, usado como um reagente de acoplamento. A amina correspondente — 1,3 equiv. — foi adicionada à mistura de reação. A reação ocorreu em agitação por 2 horas, e, em seguida, o solvente — dioxano — foi evaporado sob pressão reduzida e o resíduo obtido foi extraído utilizando acetato de etila, seguido de lavagens com ácido cítrico aquoso a frio 5%, salmoura, 5% aquoso NaHCO₃ e finalmente com salmoura. A camada orgânica foi seca sobre Na₂SO₄ anidro e evaporada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado sobre coluna de gel de sílica utilizando acetato de etila, e hexano e seco em dessecador à vácuo usando P₂O₅.

As mesmas análises descritas para os ésteres derivados foram realizadas, sendo reportada diminuição nos pigmentos fotossintéticos em comparação ao controle, entretanto, não comparável ao glifosato. Dos três diferentes derivados de amida sintetizados, o derivado de isopropil amida de glifosato foi o mais eficaz em diminuir o teor de pigmentos fotossintéticos em todas as concentrações. Houve também um aumento notável na quantidade de plantas mortas com o aumento da concentração, contudo, este fato não se reproduziu para o derivado butil amida, que matou um número mínimo de plantas em um intervalo máximo de tempo, demonstrando sua baixa atividade herbicida.

A atividade antimicrobiana das diferentes amidas derivadas de glifosato também foi avaliada por Gill, Sethi, Mohan (2018), com duas bactérias rizo promotoras de crescimento de plantas: *Pseudomonas fulva* e *Pseudomonas putida*; e duas espécies fúngicas: *Aspergillus fumigatus* e *Candida albicans*. Nenhum dos derivados

sintetizados a partir de aminas exibiu qualquer atividade antifúngica ou antibacteriana. Todos eles permaneceram inativos e nenhuma zona de inibição foi verificada em qualquer caso. O pesquisador concluiu que os novos derivados sintetizados são atóxicos para estes micro-organismos.

Em relação a toxicidade em minhocas terrestres do tipo *Esenia fetida*, a maioria das amidas derivadas não mostrou nenhum sinal de toxicidade, entretanto, o derivado isopropil amida de glifosato matou apenas 1 em cada 10 minhocas, quando em sua máxima concentração — 40mg — e após 14 dias de tratamento. Os testes comprovaram que as amidas derivadas de glifosato sintetizadas por Gill, Sethi, Mohan (2018) são não tóxicas à *E. fetida*.

3.5 Avaliação do Mercado

3.5.1 Panorama do Mercado Global

O mercado global de Glifosato foi estimado pela *Transparency Market Research* (TMR), em um estudo de mercado conduzido em 2020, em US\$ 9,3 bilhões, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR)¹⁹ de 6,0% entre 2021 e 2031 (TMR, 2022); e pela *Research and Markets* (RM), em US\$ 9,0 bilhões, com CAGR de 5,1% entre 2022 e 2027 (RM, 2022). Cerca de 17% desse mercado era da Europa em 2020, contudo, esperava-se uma retração dessa participação, devido ao aumento no rigor, por parte de órgãos reguladores europeus, com plantações geneticamente modificadas, as quais têm a maior incidência de uso de GBHs. Em contrapartida, espera-se uma expansão da participação asiática, sobretudo pela China, que vem aumentando sua participação no mercado desde a quebra da patente da Monsanto, e é, hoje, a maior exportadora de Glifosato do mundo, em grande parte pelo baixíssimo custo de seu produto (TMR, 2022).

Entre os principais *players* do mercado internacional de agroquímicos estão (Tabela 3.3): a estatal chinesa ChemChina, que adquiriu as empresa suíça Syngenta e a israelense Adama em 2017, e que também fundiu seus ativos agrícolas com a estatal chinesa SinoChem em 2021; as empresas americanas Dow e DuPont, que se

¹⁹ Do inglês *Compound Annual Growth Rate* (CAGR): definida como a taxa de crescimento anual composto, ou seja, a taxa de retorno necessária para um investimento crescer de seu saldo inicial para o seu saldo final.

fundiram, gerando a divisão integrada de agronegócio “Corteva Agriscience” em 2018; a empresa alemã Bayer, que adquiriu a Monsanto, detentora da patente original do glifosato, em 2018; e a empresa alemã BASF; juntas são consideradas as quatro gigantes do setor de agroquímicos (RM, 2022; ETC Group, 2022).

Tabela 3.3 Principais *players* do mercado de agroquímicos em 2020

Posição	Empresa (Sede)	Agroquímicos Vendidos (US\$ milhões)	% de participação no mercado global
1	ChemChina + SinoChem(China)	30672	24,6
2	Bayer (Alemanha)	9976	16,0
3	BASF (Alemanha)	7030	11,3
4	Corteva (EUA)	6461	10,4
Total TOP4		38803	62,3
5	UPL (Índia)	4900	7,9
6	FMC (EUA)	4642	7,4
Total TOP 6		48345	77,6
7	Sumitomo Chemicals (Japão)	4010	6,4
8	Nufarm (Austrália)	3491	5,6
9	Jiangsu Yangnon Chemical (China)	1413	2,3
10	Shandong Weifang Rainbow Chemical (China)	1048	1,7
Total do mercado mundial		62400	100

Fonte: Elaboração própria a partir de ETC Group (2022).

Como pode ser visto na Tabela 3.3, a ChemChina e a SinoChem acumulavam, em 2020, cerca de um quarto do mercado global de agroquímicos, o qual possuía um índice CR4 de 62,3, o que indica um mercado de concentração moderada. Por outro lado, com base em publicações anteriores da mesma referência publicadas em 2018 e 2017, esse mercado tinha CR4 de 65,8 e 70,0, respectivamente, indicando uma tendência à desconcentração nos últimos anos, o que pode ser explicado pela entrada de diversas novas empresas asiáticas de menor porte nesse mercado (ETC Group, 2019; ETC Group, 2022). Em consonância, dados presentes no mesmo relatório indicam que o mercado mundial de sementes tinha as mesmas 4 empresas em seu *top 4 de market share* em 2020, as quais controlavam 51% deste mercado (ETC Group, 2022).

Dados de importação e exportação do ano de 2020, disponíveis na plataforma *Observatory of Economic Complexity* (OEC), estimam que o mercado internacional de pesticidas tenha movimentado cerca de US\$ 40,8 bilhões, e indicam o Brasil como

maior importador desse mercado, com 9,14% de todas as importações em valor, seguido de Estados Unidos, França e Canadá, com 5,86%, 5,00% e 4,65%, respectivamente. Por outro lado, o maior exportador foi a China, com 18,1% das exportações em valor, seguido de Estados Unidos, França e Alemanha, com 11,0%, 10,3% e 9,8%, respectivamente (OEC, 2020).

Os valores gerais do mercado de agrotóxicos são desagregados, pela OEC, em seus submercados, dos quais o de herbicidas tem a maior relevância, uma vez que contempla 30,3% de todo o mercado internacional de pesticidas, seguido pelos mercados de inseticidas e fungicidas, os quais equivalem, respectivamente, a 26,8% e 22,2% do todo (OEC, 2020).

Em um *workshop* sobre as exportações chinesas de pesticidas realizado em 2022, Cao Bingwei, o Agrônomo Sênior do Instituto de Controle de Agrotóxicos da China, fez uma análise dos últimos dados de exportação de agrotóxicos chineses. Segundo ele, antes do surto de Covid-19 em 2020, cerca de dois terços dos pesticidas chineses eram exportados. Após o surto de Covid-19, a cadeia de suprimentos global tornou-se bastante volátil, em consonância com o aumento da demanda por pesticidas. Em 2021, a China exportou 1,53 milhão de toneladas de IAs usados em pesticidas, que representaram 84% da produção total da China no ano, com um valor de exportação de US\$ 15,4 bilhões, enquanto que o território de comércio cobria mais de 180 países. A exportação de agrotóxicos envolveu cerca de 820 fabricantes, cerca de 1000 empresas de comércio exterior e mais de 500 variedades de IAs (AgP, 2022A).

Cao Bingwei também citou que as exportações chinesas de pesticidas estão se tornando cada vez mais concentradas. Em 2020, os destinos de exportação abrangeram 180 países, incluindo 24 países para os quais o valor das exportações ultrapassou US\$ 100 milhões, representando 79% das exportações totais da China. Após a eclosão do conflito comercial China-EUA em 2019, pela primeira vez, o Brasil tornou-se o maior destino de exportação de pesticidas da China em 2020, substituindo, assim, o *status* de primeiro lugar dos EUA, que durou mais de uma década. Dados de exportação apresentados por ele indicam que, em 2020, o Brasil importou 193,4 mil toneladas de IAs chineses, sendo 137,9 mil toneladas de produtos técnicos e 55,5 mil toneladas de produtos formulados. Ele ainda pontua que a alta nos preços dos grãos levará à elevação dos preços dos insumos agrícolas, o que somado

ao alto nível de preço da energia e a atual escassez de água na China, fará com que os preços dos defensivos sigam elevados em 2022, com estimativa de estabilização para os anos seguintes. E, que o aumento da demanda no Sudeste Asiático e no Nordeste da Ásia, deve ser o foco de atenção das exportações chinesas de pesticidas para os próximos anos (AgP, 2022A).

A produção chinesa de glifosato tem sido mantida em torno de 580 mil toneladas ao ano, das quais cerca de 10% são de uso doméstico e o restante é exportado para o mercado internacional. Já a capacidade global de produção de glifosato é, atualmente, cerca de 1,2 milhão de toneladas por ano, das quais a Bayer/Monsanto possui a capacidade de produzir 380 mil toneladas; enquanto que as empresas chinesas, cerca de 800 mil toneladas. Existem dez principais fabricantes na China, que incluem: Xingfa Group com 230 mil toneladas; Fuhua com 53 mil toneladas; Wynca com 80 mil toneladas; Jiangshan com 70 mil toneladas; Hebang Biotechnology com 50 mil toneladas; e Anhui Guangxin com 50 mil toneladas (AgP, 2022B).

3.5.2 Panorama do Mercado Nacional

De acordo com dados de produção agrícola estimados pela FAO, no ano de 2020, o Brasil foi o quarto maior produtor de grãos em volume — com 239 milhões de toneladas — e ficou atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos (FAOSTAT, 2022). A soma dos bens e serviços gerados a partir do agronegócio foi de US\$ 373 bilhões, sendo cerca de 70% provenientes do setor agrícola, gerando um montante equivalente a 28,0% do PIB brasileiro no mesmo ano (Cepea, 2022).

Em 2021, o agronegócio brasileiro exportou aproximadamente US\$ 120,5 bilhões em produtos, os quais foram destinados principalmente à China (34,03%), à União Europeia (14,92%) e aos Estados Unidos (7,52%). E, o PIB do agronegócio aumentou para US\$ 453 bilhões, o equivalente a 28,0% do PIB brasileiro, ultrapassando a máxima participação do agronegócio no PIB de 27,5% em 2004 (Cepea, 2022).

Até outubro de 2022, esse valor já ultrapassou US\$ 136 bilhões, o que representa um aumento de 33% em relação ao mesmo período do ano anterior. Entre os produtos mais exportados, estão: a soja, o café, o suco de laranja, o açúcar, o arroz, o feijão, a cevada, o trigo, o milho, a carne de frango e a carne bovina; sendo o

complexo da soja responsável por 41,33% de toda essa receita (Agrostat, 2022). Em consonância, um estudo divulgado pelo Ministério da Agricultura, estima que a área plantada de soja no Brasil deve aumentar 24,4% no próximo decênio, chegando a cerca de 51,5 milhões de hectares em 2032, especialmente nos estados da região Centro-Oeste e Nordeste. Além de projetar que a produção total de grãos e oleaginosas do Brasil deverá aumentar 36,8% neste mesmo período, chegando a um total de 370,5 milhões de toneladas na safra 2031/2032, contando com maiores volumes de algodão (Embrapa, 2018).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), a indústria química brasileira teve um déficit de US\$ 30,4 bilhões em 2020, dos quais US\$ 7,2 bilhões — cerca de 24% — são de pesticidas. Em 2022, o déficit da balança comercial de produtos químicos fechou o mês de outubro em US\$ 54,2 bilhões, valor que já é recorde para o período de um ano todo. O montante é superior em US\$ 8 bilhões aos US\$ 46,2 bilhões do ano passado, e estima-se que continue subindo e feche o ano em US\$ 64,8 bilhões. Em termos de quantidade, foram registrados recuos em boa parte dos grupos de produtos, contudo o preço médio subiu cerca de 43% em relação a 2021 (Abiquim, 2022; Ibama, 2022).

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (Sindiveg), a Área Tratada por defensivos agrícolas no país em 2021 foi de 1,88 bilhão de hectares²⁰, o que representa um aumento de 12,4% em relação a 2020, e 24% de toda essa área tratada corresponde ao uso de herbicidas. Da área tratada em 2021, cerca de 57% era de soja, seguida em relevância pelo milho e algodão, com respectivamente 16% e 7%. Já o valor do produto aplicado chegou a cerca de US\$ 15 bilhões em 2021 (Tabela 3.4), com um aumento de 19,9% em relação a 2020, e dos quais cerca de 29% provém do uso de herbicidas. Quanto a distribuição dessas aplicações em 2021, a maior parte se deu na região Centro-Oeste, com 43% das aplicações, seguida de 24% na região Sul, de 19% na região Sudeste e de 13% na região Nordeste (Sindiveg, 2022).

²⁰ A Área Tratada foi calculada a partir da multiplicação da área, do número de aplicações e do número de produtos aplicados;

Tabela 3.4 Mercado brasileiro de agrotóxicos por categoria, em US\$ bilhões

Ano	Inseticidas	Herbicidas	Acaricidas	Fungicidas	Outros	Total
2011	2,95	2,74	0,11	2,31	0,38	8,49
2012	3,61	3,13	0,10	2,47	0,40	9,71
2013	4,55	3,74	0,12	2,59	0,45	11,45
2014	4,89	3,90	0,12	2,91	0,43	12,25
2015	3,17	3,09	0,10	2,90	0,35	9,61
2016	2,77	3,06	0,10	3,25	0,38	9,56
2017	2,60	3,11	0,11	2,76	0,30	8,90
2018	3,07	3,42	0,13	2,97	0,93	10,52
2019	3,47	3,47	-	3,84	1,6	12,40
2020	3,37	3,74	-	3,87	0,62	12,48
2021	4,64	4,34	-	3,62	0,60	14,96

Fonte: Elaboração própria a partir de Sindiveg (2022).

Os dados da série histórica de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos (Tabela 3.5) fornecida pelo Ibama, indicam uma produção nacional de Produtos Formulados (PF) de 503 mil toneladas de IA em 2020, apresentando um aumento 1,8% em relação a 2019 e 20,9% em relação a 2018. Já a produção nacional de Produtos Técnicos (PT) foi de 83,6 mil toneladas de IA em 2020, mostrando um aumento de 20,3% em relação a 2019 e 16,7% em relação a 2018. Os dados de importação mostram a mesma tendência de crescimento nos últimos anos, tanto para os PF quanto para os PT, com 185,7 mil e 278,2 mil em 2020, respectivamente. Em consonância, o total de vendas no mercado interno também cresce continuamente, sendo de 685,7 mil e 286,0 mil para PF e PT em 2020, respectivamente.

Tabela 3.5 Produção, Importação, Exportação e Vendas Pesticidas, em milhares de toneladas de Ingredientes Ativos por ano

Produtos Formulados (PF)			
Atividade/Ano	2018	2019	2020
Produção Nacional	416	494	503
Importação	144	172	186
Exportação	7,62	7,91	6,13
Vendas Internas	549	620	686
Produtos Técnicos (PT)			
Atividade/Ano	2018	2019	2020
Produção Nacional	71,66	69,51	83,62
Importação	272	276	278
Exportação	9,58	6,69	3,41
Vendas Internas	236	273	286

Fonte: Elaboração própria a partir de Ibama (2022).

Tais dados indicam que praticamente todo o PT comercializado no país em 2020 foi importado, sendo utilizado como insumo na obtenção dos produtos formulados, e que, provavelmente, a produção nacional se destina a alguns ingredientes ativos específicos, não sendo suficiente para atender a todo o mercado de modo geral. Por outro lado, a maioria dos PFs comercializada em 2020 foi reconhecida como “produção nacional”, enquanto que uma parte menor veio da importação. Contudo, ainda que a indústria esteja mais aquecida nesse segmento, a tal “produção” ocorre através da simples mistura de produtos técnicos previamente importados, diluentes e seus aditivos, sendo ainda extremamente dependente das importações. Ao encontro desses dados, o relatório de 10 ingredientes ativos mais vendidos em 2020 indica 246,0 mil toneladas de glifosato e seus sais em primeiro lugar, seguido de 57,6 mil toneladas de 2,4-D, que é um herbicida rival do glifosato, sobretudo nas lavouras de grãos, de cana-de-açúcar e em pastagens. Tais valores representam tanto a parcela referente a PFs quanto aquela referente a PTs. O volume de vendas de glifosato representa cerca de 25,3% de todos os IAs vendidos no mercado interno em 2020, enquanto que esse valor era de 24,4% e 24,8% em 2019 e 2018, respectivamente (Ibama, 2022). A relevância de seu uso se deve a amplitude de aplicações em que vem sendo usado no Brasil, como em plantios de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pêra, pêssego, seringueira, soja, trigo e uva, assim como em pastagens. O 2,4-D, por outro lado, controla um grupo muito mais restrito de ervas daninhas, mas vem sendo amplamente utilizado em conjunto com o glifosato, com a finalidade de melhorar a eficácia dele contra ervas daninhas que lhe desenvolveram resistência, como a buva, a qual é uma espécie invasora comumente encontrada em plantações de soja e feijão (Embrapa, 2009). Na Tabela 3.6, foram compilados os dados de vendas internas de glifosato entre os anos de 2009 e 2020, assim como as respectivas taxas de crescimento dessas vendas (Ibama, 2022).

Tabela 3.6 Vendas de Glifosato no mercado interno, entre 2009 e 2020, em milhares de t de IA)

Ano	Vendas de Glifosato	Crescimento das vendas (%)
2009	118,48	-
2010	134,12	13,19
2011	131,90	-1,65
2012	187,78	42,36
2013	185,96	-0,97
2014	194,88	4,80
2015	194,94	0,03
2016	185,60	-4,79
2017	173,151	-6,71
2018	195,06	12,65
2019	217,59	11,55
2020	246,02	13,06

Fonte: Elaboração própria a partir de Ibama (2022).

Tais dados evidenciam um mercado com tendência geral de crescimento, embora esse crescimento não tenha acontecido de forma constante, uma vez que existem picos de crescimento, especialmente no ano de 2012 e nos 3 anos posteriores a 2017, alternados com momentos de estagnação, em 2015 e 2013, e outros de retração.

Segundo dados de importação e exportação de glifosato (Tabela 3.7), disponíveis no sistema ComexStat, estima-se que o déficit na balança comercial, até outubro de 2022, seja cerca de US\$ 2,436 bilhões, o que seria de 197% em relação ao estimado para todo o ano de 2021 e 360% em relação a 2020. Em relação ao peso líquido de produto importado, para o mesmo período de 2022, o déficit estimado chega a cerca de 273 mil toneladas, representando um aumento de cerca de 73% em relação a 2021 e 74% em relação a 2020. O custo médio por kg de produto importado em 2022 é de US\$ 8,89, representando um aumento de 73% em relação a 2021 e 166% em relação a 2020 (ComexStat, 2022). Para além dos custos médios, agências chinesas informam que o preço médio do glifosato técnico praticado em dezembro de 2021 atingiu o pico histórico de US\$ 11,62 por kg de IA, caindo para US\$ 11,06 em janeiro de 2022 e oscilando ao longo do ano, até chegar em US\$ 7,28 em novembro de 2022, com a tendência de se manter oscilando nessa faixa de preço nos próximos anos (AgP, 2022B).

Tabela 3.7 Dados de Importação e Exportação de Glifosato e seus sais, por ano

Ano	Importação (US\$ milhões)	Importação (mil t)	Exportação (US\$ milhões)	Exportação (mil t)	Saldo da BC (US\$ milhões)	Saldo da BC (mil t)
2016	427	133	3,65	1,21	-425	-131
2017	293	87	11,66	4,16	-289	-82,5
2018	501	170	7,90	2,96	-498	-166
2019	620	170	4,82	1,88	-618	-168
2020	532	159	6,25	2,47	-529	-157
2021	822	160	7,42	2,65	-819	-158
2022	2427	274	10,21	1,44	-2436	-273

Fonte: Elaboração própria a partir de ComexStat (2022).

As relações de vendas das empresas agroquímicas mais relevantes no mercado nacional mostram uma certa constância, com Syngenta (ChemChina), Bayer, BASF, Corteva e UPL liderando o mercado nos últimos 5 anos. As demais empresas que costumam integrar o top 10 de mercado são: FMC, Adama (ChemChina), Nufarm, Iharabras e Nortox, sendo a última a única brasileira integrante do grupo. Outras empresas, com uma parcela menor de mercado, mas também atuantes, são: Albaugh, Ouro Fino, Helm, Sipcam, Nichino, Tecnomyl, Rotam, CCAB, Cropchem, Alta, Sinon, Stockton, Tide, Avgust, Dinagro, Unibras, etc. Todas elas têm formulações de GBHs registradas no Brasil (Aenda, 2018; Aenda, 2019; Aenda, 2020; CADE, 2020; Agrolink, 2020; Medina, 2021; MI, 2022; Agrofit, 2022).

A cadeia de suprimentos de GBHs pode ser segmentada em: produção de intermediários químicos, produção do glifosato, produção do sal de glifosato, formulação do herbicida, embalagem e distribuição. A China e os Estados Unidos dominam os dois primeiros segmentos dessa cadeia, devido à grande disponibilidade, em seu território, de minas de fósforo e plantas produtoras de fósforo amarelo, importante matéria prima da cadeia produtiva de glifosato. As grandes empresas que possuem capacidade de produzir seu próprio ingrediente ativo têm o poder de controlar a produção de maneira mais eficiente, uma vez que controlam a cadeia de fornecimento e possuem a habilidade de reduzir os volumes de produção de acordo com a demanda e as previsões de mercado e safras. Por outro lado, as empresas que atuam na ponta da cadeia, somente na formulação ou distribuição e revenda, dependem em grande parte do glifosato chinês, ficando vulneráveis às flutuações de oferta e demanda (Facuri e Ramos, 2019).

No Brasil, o glifosato ácido, intermediário usado nas formulações de herbicidas, era produzido essencialmente pela Monsanto, na sua fábrica em Camaçari — Bahia,

de onde era distribuída 85% de sua produção para sua fábrica em São José dos Campos (SP) e os outros 15% para outra fábrica na Argentina. A empresa detinha 60% de participação no mercado nacional até 2008, contudo, em 2009, a tarifa antidumping sobre a importação do produto chinês caiu de 35,8% para 2,1%, fazendo com que a participação chinesa no mercado aumentasse de 13% para 67%. Diante disso, a produção nacional da Monsanto se tornou inviável e ela começou a importar o intermediário de sua fábrica em Luling (EUA), o qual era direcionado para a unidade fabril da Monsanto em São José dos Campos, onde eram feitas as derivações finais na molécula de Glifosato Ácido e as respectivas formulações. A alíquota antidumping foi fixada, por meio da circular nº 22/2011, e passou a ser calculada a partir das equações 3.1 e 3.2, que são referentes ao glifosato ácido 95% e ao glifosato formulado ou seus sais, respectivamente, e que têm valores em dólar por quilograma. Essas taxas permanecem em vigência até a publicação deste trabalho, contudo, elas só têm uma aplicação real quando o produto importado tem um valor inferior ao de US\$ 3,60 por kg (Camex, 2011).

$$DAE = US\$ 3,60 \text{ por kg} - P \quad \text{eq. 3.1}$$

$$DAE = US\$ 3,60 \text{ por kg} - \left[\frac{V}{\left(\frac{q \times c}{1000 \times 0,95} \right)} \right] \quad \text{eq. 3.2}$$

Onde,

P = Preço por kg ácido de cada operação de importação, em US\$;

V = Valor no destino da Declaração de Importação;

q = quantidade de produto importada, em kg;

c = concentração, em g/L.

Em entrevista, no ano de 2012, o gerente geral de operações da Monsanto no Brasil disse que, graças às tarifas antidumping, a empresa conseguiu voltar a competir com os preços chineses e que o período atribulado entre 2009 e 2012 fez com que outras 15 empresas encerrassem suas produções de glifosato ácido no país, sendo a fábrica de Camaçari a única restante (RR, 2010; AT, 2012).

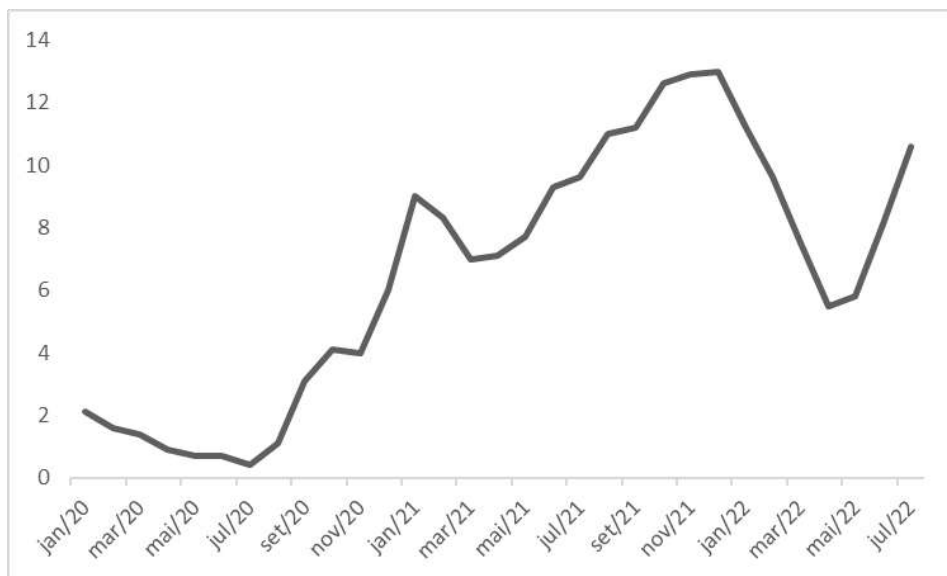
Em outra decisão recente da Câmara de Comércio Exterior (Camex), o Imposto de Importação do glifosato e do seu sal monoisopropilamina foi diminuído de 9,6% para 3,8%, devido a sua inclusão na Lista de Exceções à Tarifa Externa Comum do Mercosul (Letec), medida esta com validade de um ano, começando a contar a partir de 3 de agosto de 2022. A motivação para essa mudança se deve, segundo a Camex, a problemas de abastecimento em certas cadeias produtivas e a aumentos de custos dos insumos de outras cadeias (Camex, 2022).

Outros valores embutidos no produto importado são: frete e seguro de transporte marítimo, taxa AFRMM²¹, além de outras taxas e despesas de importação e do frete porto-cliente.

O custo do frete de importação entre os portos de Xangai e de Santos subiu de US\$ 2 mil para US\$ 10,6 mil por contêiner de 40 pés entre 2020 e 2022 (Gráfico 3.1). A capacidade de glifosato técnico que pode ser carregada em um contêiner desse porte varia de acordo com o tipo de embalagem e a arrumação do contêiner, mas o normal é que o produto esteja alocado em barris de 200L, organizados em paletes, o que permite o transporte de 80 barris, totalizando cerca de 16 mil litros de glifosato por contêiner de 40 pés. Considerando que a densidade do glifosato técnico gira em torno de 1,7 kg/L, a capacidade do contêiner seria de cerca de 27 toneladas. Contudo, o peso máximo de carga que este contêiner pode atingir é de 26 toneladas, considerando o peso médio do barril como 9,0 kg e de paletes 16 kg a cada 4 barris, a quantidade de glifosato técnico por contêiner limitada pela massa permitida seria cerca de 24,8 toneladas, disposta em 73 barris e 19 pallets (Conexos, 2020).

²¹ AFRMM é a sigla para Adicional ao Frete para Renovação da Marinha Mercante, e é a taxa que incide sobre o valor do frete cobrado pelas empresas brasileiras e estrangeiras de navegação que operam em porto brasileiro.

Gráfico 3.1 Evolução do frete médio mensal na rota Ásia-Brasil (US\$ mil por contêiner de 40 pés)



Fonte: Elaboração própria com base em (Antaq, 2022)

A elevação no custo do frete marítimo teve início com a parada das atividades produtivas da China, no início da pandemia de Covid-19, que foi seguida pela suspensão generalizada de serviços de transporte e das encomendas programadas a nível global. A posterior retomada, ainda em 2020, alavancou a demanda por mercadorias, muitas destas represadas em armazéns chineses. Em consonância a isso, houve a ascensão do *e-commerce* chinês como importante canal de vendas a nível global, o que minou ainda mais a capacidade de transporte marítimo internacional, tendo em vista que a parcela de contêineres ocupados com tais produtos aumentou consideravelmente. Desde então, a capacidade de transporte marítimo ofertada tem sido insuficiente para equilibrar o mercado, resultando nos maiores valores de frete já registrados na história (Antaq, 2022).

O preço FOB²², somado ao frete e ao seguro de transporte marítimo, representa o valor aduaneiro do produto importado, o qual é equivalente ao valor CIF²³, e sobre o qual incide o imposto de importação anteriormente mencionado. Já a taxa AFRMM para navegação de longo curso, que é o caso das importações chinesas, foi alterada

²² Do inglês *Free On Board* (FOB): trata-se de uma modalidade de preço onde o comprador assume todos os riscos e custos com o transporte da mercadoria.

²³ Do inglês *Cost, Insurance and Freight* (CIF): trata-se de uma modalidade de preço onde o fornecedor assume todos os riscos e custos com o transporte da mercadoria, incluindo o seguro de transporte marítimo e o frete.

de 25% para 8%, com a promulgação das partes vetadas da Lei nº 14.301/22 (Brasil, 2022A). Tal taxa é aplicada diretamente sobre o valor do frete marítimo. Outras taxas que deveriam incidir sobre um produto importado são referentes a: o Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI), o Programa Integração Social (PIS) e o Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público (Pasep), a Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social (Cofins), o Sistema Integrado de Comércio Exterior (Siscomex) e o Imposto sobre Operações relativas à Circulação de Mercadorias (ICMS). Contudo, no Brasil, há em vigência um pacote de renúncias e desonerações fiscais que beneficiam o modelo de produção do agronegócio brasileiro (Fiocruz, 2016).

A isenção do IPI sobre a importação de glifosato acontece por força de norma e pode ser vista na Tabela de Incidência de Imposto sobre Produtos Industrializados (TIPI), aprovada pelo Decreto nº 11.158/22 (Brasil, 2022B). Tal isenção é permitida por conta do art. 2º, inciso II, alínea h, da Lei nº 8.032/1990, que regulamenta, de forma genérica, esse tipo de isenção (Brasil, 1990).

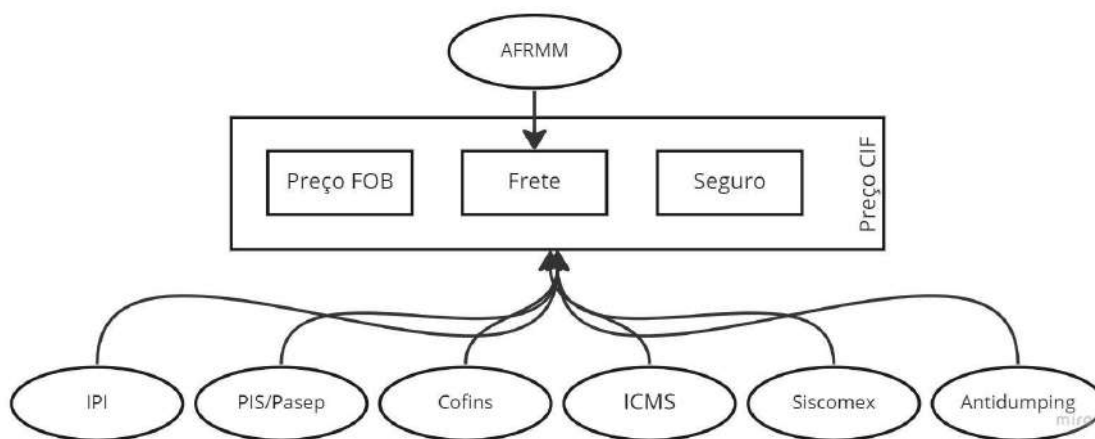
As contribuições referentes ao PIS/Pasep e à Cofins são reduzidas à zero tanto na importação quanto na receita bruta de vendas no mercado interno de fertilizantes e agrotóxicos. A norma que concede esta redução encontra-se na Lei nº 10.925, art. 1º, inciso II, regulamentada pelo Decreto nº 5.630/2005, art.1º, inciso II (Brasil, 2004; Brasil, 2005).

A taxa Siscomex vigente desde junho de 2021 é baseada no art. 1º da Portaria ME nº 4.131/21 e na Instrução Normativa nº 2024/21, e está fixada em R\$ 115,67 por cada Declaração de Importação (DI), podendo ter valores adicionais por qualquer acréscimo feito à DI (Brasil, 2021A; Brasil, 2021B).

Por fim, o ICMS para as importações de glifosato possui hoje duas formas de renúncia. A primeira é pela redução de 60% da base de cálculo (valor ou grandeza econômica sobre a qual se aplica a alíquota de um tributo), estabelecida pelo Convênio nº 100 do Conselho Nacional de Política Fazendária (Confaz), que, em teoria, tem duração limitada, mas já foi prorrogado vinte e três vezes de sua publicação até 2022 (Brasil, 1997). Este mesmo Convênio autoriza aos estados concederem isenção de 100% da alíquota do ICMS, o que deve ser feito por Decreto do Chefe do Executivo Estadual. Uma vez que o ICMS é um imposto estadual, as interações tributárias podem ocorrer de diferentes formas, como em: operações internas ao

estado, operações interestaduais e operações de importação. As alíquotas de importação e de operações internas tendem a ser as mesmas, enquanto que as de operações interestaduais variam de acordo com a origem e o destino das mercadorias. Essas brechas legais permitem que a tributação sobre os agrotóxicos seja levada a zero em muitos estados, sendo São Paulo um deles. Uma vez que o porto de Santos é uma das principais entradas do agrotóxico importado no país, considera-se que o ICMS sobre essa importação seria, muitas das vezes, zerado (Cunha e Soares, 2020). Deste modo, a composição final de preços de um glifosato importado pode ser vista na Figura 3.19:

Figura 3.19 Composição do custo real de importação



Fonte: Elaboração própria.

Em relação ao mercado chinês, o preço do glifosato técnico também vem crescendo e sua capacidade de produção tem sido inferior à demanda internacional, tornando o valor de exportação ainda maior e fazendo com que seja necessário a seleção de clientes prioritários para o envio do produto. No começo de 2021, o glifosato técnico atingiu o preço de venda de US\$ 5,1 mil por tonelada, com uma alta de 66% em relação ao valor praticado em 2020 e seguiu aumentando, até o pico histórico de US\$ 11,6 mil por tonelada em dezembro de 2021. Parte desse aumento se deve à crise hídrica chinesa, que tem aumentado o custo da água e energia drasticamente no país. O aumento também é influenciado pela alta no custo das matérias primas, uma vez que a maioria dos fabricantes chineses usa a rota da glicina para a produção de glifosato e que seu preço vem subindo, atingindo US\$ 2,1 mil por tonelada em 2021, assim como o preço do fósforo amarelo, outra importante matéria prima, que atingiu o valor de US\$ 2,5 mil por tonelada em 2021. Isso fez com que o

glifosato tivesse um custo de produção de US\$ 4,2 mil por tonelada no início de 2021, desconsiderando os subprodutos, e de US\$ 3,8 mil por tonelada, considerando seus subprodutos. Já em relação às rotas baseadas em IDA, apenas a Yangnong Chemical adota o método da dietanolamina, enquanto que outros adotam o método do cianeto de hidrogênio, que é o mesmo método adotado pela Monsanto, embora a produção chinesa parta do gás natural (AgP, 2021).

Em relação ao preço das formulações praticado no mercado nacional, ele varia em relação à concentração da formulação, ao fabricante, ao estado e ao tipo de embalagem. Em junho de 2020, o preço médio das formulações 480 g/L SL no mercado interno era de US\$ 3,00 por litro. Já em julho de 2021, era de US\$ 6,75 e, em novembro de 2022, era de US\$ 9,84, o que representa um aumento de cerca de 228% em relação ao valor praticado em 2020. No caso de formulações do tipo WG, com 720 g por kg, o valor médio praticado em julho de 2021 era de US\$ 13,25 por kg, enquanto que, em novembro de 2022, era de US\$ 17,02, o que implica em um aumento de cerca de 28% em relação a 2021 (Agrolink, 2021; IA, 2022).

Em relação aos canais de distribuição em 2020, cerca de 50 grandes distribuidores e cooperativas controlavam 35% do mercado, indicando um mercado relativamente concentrado, visto que existem milhares de outros distribuidores e cooperativas no país. Por outro lado, os fabricantes vêm expandindo sua participação no mercado, uma vez que têm investido em diversas inovações em seus modelos de venda, buscando novas tecnologias e a construção de canais diretos com os agricultores. Essa mudança de dinâmica já vem acontecendo em todo o mundo. Antes, os fabricantes vendiam para os distribuidores e estes para os revendedores que repassavam os produtos para os clientes finais. A tendência agora é o contato direto com o cliente, cortando os outros estágios da equação. No Brasil, quase não existem distribuidores, com exceção de duas grandes operações que atendem ao mercado de frutas e hortaliças. E, a tendência é reduzir cada vez mais o papel dos revendedores, o que acaba por afetar as indústrias menores que não têm escala suficiente para manter uma grande força de venda no campo, diminuindo assim o seu alcance e rentabilidade e fazendo com que o mercado se torne cada vez mais concentrado (AgP, 2020).

3.6 Avaliação de Custos e Rentabilidade

A maioria dos designs de projetos de engenharia química são realizados para fornecer informações a partir das quais podem ser feitas estimativas de capital e custos operacionais (Towler e Sinnott, 2012). Uma concepção aceitável das instalações da planta deve apresentar um processo capaz de funcionar em condições que permitam a obtenção de lucros, e uma estimativa do investimento e do custo de produção é necessária antes de se poder avaliar a rentabilidade de um projeto (Peters e Timmerhaus, 1991). Uma vez que o lucro líquido é igual ao rendimento total menos todas as despesas, é preciso que se esteja ciente dos tipos diferentes de custos envolvidos nos processos de produção. O capital deve ser alocado para despesas diretas da fábrica, tais como as de matérias-primas, mão-de-obra, manutenção e energia. Além das despesas diretas, muitas outras despesas indiretas são incorridas, e estas devem ser incluídas para se obter uma análise completa do custo total. É preciso ainda um capital de investimento para qualquer processo industrial, e a determinação do investimento necessário é uma parte importante da concepção do projeto de uma planta (Towler e Sinnott, 2012). Assim, em uma análise dos custos em processos industriais, devem ser considerados os custos de capital de investimento, custos de produção, e despesas gerais, incluindo impostos sobre o rendimento (Peters e Timmerhaus, 1991).

3.6.1 Custos de Investimento

Antes de uma instalação industrial poder ser posta em funcionamento, uma grande soma de capital deve ser fornecida para adquirir e instalar a maquinaria e os equipamentos necessários. Devem ser obtidos terrenos e instalações de serviço, e a fábrica deve ser montada com todos os equipamentos, controles e serviços. Além disso, é necessário ter dinheiro disponível para o pagamento das despesas envolvidas no funcionamento da planta (Peters e Timmerhaus, 1991). O investimento de capital fixo ou investimento fixo (IF) é o custo total de concepção, construção e instalação de uma fábrica e as modificações associadas necessárias para preparar o local da planta, enquanto que o capital de giro (CG) é o investimento adicional necessário, acima do que custou a construção da fábrica, para iniciar e manter a operação da planta,

quando o projeto ainda não é capaz de gerar receita suficiente. O CG sai do fluxo de caixa (FC) no início da operação sendo então recuperado no final do horizonte de planejamento (Towler e Sinnott, 2012), ele representa de 10 a 20% do Investimento Total (IT), que exprime a soma do IF e do CG (Peters e Timmerhaus, 1991). O IF, por sua vez, é constituído por *Inside Battery Limits* (ISBL), *Outside Battery Limits* (OSBL) e outros custos que incluem engenharia, construção, tecnologia, etc (Figura 3.20). Já o ISBL inclui o custo de aquisição e instalação de todos os equipamentos de processo que compõem a planta. Enquanto que o OSBL inclui os custos das adições que devem ser feitas à infraestrutura do local para acomodar a adição da nova fábrica ou o aumento da capacidade de uma instalação existente (Chauvel e Lefbvre, 1989; Towler e Sinnott, 2012).

Figura 3.20 Distribuição típica entre os principais itens da indústria química



Fonte: Adaptado da Apostila de Planejamento e Avaliação de Projetos – DEQ/Escola de Química/UFRJ (adaptado de Chauvel e Lefbvre, 1989).

O ISBL representa apenas uma fração do montante total necessário para o funcionamento de uma instalação industrial. Um cálculo de avaliação baseado na utilização de um critério econômico, concebido para permitir uma comparação econômica entre vários processos ou fluxogramas, requer, portanto, uma consideração de todos os custos de capital. Embora possam ser determinados com precisão, estes outros ativos fixos podem, como primeira estimativa, ser determinados a partir do conhecimento do ISBL, utilizando porcentagens de investimento. Assim,

uma repartição típica desses custos seria a seguinte (Tabela 3.8) (Chauvel e Lefebvre, 1989).

Tabela 3.8 Estimativa de outros itens do investimento a partir do ISBL

Componentes	Correlações
Investimento na unidade de processo - ISBL	I_1
Unidades externas - OSBL	$I_2 = 0,4 I_1$
Total das unidades industriais	$I_1 + I_2$
Engenharia	$I_3 = 0,12 (I_1 + I_2)$
Peças de reposição	$I_4 = 0$
Custos da tecnologia ("royalties", manual de operação")	$I_5 = 0,05 \text{ a } 0,10 (I_1 + I_2)$
Investimento na fábrica (If)	If = Soma de I_1 até I_5
Carga inicial de catalisadores, solventes, peneiras moleculares	I_6^{24}
Juros do financiamento ao investimento fixo	$I_7 = 0,9IF$
Partida	$I_8 = 0,1(I_1 + I_2)$
Investimento fixo (IF)	IF = Soma de I_1 até I_8
Capital de giro	CG = $2 I_8$ + metais preciosos
Investimento total	IT = IF + CG

Fonte: Adaptado a partir de Chauvel e Lefebvre (1989).

A precisão de uma estimativa depende da quantidade de detalhes do projeto disponíveis, a precisão dos dados de custos disponíveis, e o tempo gasto na preparação da estimativa (Towler e Sinnott, 2012). Nas fases iniciais de um projeto, apenas será necessária uma estimativa aproximada, justificada pela quantidade de informação disponível. A forma mais rápida de fazer uma estimativa da ordem de grandeza do custo de uma planta é escalá-la a partir do custo conhecido de uma planta anterior que utilizava tecnologia semelhante ou a partir de dados publicados. Bons resultados podem ser obtidos utilizando a relação logarítmica conhecida como *Six thent rules* (Regra do fator seis décimos), ou como *Scalling factor* (Fator de escala). Nesse método, os investimentos em duas unidades utilizando processos

²⁴ Somente em catálise heterogênea. Se forem metais podem ser recuperados, e I_6 inclui somente preços de suporte, impregnação, promotores, etc. O próprio custo dos metais está incluído no CG. As cargas iniciais são extrapoladas proporcionalmente à capacidade.

semelhantes são relacionados por uma expressão da forma (Peters e Timmerhaus, 1991; Towler e Sinnott, 2012) como apresentado na Equação 3.3:

$$C_2 = C_1 \left(\frac{S_2}{S_1} \right)^{0,6} \quad \text{eq. 3.3}$$

Onde,

C_2 = Custo de capital ISBL na planta 2 com capacidade S_2 ;

C_1 = Custo de capital ISBL na planta 1 com capacidade S_1 .

Frequentemente os dados de custos, que estão disponíveis para utilização imediata em uma estimativa preliminar ou de pré-projeto, são baseados em condições de algum momento no passado. Como os preços podem mudar consideravelmente com o tempo, devido a alterações nas condições econômicas, é necessário utilizar algum método para atualizar os dados de custos, aplicáveis em uma data passada, a custos que sejam representativos das condições em uma data posterior (Peters e Timmerhaus, 1991). O método normalmente utilizado para atualizar dados históricos de custos faz uso de índices de custos. Estes relacionam os custos presentes com os custos passados de acordo com a eq. 3.4 e baseiam-se em dados de custos de mão-de-obra, material, e energia publicados em resumos estatísticos governamentais (Peters e Timmerhaus, 1991; Towler e Sinnott, 2012). Os índices comuns permitem estimativas bastante precisas se o período envolvido é inferior a 10 anos (Peters e Timmerhaus, 1991).

$$\text{Custo no ano A} = \text{Custo no Ano B} \left(\frac{\text{Índice de custo no ano A}}{\text{Índice de custo no ano B}} \right) \quad \text{eq. 3.4}$$

Os investimentos em uma planta variam de uma localização para outra, dessa forma, assim como no caso da atualização, estas diferenças são frequentemente corrigidas na estimativa de custos. Essa correção se dá através da utilização de um fator de localização que introduz ponderações variáveis dos componentes como

função do país em questão, de acordo com a equação 3.5 (Chauvel e Lefebvre, 1989; Towler e Sinnott, 2012).

$$\text{Custo da planta no local A} = \text{Custo da planta na base} \times LF_A \quad \text{eq. 3.5}$$

Onde LF_A é fator de localização para localização A em relação à base.

Os fatores de localização para locais internacionais são uma forte função das taxas de câmbio de moeda e, portanto, flutuam com o tempo. Entretanto, pode-se argumentar que, como resultado da globalização, todos os fatores de instalação internacional estão aproximando-se de 1,0 (Towler e Sinnott, 2012).

3.6.2 Custos de Produção

Todas as despesas diretamente ligadas à operação de produção ou ao próprio equipamento físico de uma planta de operação estão incluídas no custo de produção. Os custos de produção (CP) são compostos pelos custos fixos (CF) e pelos custos variáveis (CV). Os primeiros são aqueles custos independentes da taxa de ocupação da planta, ou seja, mesmo que a planta reduza sua operação esses custos não são reduzidos. Esses custos estão relacionados, principalmente, à mão de obra, manutenção, aluguel, depreciação e taxas, e outras despesas gerais. Já os CV são aqueles que dependem da operação da planta, ou seja, são proporcionais à quantidade produzida da planta ou taxa de operação, mas o custo variável unitário é constante. Dentre os CV, incluem-se os custos com matéria-prima e utilidades (Towler e Sinnott, 2012). A Tabela 3.9 representa a fração estimada que os CV e CF representam do CP (Peters e Timmerhaus, 1991).

Tabela 3.9 — Fração do CP correspondente à CV e CF

		Item	Custo
Custos Variáveis	Matérias-primas	-	Somatório dos custos das matéria-primas da produção
	Utilidades	-	15% CP
Mão-de-obra operacional (MOP)			10% CP
Custos Fixos	Custos desembolsáveis diretos	Supervisão e chefia	10% MOP
		Cargos de laboratório	10% MOP
		Manutenção	4% ISBL
		Despesas gerais	45% MOP
	Custos desembolsáveis indiretos	Despesas gerais	65% MOP e manutenção
	Impostos e seguros	1,5% IF	

Fonte: Adaptado a partir de Peters e Timmerhaus (1991).

3.6.3 Fluxo de caixa e indicadores

Como o objetivo de investir dinheiro em uma planta química é gerar lucro, são necessários alguns meios de comparar o desempenho econômico dos projetos. Antes de uma empresa concordar em gastar uma grande quantidade de capital em um projeto proposto, a direção deve estar convencida de que o projeto proporcionará um bom investimento em comparação com outras alternativas (Towler e Sinnott, 2012).

Durante a fase inicial de qualquer projeto, o dinheiro sai da empresa para pagar os custos de engenharia, aquisição de equipamento, e construção de instalações. Uma vez que a planta esteja construída e comece a funcionar, as receitas da venda do produto começarão a fluir para a empresa. O fluxo de caixa líquido, em qualquer momento, é a diferença entre as receitas e despesas (Peters e Timmerhaus, 1991; Towler e Sinnott, 2012). Um diagrama de FC, tal como o mostrado na Figura 3.21, mostra o fluxo de caixa líquido acumulado previsto ao longo da vida útil de um projeto. Os fluxos de caixa são baseados nas melhores estimativas de investimento, custos operacionais, volume de vendas e preço que podem ser feitos para o projeto. O diagrama pode ser dividido nas seguintes regiões características (Towler e Sinnott, 2012):

A-B O investimento necessário para a concepção da planta;

B-C O fluxo de capital para construir a planta e fornecer fundos para iniciar as operações, incluindo o CG;

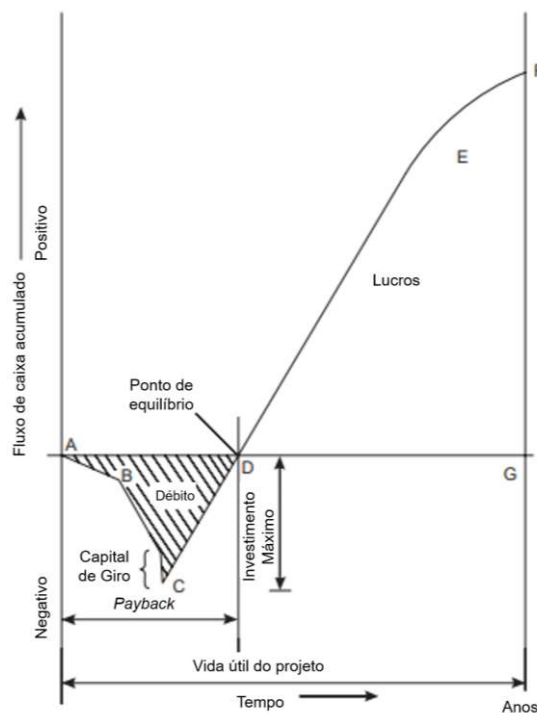
C-D A curva de FC aparece em C, à medida que o processo entra em funcionamento e os rendimentos são gerados pelas vendas. O fluxo de caixa líquido é agora positivo, mas o montante acumulado permanece negativo até que o investimento seja pago, no ponto D. O ponto D é conhecido como o ponto de equilíbrio e o tempo para atingir o ponto de equilíbrio chama-se *payback*. Em um contexto diferente, o termo do ponto de equilíbrio é por vezes utilizado como o nível de produção a partir do qual a planta passa a operar com lucro, ou seja, a receita total líquida se iguala ao custo total;

D-E Nesta região, o FC acumulado é positivo. O projeto gera um retorno do investimento;

E-F Perto do fim da vida do projeto, a taxa de FC pode ter tendência a cair, devido ao aumento dos custos operacionais e queda do volume de vendas e do preço devido à obsolescência da fábrica, e a inclinação da curva muda;

O ponto F dá o fluxo de caixa líquido acumulado final no final da vida útil do projeto.

Figura 3.21 Diagrama ilustrativo do FC de um projeto



Fonte: Adaptado de Towler e Sinnott (2012).

Na Figura 3.21, o fluxo de caixa líquido é mostrado pelo seu valor no ano em que ocorreu. Assim, os números mostram o valor futuro do projeto. O valor acumulado é o valor futuro líquido. O FC líquido em cada ano do projeto é levado ao seu "valor presente" no início do projeto descontando-o a uma taxa de juro composta escolhida, conforme Equação 3.6 (Towler e Sinnott, 2012).

$$\text{Valor presente} = \frac{(\text{Valor futuro no ano } n)}{(1 + i)^n} \quad \text{eq. 3.6}$$

O valor presente líquido (VPL) de um projeto é a soma dos valores presentes dos futuros fluxos de caixa, conforme Equação 3.7 (Towler e Sinnott, 2012):

$$VPL = \sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1 + i)^n} \quad \text{eq. 3.7}$$

Onde,

CF_n = Fluxo de caixa no ano n ;

T = vida útil do projeto (em anos);

i = custo de capital ou taxa mínima de atratividade.

A expectativa de retorno de capital por parte dos acionistas pode ser expressa como uma taxa de juro e é conhecida como o custo de oportunidade ou taxa mínima de atratividade (TMA), ou seja, é o mínimo que um investidor ou empresa deseja ganhar ao fazer um investimento. O valor presente líquido (VPL) é sempre inferior ao valor futuro total do projeto, devido ao desconto dos fluxos de caixa futuros. Poucos grandes projetos são concluídos em um único ano e imediatamente iniciam sua produção a plena capacidade. O projeto será aceito quando o VPL for maior que zero (Towler e Sinnott, 2012).

A taxa de juro à qual o VPL líquido acumulado no final do projeto é zero chama-se taxa interna de retorno (TIR) do FC descontado e é uma medida da taxa de juro máxima que o projeto poderia pagar e ainda assim atingir o limiar de rentabilidade até ao fim da vida do projeto (Peters e Timmerhaus, 1991; Towler e Sinnott, 2012). A TIR permite visualizar a rentabilidade do projeto, portanto, o projeto é atrativo

economicamente se a TIR for superior à taxa de desconto de compensação adotada, a Taxa Mínima de Atratividade (TMA).

O tempo necessário para adquirir o investimento inicial dos lucros obtidos com o investimento é chamado de *payback*. Quanto menor o *payback*, maior é a viabilidade financeira do projeto (Towler e Sinnott, 2012).

4 METODOLOGIA

4.1 Prospecção de informações

Este trabalho foi desenvolvido considerando o mapeamento e a identificação de informações acerca: dos aspectos gerais relacionados a molécula de glifosato e de sua utilização como ingrediente ativo em formulações de herbicidas, das derivações que ela vem sofrendo nos últimos anos, das diferentes técnicas para sua síntese, da sua toxicidade e do seu potencial de mercado. Diferentes plataformas foram usadas durante a prospecção de informações, tendo em vista a dificuldade de um levantamento consistente de informações sobre o mercado em bases de dados de artigos científicos.

Inicialmente, utilizou-se das plataformas *Scopus* e *ScienceDirect*. Essa escolha se deve ao fato dessas plataformas serem, atualmente, os maiores bancos de dados de publicações científicas revisadas por pares do mundo, além de serem acessíveis através do Portal de Periódicos Capes, pelo uso da plataforma CAFE (Scopus, 2020). O arranjo das palavras-chave utilizadas nas buscas (Tabela 4.1) foi feito por meio do particionamento das buscas em cinco grupos: aspectos gerais e histórico; toxicidade; síntese; derivados; e mercado.

Tabela 4.1 Palavra-chave utilizadas nas buscas

Grupo	Palavras-chave
Aspectos Gerais e Histórico	"glyphosate"; "review"; "action mechanism"; "degradation products";
Toxicidade	"glyphosate"; "toxicity"; "carcinogenicity"; "environmental risks"; "non-targeted organisms"; "freshwater systems"; "persistence"; "transport in soil";
Síntese	"glyphosate"; "methods of synthesis"; "glycine process"; "DEA process"; "HCN process";
Derivados	"glyphosate"; "derivatives"; "eco-friendly herbicide"; "glyphosate-resistant crops";
Mercado	"glyphosate"; "global market"; "brazilian market";

Fonte: Elaboração própria.

Para as buscas, utilizou-se a palavra "glyphosate" seguida do operador booleano AND, e as demais palavras-chave de cada grupo, seguidas do operador booleano OR. As buscas foram limitadas a publicações feitas entre 2007 e 2022, e aos formatos de documento: revisão e artigo. Os resultados iniciais foram ordenados por relevância e, então, refinados, primeiro por uma leitura de seus títulos e depois de

seus resumos, eliminando aqueles que não se enquadrassem no escopo da pesquisa. Os resultados mais enxutos e relevantes de cada grupo de busca foram lidos em sua totalidade, e uma busca sistemática de suas principais referências foi feita, de modo a aprofundar o conhecimento acerca dos tópicos. Após algum tempo, as referências haviam se interligado, começando a ocorrer referenciação cruzada entre os artigos consultados, com isso, assumiu-se o grupo de artigos como ótimo para o trabalho. Pesquisas adicionais foram feitas apenas para abertura de tópicos específicos durante a revisão, para confirmação de resultados e para busca de contraste em relação às constatações encontradas. O grupo da toxicidade exigiu a busca complementar de relatórios técnicos emitidos por agências reguladoras sobre os efeitos do uso do glifosato na saúde humana e no meio ambiente, assim como a verificação das referências usadas como base para as conclusões contidas neles.

Posteriormente, para complementação dos dados de mercado, utilizou-se de outras plataformas. Para busca de dados de produção agrícola, utilizou-se das bases de dados FAOStat e AgroStat (FAOSTAT, 2022; AgroStat, 2022). Na primeira, buscou-se por dados acerca da produção mundial de grãos entre 2000 e 2020, selecionando como produtos: arroz, cevada, milho, soja e trigo; e como retorno as informações em massa e dólares, com a devida correção dos valores de exportação utilizando-se do Índice de Preços ao Consumidor (CPI)²⁵, disponibilizado pelo *U.S. Bureau of Labor Statistics*. Na segunda, buscou-se tanto pelos indicadores gerais do agronegócio em 2022, quanto pelos dados de importação e exportação, no período de 2000 a 2022. Para informações complementares, buscou-se o relatório mais recente do Cepea acerca do PIB do agronegócio e dos seus indicadores (Cepea, 2022).

As informações mais recentes do mercado de pesticidas disponíveis na plataforma OEC também foram consultadas, usando-se como filtro a palavra “pesticides” (OEC, 2020). Pesquisas genéricas também foram feitas no motor de buscas padrão do google, utilizando-se sintagmas-chave como: “glyphosate market”; “brazilian glyphosate production”, “glyphosate factories”, “preço do glifosato no mercado brasileiro”, “taxas de importação de glifosato”, “taxas antidumping + glifosato”, “frete marítimo china brasil”, “seguro marítimo”, “impostos + glifosato”. A

²⁵ Do inglês *Consumer Price Index (CPI)*: é uma medida da variação média no tempo dos preços pagos pelos consumidores urbanos por uma cesta de bens e serviços de consumo.

partir disso, diversos relatórios elaborados por consultorias de mercado foram identificados, assim como notícias, em portais de notícia especializados, acerca da evolução do preço e dos mais variados aspectos do mercado nacional. Essa prospecção inicial permitiu levantar tópicos de interesse acerca do mercado, que foram aprofundados através de buscas adicionais.

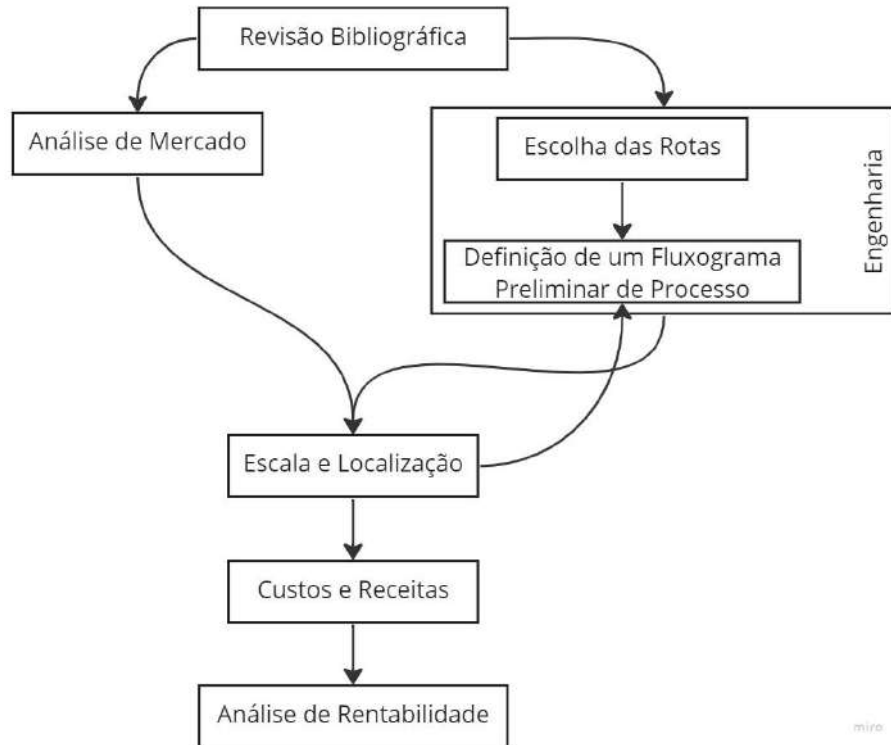
Outros dados, tanto do mercado nacional de defensivos agrícolas como um todo, quanto dos herbicidas à base de glifosato, foram consultados nos sites da Abiquim, do Ibama, do Sindiveg, da Embrapa e na plataforma ComexStat. Na Abiquim foram consultados dados sobre a indústria química, como os últimos reportes sobre o déficit da balança comercial e os últimos relatórios anuais disponíveis. No Ibama, foram consultados os relatórios de 2000 a 2020 sobre de agrotóxicos no país, os painéis de informações de agrotóxicos e os relatórios de perfil ambiental do glifosato e de seus sais. Na Sindiveg, foram consultados os últimos relatórios anuais sobre o mercado brasileiro de defensivos agrícolas. Na Embrapa, foram consultados manuais sobre o manejo de ervas daninhas resistentes ao glifosato. E, na plataforma ComexStat, foram consultados os dados de importação e exportação de glifosato e seus sais, no período entre 2016 e 2022, em peso líquido e valor FOB, utilizando-se os códigos NCM de produto: 29314914, 38089324, 29313912 e 29319032 (ComexStat, 2022).

A pesquisa por documentos patentários relevantes ao tema foi realizada através da base de dados *Google Patents*. As estratégias de pesquisa através de palavras-chave e de seleção seguiram a mesma já descrita na busca de artigos utilizando os termos dos grupos “síntese” e “derivados” da Tabela 4.1, apresentada no início do capítulo.

4.2 Pré-EVTE

Para atender o objetivo geral do trabalho, foi proposta uma metodologia de estudo que passa por cada um dos objetivos específicos, a fim de cumprir o estabelecido na seção 2.2. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma com as etapas metodológicas, que são descritas a seguir.

Figura 4.1 Fluxograma das etapas metodológicas



Fonte: Elaboração própria a partir da metodologia proposta por Buarque e Ochoa (1984)

A partir das informações levantadas na seção 3.5, caracterizou-se preliminarmente o mercado nacional de glifosato, estimando-se sua oferta, demanda e potencial de crescimento. Nesse estudo também foram identificados outros aspectos desse mercado, como: preços praticados, produção do setor, demanda insatisfeita, concorrência, número de unidades de produção, perfil dos consumidores e sua distribuição pelo país, assim como vulnerabilidades da atual configuração do mercado.

Com os dados provisórios de mercado e o mapeamento tecnológico realizado nos itens 3.3 e 3.4 da revisão bibliográfica, prosseguiu-se para o estudo dos aspectos técnicos do projeto, onde foi feita a decisão da rota de produção do intermediário ácido, assim como a posterior rota de derivação do glifosato, utilizando-se critérios qualitativos baseados em informações como: consumo, oferta e custo de matérias primas; rendimento; complexidade tecnológica; severidade do processo; geração de resíduos; logística; subprodutos e sinergias do processo.

Com base no estudo de mercado e nos aspectos inferidos no estudo de engenharia, foram feitos os estudos de escala e localização, onde foram feitas estimativas iniciais da capacidade instalada e da região ótima para a construção da planta, com base em aspectos como: a proximidade a clientes e fornecedores; as

limitações regionais inerentes à rota; e as projeções de demanda insatisfeita. A partir disso, definiu-se um fluxograma preliminar do processo, que permite ter uma ideia inicial das limitações dimensionais, dos equipamentos e dos fluxos de matéria do processo.

Com base nas etapas anteriores, estimaram-se os custos e receitas inerentes ao projeto. Construiu-se, então, um fluxo de caixa preliminar, considerando-se um tempo de depreciação de 10 anos. Com a elaboração do fluxo de caixa, foi possível extrair indicadores financeiros para que fosse feita a tomada de decisão sobre a viabilidade econômica do processo. E, por fim, foram realizadas as considerações finais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base na metodologia de prospecção de informações descrita anteriormente, foi construído o capítulo de Revisão Bibliográfica, onde se encontram todas as informações provenientes dessa prospecção, e, a partir do qual, foram construídas todas as demais discussões.

5.1 Estudo de Mercado

Com a análise dos dados expostos na revisão bibliográfica, estima-se que o mercado global de glifosato seria de US\$ 9 bilhões em 2020, representando uma parcela significativa do mercado de pesticidas, que foi avaliado em US\$ 40,8 bilhões no mesmo ano. De modo geral, o alto grau de concentração e a volatilidade periodicamente alta desse mercado, se contrapõe a rígida demanda global por alimentos, a expansão contínua das áreas tratadas em culturas transgênicas e ao melhor desempenho de custo e versatilidade em relação a outros herbicidas, fazendo com que o Glifosato ainda mantenha suas perspectivas promissoras de crescimento para os próximos anos, com uma CAGR estimada entre 5 e 6% entre 2021 e 2031 (OEC, 2020; TMR, 2022; RM, 2022).

No Brasil, o mesmo padrão de crescimento é identificado, em grande parte, por conta da grande relevância do agronegócio para a economia brasileira, assim como pelo constante crescimento das áreas tratadas. Além disso, o protagonismo da soja no agronegócio brasileiro evidencia ainda mais a relevância dos GBHs enquanto herbicidas, tendo em vista que os grãos de soja utilizados são geneticamente modificados para receberem esse tratamento (Embrapa, 2018).

De acordo com a série histórica de comercialização de agrotóxicos no país, entre 2009 e 2020, o Glifosato e seus sais lideravam o *ranking* de produtos mais vendidos, crescendo de 118,5 mil toneladas em 2009 para 246 mil toneladas em 2020 (Tabela 3.6 — pág. 46), o que representa uma CAGR de 9,8% (Ibama, 2022). Mas, analisando as taxas de crescimento anuais desse mercado, percebe-se que o crescimento não ocorreu de maneira constante, pelo contrário, houve momentos de estagnação, de recuo e outros de rápido crescimento. Tal comportamento pode ser atribuído às diversas crises econômicas vivenciadas na última década e à volatilidade

do setor em si. Ainda assim, a média das taxas de crescimento do período foi de 7,6% ao ano, o que se deve, em grande parte, ao significativo aumento das áreas tratadas por defensivos agrícolas nos últimos anos, sobretudo dos cultivos de soja. Em consonância ao aumento das áreas cultivadas, há também o aumento da dose e frequência das aplicações, devido ao surgimento de diversas espécies de ervas daninhas resistentes ao Glifosato nos últimos anos (Ibama, 2022).

Com base na taxa de crescimento anual média obtida para o período entre 2009 e 2020 e nas estimativas de crescimento anual para a indústria global de glifosato, assim como na rigidez da demanda por alimentos e nas projeções de crescimento das áreas plantadas de soja e algodão, usa-se, de modo conservador, uma CAGR de 3% para o período de 2021 a 2035. Assumindo-se essa CAGR, construiu-se a Tabela 5.1, que permite projetar o crescimento das vendas de glifosato para o período de interesse deste projeto (Embrapa, 2018; Ibama, 2022; RM, 2022; TMR, 2022).

Tabela 5.1 Estimativa de crescimento das vendas de glifosato no mercado interno

Ano	Vendas de glifosato (mil t de IA)
2020	246,02
2021	253,40
2022	261,00
2023	268,83
2024	276,89
2025	285,20
2026	293,76
2027	302,57
2028	311,65
2029	321,00
2030	330,63
2031	340,55
2032	350,76
2033	361,29
2034	372,12
2035	383,29

Fonte: Elaboração própria a partir de Ibama (2022).

Em relação a produção nacional, não foram encontradas informações recentes sobre a unidade de Camaçari ou sobre outras unidades produtoras do intermediário ácido no Brasil, e presume-se que, com exceção das grandes empresas que são capazes de produzir seu próprio intermediário do ingrediente ativo em operações estrangeiras e importá-lo a preço de custo — especialmente a Bayer/Monsanto e a Syngenta, todas as demais dependem de importação do glifosato técnico chinês e de

seus sais para suas formulações. Esse vácuo de produção nacional se deve às empresas não conseguirem competir com o preço do produto chinês atualmente, ainda que ele tenha aumentado drasticamente nos últimos anos.

De acordo com os dados disponíveis na plataforma ComexStat, o Brasil importou 159 mil toneladas de glifosato e seus sais em 2020, aumentando para 274 mil toneladas no período de janeiro a outubro de 2022 (ComexStat, 2022). Quanto ao custo médio de importação, era de US\$ 8,89 por kg de IA em 2020, representando um aumento de 166% em relação ao de 2020 (ComexStat, 2022). Os preços médios estimados, dividindo-se o preço FOB de transações pela massa de IA importada, ficam bem próximos dos preços de venda do glifosato técnico chinês, o que confirma a hipótese de as importações serem majoritariamente de glifosato técnico, embora a volatilidade do preço não esteja sendo considerada nessa estimativa (ComexStat, 2022). Apesar da média, o preço FOB do glifosato oscilou bastante ao longo do ano, passando por diversos aumentos e diminuições, mas com uma tendência geral de redução, de US\$ 11,06 por kg de IA em janeiro de 2022, para US\$ 7,28 em novembro de 2022 (AgP, 2022B).

Posto isso, tem-se um mercado com oferta nacional praticamente nula de glifosato técnico e com uma demanda crescente. Uma forte evidência desse crescimento surge através da comparação entre o total de IAs de pesticidas formulado e técnicos importados em 2020 ser de 193,4 mil toneladas, enquanto que só o glifosato importado de janeiro a outubro de 2022 já representa um aumento de 42% nesse valor. Ainda assim, é importante ressaltar que nem toda a elevação citada nas importações é totalmente proveniente de um aumento real na demanda, já que pode ser explicada, em parte, pela alta escassez do produto em 2021, que disseminou o medo entre os produtores no período de colheita, assim como uma alta insatisfação no mercado. Isso, por sua vez, pode ter feito com que os formuladores nacionais tenham estocado o produto como medida profilática em 2022 (GCP, 2021; Porto, 2022; AgP, 2022A)

Somado à crescente insegurança na oferta do glifosato chinês para os produtores nacionais e às grandes oscilações no preço do produto, o custo do frete de importação entre os portos de Xangai e de Santos subiu de US\$ 2 mil para US\$ 10,6 mil por contêiner entre 2020 e 2022 (Antaq, 2022). Em contrapartida, o imposto de importação sobre o glifosato foi diminuído de 9,6% para 3,8%, por um ano, devido

à sua inclusão na Letec. Medida essa que se junta ao pacote de isenções e renúncias fiscais relacionados aos agrotóxicos já vigente no país (Camex, 2022).

Embora tal pacote beneficie fortemente a importação e a comercialização de agrotóxicos no país, existem muitas críticas e questionamentos a respeito da validade de tais medidas. Inclusive, corre no STF a Ação Direta de Inconstitucionalidade (ADI) nº 5.553, que questiona a validade das brechas jurídicas que permitem tais abonos. A motivação dessas críticas é a relação paradoxal que a finalidade desses abonos teria com a atual situação financeira do país. De um lado, tem-se a crise financeira que o país vive, a qual torna “necessárias” medidas como a Emenda Constitucional nº 95/2016, que dispõe sobre o teto de gastos e faz com que dezenas de bilhões deixem de ser destinados à saúde, educação e programas sociais. Do outro lado, tem-se a imensa quantia que deixa de ser arrecadada pelo Estado brasileiro com essas isenções e com diversos outros subsídios que são concedidos ao agronegócio. Isso faz com que o Estado brasileiro deixe de arrecadar enormes quantias em dinheiro, que poderiam ser utilizadas para melhor atender aos interesses da sociedade, para que o agronegócio eleve ao máximo suas vantagens financeiras. Deste modo, existe a possibilidade que tais isenções sejam revogadas em um futuro próximo, o que elevaria drasticamente o custo do glifosato importado e tornaria ainda mais importantes os esforços para a construção de uma autossuficiência nacional de insumos agroquímicos.

Quanto ao mercado consumidor, pensando na venda do produto técnico derivado, tem-se como potenciais clientes as empresas que fazem as formulações à base de glifosato no país. Uma análise dos certificados de registro de agrotóxicos com finalidade fitossanitária, disponíveis no sistema Agrofit, permite identificar que as operações de formulação mais citadas nos registros de produtos formulados são: da Syngenta, em Paulínia/SP; da Monsanto/Bayer, em São José dos Campos/SP; da Adama, em Londrina/PR e em Taquari/RS; da Nufarm, em Maracanaú/CE; e da Nortox, em Arapongas/PR e Rondonópolis/MT. Outras operações de formulação de empresas menores aparecem com menor frequência nos registros e estão distribuídas por todo país, mas se concentram principalmente na região Sudeste, mais precisamente em São Paulo. Nos registros, também é possível notar diversas fontes de produto técnico, sendo a maioria de origem chinesa ou das plantas de produção da Bayer/Monsanto nos Estados Unidos, na Bélgica ou na Argentina, assim como de

uma planta da Nufarm na Índia. Registros mais antigos mostram fontes nacionais de produto técnico, da planta da Monsanto em São José dos Campos, a qual recebia o intermediário ácido de Camaçari, ou da planta da Adama em Londrina, que era consumidora do mesmo intermediário, contudo, todas as alterações recentes nos certificados de registro foram feitas para a inclusão de produtos técnicos de origem chinesa, o que confirma a ideia de serem sua principal fonte hoje (Agrofit, 2022).

Ao assumir as importações chinesas como a principal, senão única, concorrência no segmento estudado, torna-se importante entender a capacidade da indústria de glifosato chinesa. Hoje eles possuem uma capacidade instalada capaz de produzir 800 mil toneladas de IA por ano, enquanto que sua média de produção anual gira em torno de 580 mil toneladas por ano, na maior parte dos últimos anos. Isto indica um uso de 72,5% de sua capacidade instalada. Além disso, em novembro de 2022, os fabricantes anunciaram uma redução de um terço nas produções de novembro e dezembro, com a justificativa de realizarem manutenções programadas e se adequarem às políticas nacionais de controle do consumo de energia e redução de emissões de carbono impostas pelo governo chinês (AgP, 2022B).

5.2 Engenharia

Ao longo das seções 3.3 e 3.4 foram apresentadas as principais alternativas tecnológicas para a síntese de glifosato — a partir da glicina, a partir do DEA e a partir do HCN — e suas variações, bem como algumas rotas de síntese de derivados de glifosato. Cada uma dessas tecnologias apresenta requisitos para sua aplicação. As tecnologias também se diferenciam pelas vantagens e desvantagens. Por exemplo, a rota da glicina apresenta como ponto positivo ser uma tecnologia consolidada, enquanto a rota do HCN apresenta como ponto negativo a utilização de HCN, componente altamente tóxico cujos armazenamento e transporte são estritamente proibidos. Por esse motivo, faz-se necessária a realização da conversão de HCN no intermediário IDA na mesma planta industrial de produção de HCN. O Apêndice A, apresenta uma comparação em detalhes das alternativas tecnológicas para a síntese do glifosato.

Além dos aspectos citados no Apêndice A, a sustentabilidade, o caráter ecológico e o impacto ambiental são fatores de extrema importância para a escolha

da rota de síntese do produto proposto. Assumindo-se que os fatores citados são determinantes na escolha do processo de síntese em questão, optou-se pela metodologia da matriz de decisão (Tabela 5.2) para a escolha da rota ótima para este projeto. Para tal, foram definidos sete critérios, os quais foram ponderados de acordo com a sua relevância para a proposta deste trabalho. Os critérios foram analisados com base nos dados obtidos, na literatura, sobre cada processo. Notas de 1 a 3 foram arbitradas para cada um dos critérios, assim, as melhores rotas obtiveram pontuação 3, as médias 2, e as piores 1.

Tabela 5.2 Matriz de decisão

Crítérios	Ponderação	Método glicina	Método DEA	Método HCN
Tecnologia consolidada	10%	3	3	3
Severidade do processo	15%	2	2	1
Disponibilidade dos reagentes	10%	2	2	1
Complexidade sintética	10%	2	3	1
Rendimento	15%	3	2	1
Toxicidade	20%	2	3	1
Impacto ambiental	20%	2	3	1
Total	100%	2,25	2,6	1,2

Fonte: Elaboração própria.

A consolidação da tecnologia refere-se ao grau de conhecimento do processo e é um critério importante para avaliar a viabilidade de um processo químico, entretanto, como todas as alternativas avaliadas possuem tecnologia conhecida e consolidada, foi considerado um fator de menor peso. Os três métodos possuem tecnologia conhecida e consolidada. Embora o processo do HCN tenha sido o primeiro a ser desenvolvido, os métodos da glicina e DEA são bastante difundidos e utilizados para produção de glifosato e, portanto, receberam nota máxima.

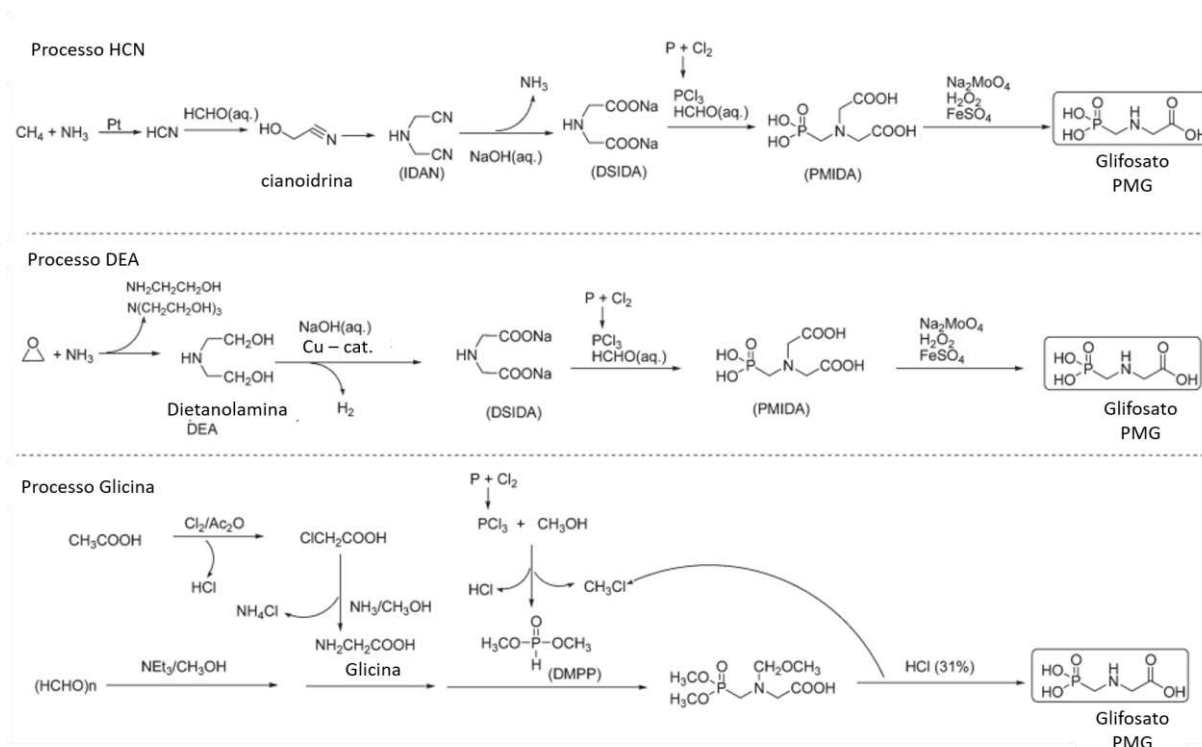
A severidade do processo é um critério de grande relevância na decisão da tecnologia a ser utilizada no processo, uma vez que permite mensurar fatores

inerentes à segurança do processo, tanto em relação aos riscos em si quanto em relação à infraestrutura necessária para controlá-los. A rota do HCN foi considerada a pior dentre as três pela alta toxicidade do HCN, além da necessidade de se trabalhar com CH_4 para sintetizar o HCN, devido a impossibilidade de transporte e armazenamento deste. As rotas da glicina e DEA foram consideradas melhores nesse quesito por serem processos menos tóxicos, mas não receberam nota máxima por fazerem uso do PCl_3 .

A disponibilidade de reagentes é um fator importante e algumas vezes determinante para a escolha do processo, o que justifica uma ponderação maior para este critério. O HCN recebeu a menor nota pois a impossibilidade de transporte e armazenamento do HCN implica em algumas limitações em relação a este critério para este método, justificando a menor pontuação dada. A rota da glicina e da DEA receberam nota intermediária pois implicam em disponibilidade de NH_3 .

A complexidade sintética refere-se ao número de etapas químicas bem como suas nuances e dificuldades técnicas, e é um fator importante, mas não decisivo, na escolha da rota. O processo de HCN tem sete etapas com cinco intermediários, a produção do intermediário IDAN é realizada a partir do metano e é geralmente integrada dentro de uma planta de CH_4 . É muito dispendioso separar o HCN intermediário, altamente tóxico, e o seu armazenamento e transporte é estritamente proibido, fatos que justificam a menor nota neste quesito. O processo DEA tem cinco etapas, com quatro intermediários, que são normalmente agrupadas em duas fases. Na primeira, a dietanolamina é produzida a partir da reação de óxido de etileno com amoníaco aquoso, na próxima fase estão todas as demais etapas que levam o DEA ao glifosato e, portanto, recebeu a maior nota neste critério. O processo da glicina obteve nota intermediária por possuir seis etapas, com quatro intermediários. Para melhor acompanhamento dessa discussão, um resumo das etapas sintéticas de cada uma das rotas pode ser visto na Figura 5.1.

Figura 5.1 Esquema com as etapas das rotas de produção do glifosato



Fonte: Adaptado de Tian *et. al* (2012)

O rendimento do produto é um fator relevante na determinação da tecnologia de um processo químico, uma vez que está diretamente ligado à produtividade do processo. Todas as rotas possuem conversão entre 80-95%, contudo, a rota da glicina tende a apresentar os melhores rendimentos, em torno de 95%, e por isso recebeu a maior nota, seguida do processo da DEA com rendimentos superiores a 90% e com menor nota, a alternativa do HCN, por possuir menores rendimentos.

A toxicidade e o impacto ambiental são critérios cruciais, já que permitem avaliar o caráter ecológico do processo e dos produtos, bem como a geração de resíduos e seus impactos no meio ambiente. Por ser uma proposta de um produto verde, esses aspectos foram considerados determinantes e os mais relevantes na tomada de decisão. Das três alternativas, a rota do DEA se mostrou menos tóxica já que as outras alternativas partem de HCN e formaldeído, que são compostos altamente tóxicos. Em relação aos impactos ambientais, a rota do HCN foi considerada a pior pois as águas residuais de cianeto desse processo apresentam um grave risco ambiental, além disso a rota DEA tem o menor impacto ambiental, uma

vez que tem a menor geração de resíduos por kg de produto, e por esse motivo recebeu a maior nota.

A matriz decisão foi utilizada para dar suporte à tomada de decisão quanto à melhor alternativa tecnológica para o processo. Foi escolhida a alternativa com maior pontuação (rota DEA), decisão essa que está de acordo com as conclusões de outros estudos que fizeram esta mesma análise (Tian *et al.*, 2012; Abia, 2016; Yushchenko *et al.*, 2021).

O grande desafio do processo DEA é baixar o custo de produção da dietanolamina. Parte disso se deve a problemas com a seletividade do processo, uma vez que há geração de três produtos simultaneamente — MEA, DEA e TEA —, e as condições precisam ser otimizadas, de modo que a seletividade da DEA prevaleça, além dos custos com separação e retificação do produto desejado. Dessa forma, visando evitar as complexidades desse processo e ainda as questões de segurança envolvendo a manipulação e o armazenamento de amônia, a opção de partir diretamente do DEA pode vir a ser mais viável. Outrossim, a escolha de comprar o PCl_3 no lugar de produzi-lo pode vir a ser outra simplificação necessária ao processo. Fatores como a indisponibilidade, no mercado doméstico, tanto de fósforo amarelo, fundamental na produção do PCl_3 , quanto de amônia, podem ser fundamentais para a tomada dessa decisão.

O passo seguinte foi a escolha do procedimento de síntese do derivado a partir do glifosato. Com base nos dados da literatura, foi definido que, para os objetivos deste trabalho, a síntese do éster derivado a partir do etanol é a mais adequada, visto que, além de tratar-se de um método simples, sustentável e eficaz; o derivado em questão apresentou maior atividade herbicida entre os derivados sintetizados.

Com as rotas de produção do glifosato e do derivado definidas, torna-se necessário compilar os dados de processo das diferentes etapas que as compõem. Com base nas informações expostas nas seções 3.3 e 3.4, fez-se a escolha das reações visando: maiores rendimentos; menor tempo de batelada; menor quantidade de subprodutos; utilização de reagentes menos tóxicos ou de fácil obtenção no mercado doméstico. Com estas etapas, construiu-se a Tabela 5.3, já se fazendo a hipótese da utilização do DEA como ponto de partida e da compra do PCl_3 , hipóteses estas que serão verificadas com base na disponibilidade e no preço destes insumos, o que será avaliado na próxima seção deste trabalho.

Tabela 5.3 Condições de processo da rota sintética escolhida

Etapa 1: Desidrogenação catalítica da DEA (US.Pat.No. 5,627,125)						
Reagentes	Razão molar DEA/NaOH	g de cat./ mol de DEA	T (°C)	P (atm)	t (min)	Rendimento (mol %)
DEA, NaOH e Cat.(Cu-Pt)	1,00:2,14	41,67:1,00	155	10,2	132	95,1
Etapa 2: Fosfometilação do DSIDA (US.Pat.No. 5,688,994)						
Reagentes	Razão molar DSIDA/PCl ₃ /Formaldeído		T (°C)	P (atm)	t (min)	Rendimento (mol %)
DSIDA, PCl ₃ e Formaldeído	1,00:1,05:1,05		85-130	1,8	148	97,0
Etapa 3: Oxidação do PMIDA (US.Pat.No. 5,043,475)						
Reagentes	Razão Molar PMIDA/H ₂ O ₂	g de cat.1 / g de cat.2 / mol PMIDA	T (°C)	P (atm)	t (min)	Rendimento (mol %)
PMIDA, H ₂ O ₂ , Cat.1 (NaWO ₄) e Cat.2 (FeSO ₄)	1,00:1,17	0,60:0,24:1,00	55-70	1,0	118	93,2
Etapa 4: Esterificação do Glifosato (Gill <i>et al.</i> (2021))						
Reagentes	Razão molar Glif./Etanol	Razão molar cat./Glif.	T (°C)	P (atm)	t (min)	Rendimento (mol %)
Glifosato, Etanol e Cat. (SOCl ₂)	1,00:1,02*	3,00:1,00	Tam b	1,0	180*	59,03*

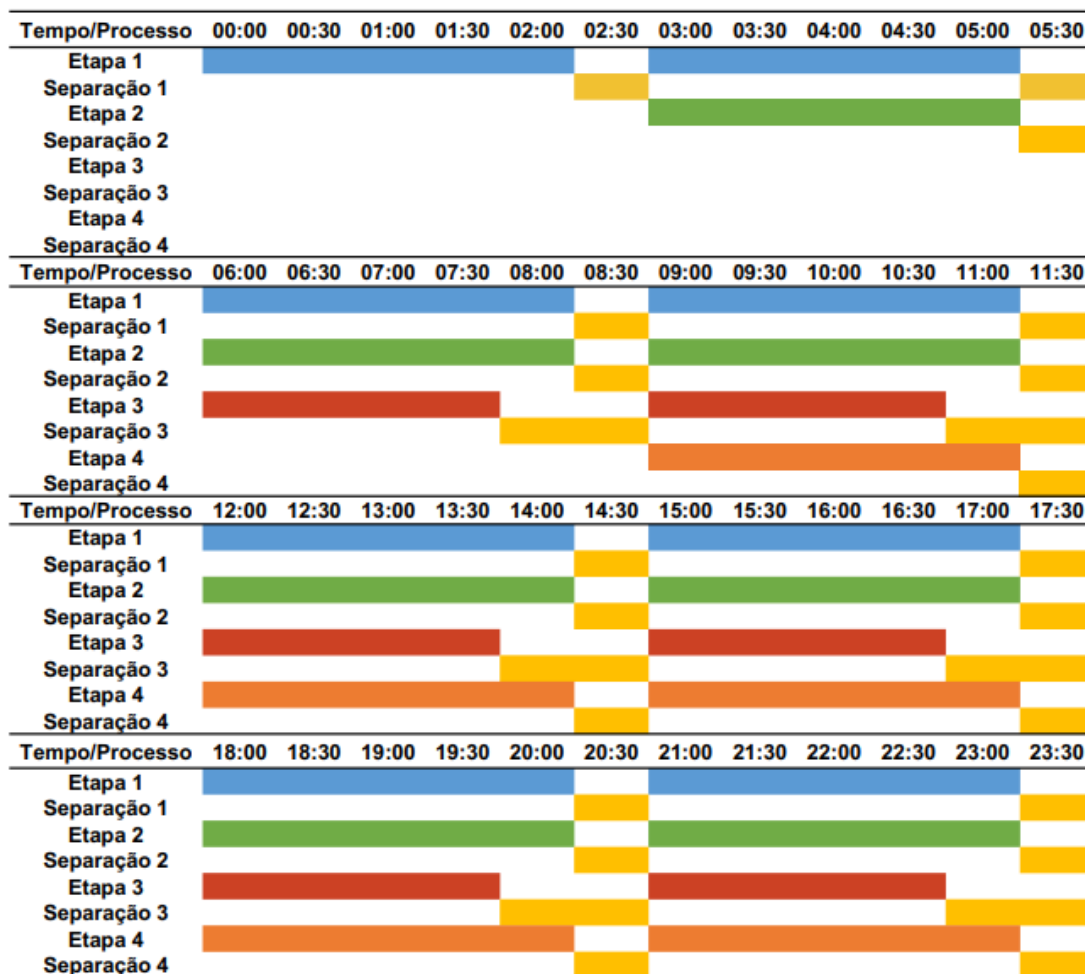
Fonte: Elaboração própria a partir de US.Pat.No. 5,627,125; US.Pat.No. 5,688,994; US.Pat.No. 5,043,475; Gill *et al.* (2021).

Este compilado de condições de processo junto das demais informações referentes a estas etapas encontradas nas seções 3.3 e 3.4, servirão como base para os balanços de massa e para a construção do fluxograma preliminar do processo, que será feito quando a escala do projeto for definida. Entretanto, o baixo rendimento para a etapa de esterificação foi alarmante, motivando uma nova busca na referência que o reporta, de modo que fosse possível descobrir as possíveis causas de tal resultado, assim como maneiras de otimizá-lo. Durante essa busca, notou-se que há um erro estequiométrico na metodologia descrita pelo autor. Nela foram utilizados 1,02 mol de etanol e 3,00 moles de cloreto de tionila, para cada 1,00 mol de glifosato, mas, para se produzir o derivado proposto por ele (composto b, figura 3.16, pág. 35) seriam necessários, no mínimo, 3,00 moles de etanol. Deste modo, com a estequiometria

utilizada por ele, torna-se impossível que ele tenha obtido até mesmo os 59% de rendimento reportados, o que demonstra que, muito provavelmente, houve equívocos também na identificação do composto, onde um éster diferente deve ter sido admitido como o produto desejado. Por conta disso, buscou-se na literatura por outros artigos que abordassem a esterificação de aminoácidos usando o cloreto de tionila como catalisador. Em um desses trabalhos, Hosangadi *et al.* (1996) reportou rendimentos de ésteres etílicos de até 93%, usando praticamente a mesma metodologia de Gill *et al.* (2021), mas com apenas 2h de tempo de reação. Em outro trabalho, Goissis *et al.* (1982) utilizou metodologia bastante similar, com propanol e diversos aminoácidos, também utilizando 2h de reação e obtendo rendimentos acima de 95%, nesse mesmo estudo ele identificou a temperatura como variável chave para essas reações. Com base nesses resultados e no erro metodológico exposto, assumiu-se a hipótese de que, com condições de processo otimizadas, a etapa de esterificação pode assumir rendimentos superiores a 95%, portanto, de modo conservador, admitiu-se um rendimento de 90% para esta etapa, reduzindo-se também o tempo de reação para 2,5 h, e corrigindo-se a estequiometria do etanol para 3,30 moles, considerando seu baixo custo e o excesso necessário para se deslocar o equilíbrio químico no sentido da produção do éster. Tal hipótese precisará ser confirmada em estudos futuros, onde a reação precisará ser otimizada, variando-se os teores de excesso do álcool e do cloreto de tionila, assim como temperatura, pressão e tempo de reação, chegando-se assim a um entendimento melhor sobre a cinética reacional e, conseqüentemente, sobre as condições ótimas e o rendimento real atrelado a elas.

Para a quantificação do número de ciclos por batelada, que podem ser realizados por dia, um Diagrama de Gantt foi construído (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 Diagrama de Gantt referente às primeiras 24h de produção



Fonte: Elaboração própria a partir de US.Pat.No. 5,627,125; US.Pat.No. 5,688,994; US.Pat.No. 5,043,475; Gill *et al.* (2021).

Para a elaboração do diagrama, optou-se por fazer alguns arredondamentos e hipóteses, de modo que a organização fosse mais simples e simétrica. Primeiro, arredondou-se: a etapa 1 de 132 min para 2,5 h; a etapa 2 de 148 min para 2,5 h; a etapa 3 de 118 min para 2 h; e a etapa 4 para 2,5h, conforme a discussão feita no parágrafo anterior a este. Em seguida, estipulou-se intervalos entre os fluxos de matéria de um reator para o outro, os quais podem ser atribuídos a etapas de separação e também a ajustes de temperatura e pressão das correntes para a entrada no reator seguinte. Desse modo, foi atribuída 0,5 h para esses intervalos, nos trechos que foram nomeados separação 1, 2 e 4, já no trecho nomeado separação 3, o intervalo atribuído foi de 1 h, por ser um processo mais crítico, onde o glifosato gerado na etapa 3 precisa ser filtrado e depois seco, de modo que o soluto que seguirá para a etapa 4 esteja totalmente seco, uma vez que o cloreto de tionila reage violentamente

com a água e que se precisa também de uma pré-reação entre o ele e o etanol, para depois o glifosato ser adicionado, garantindo assim uma maior segurança do processo. Estes arredondamentos e tempos de transição permitiram que as etapas fossem agrupadas, de modo que todas começassem simultaneamente após o ciclo de partida, o que evita gargalos de tempo entre as etapas. Com base na Tabela 5.4, percebe-se que, no primeiro dia, podem ser realizados 5 ciclos de batelada, e que, nos demais dias, podem ser realizados 6 ciclos, já que não precisarão esperar pela batelada partida. Sendo assim, em um ano de 365 dias, operando-se 24 h por dia, todos os dias da semana e descontando 15 dias no ano para paradas de manutenção ou por quaisquer imprevistos, estima-se uma quantidade ideal de 2105 ciclos de batelada para as condições de processo inicialmente assumidas.

5.3 Estudo de Escala e Localização

O estudo de localização tem como objetivo determinar o melhor local para instalar a planta industrial. Deste modo, busca-se a minimização dos custos e a maximização das receitas na escolha do local. Para isso, busca-se um local onde exista disponibilidade da matéria prima a um baixo custo, assim como de água, de energia, de mão de obra qualificada e de terrenos, além de proximidade com os mercados consumidores e de incentivos fiscais (Buarque e Ochoa, 1984).

A partir da rota escolhida, fez-se o levantamento de informações adicionais acerca da disponibilidade e dos respectivos preços dos insumos utilizados, de modo que se possa identificar fatores regionais que têm potencial de influenciar na escolha da localização.

Para a produção da DEA, utiliza-se amônia e óxido de etileno. Sendo assim, a disponibilidade nacional de amônia é a primeira barreira regional encontrada, assumindo que o óxido de etileno seja de fácil acesso no mercado interno. A produção nacional de amônia é direcionada para compostos nitrogenados de amônia e uréia. Além disso, ela é insuficiente para suprir o mercado de fertilizantes atualmente, tendo em vista sua altíssima demanda. As principais plantas de produção de amônia em atividade no Brasil hoje são as antigas Fábricas de Fertilizantes Nitrogenados (Fafens) de Camaçari/BA e de Laranjeiras/SE, com capacidade de produção de 429 e 412,5 mil toneladas ao ano, respectivamente. Essas unidades pertenciam à Petrobras, mas

foram fechadas e recentemente arrendadas para a Unigel e reabertas. Essas duas fábricas produzem amônia a partir do gás natural. Outra fábrica que produzia amônia no passado e foi fechada era localizada em Araucária/PR e tinha capacidade instalada de 430 mil toneladas ao ano, mas, por produzir a amônia a partir de resíduo asfáltico, tem custos inviáveis de produção hoje. Uma outra unidade de produção em atividade está localizada em Cubatão/SP, com capacidade instalada de 191 mil toneladas ao ano, utiliza gás de refinaria como insumo e usa toda a amônia produzida como intermediário na produção de fosfatos nitrogenados. Deste modo, a oferta nacional de amônia que estaria disponível para este projeto é nula. Isso, por sua vez, torna necessária a sua importação ou a implementação de um projeto paralelo para a ampliação da produção nacional de amônia, o que seria promissor no cenário atual, tendo em vista a grande disponibilidade de gás natural proveniente do pré-sal e a alta demanda insatisfeita por amônia no mercado interno. Ainda assim, trabalhar-se-á neste estudo com a hipótese de amônia importada, que será confrontada com a hipótese de importação direta da DEA e de IDA (Petrobrás, 2009; Caldeira e Serrano, 2022; Bernardo, 2022).

Deste modo, antes de prosseguir com o estudo de localização, fez-se o levantamento adicional de informações acerca dos preços dos insumos e intermediários dessa rota. Com a cotação dos preços desses insumos em dezembro de 2022, construiu-se a Tabela 5.5. Embora alguns desses insumos sejam obtidos facilmente no Brasil, seus preços foram cotados, em sua maior parte, na plataforma Made-in-China, porque foi a *marketplace* b2b mais acessível encontrada para cotação de insumos em grande escala. Outros valores foram cotados na plataforma IndiaMART. Em relação ao óxido de etileno, embora se acredite que seja facilmente encontrado no Brasil, não foram encontrados valores de compra praticados no mercado nacional e nem no made-in-china, então estimou-se com base no preço doméstico praticado no mercado asiático, em setembro de 2022. Em relação ao etanol, utilizou-se a cotação disponibilizada para o Etanol Anidro na semana de 9 de dezembro de 2022, disponibilizada pelo Cepea. Todos os valores encontrados foram trabalhados, considerando as respectivas densidades e purezas, de modo que os valores colocados na Tabela 5.5 representassem o custo em dólares para se obter 1 kg do insumo “puro” (CA, 2022; Cepea, 2022; IM, 2022A-C; MiC, 2022A-G).

Tabela 5.5 Preços FOB dos insumos, em US\$/kg

Reagente	Valor FOB (US\$/kg)
Ác. Clorídrico	0,33
Ác. Iminodiacético (IDA)	21,71
Amônia	4,54
Cloreto de tionila	0,36
Dietanolamina (DEA)	5,05
Etanol	0,76
Hidróxido de Sódio	0,01
Formaldeído	1,08
Óxido de Etileno	1,06
Peróxido de Hidrogênio	0,85
Sulfato Ferroso N-hidratado	146,46
Tricloreto de Fósforo	1,05

Fonte: Elaboração própria a partir de CA (2022), Cepea (2022), IM (2022A-C) e MiC (2022A-G).

A comparação entre os valores de importação da amônia e da DEA mostra que não é viável começar a produção a partir da amônia, ao menos nesse cenário em que a amônia seja importada. Enquanto que, ao se considerar o valor de importação do IDA, continua-se acreditando que a fabricação deva partir da DEA, uma vez que o custo do IDA supera até mesmo o custo do próprio glifosato técnico, que foi cotado em US\$ 7,28 em novembro de 2022, fato este que confirma a hipótese de partida feita no subcapítulo de engenharia (AgP, 2022B).

Posto isso, o Tricloreto de Fósforo passa a ser outra barreira. Embora o preço cotado seja relativamente baixo, a capacidade de fornecimento é limitada, tendo em vista a já desbalanceada relação entre a oferta e demanda de compostos fosfatados para a produção de fertilizantes em nível nacional e internacional. O que faz com que a falta desse insumo possa ser um ponto de estrangulamento da produção no futuro, já que ele não pode ser suprido por nenhuma oferta nacional, e que há uma grande concentração das reservas de rocha fosfática no mundo. Cerca de 75% dessas reservas pertencem a apenas 3 países: Marrocos, China e Estados Unidos. Apesar de se ter conhecimento da existência de tais recursos minerais no Brasil, nenhum projeto concreto tem sido desenvolvido em escala necessária para sua exploração, fatos esses que confirmam a hipótese de compra do PCl_3 que será utilizado (Caldeira e Serrano, 2022).

Com base nos pontos levantados, a planta precisa ser localizada perto de um porto, de modo que se possa minimizar os custos logísticos atrelados à necessária importação dos insumos. Além disso, a proximidade de unidades produtoras de etanol

também é desejável, logo, foram levantados dados acerca da produção nacional de etanol.

O banco de dados sobre os produtores de etanol nacionais indica que a maior parte da produção está localizada na região sudeste (Figura 5.2), com cerca de 54% da produção nacional em 2022, da qual cerca de 63% é de etanol hidratado e o restante de etanol anidro. A maior parte desses produtores está localizada no estado de São Paulo (ANP, 2022A).

Figura 5.2 Localização das instalações produtoras de Etanol no Brasil

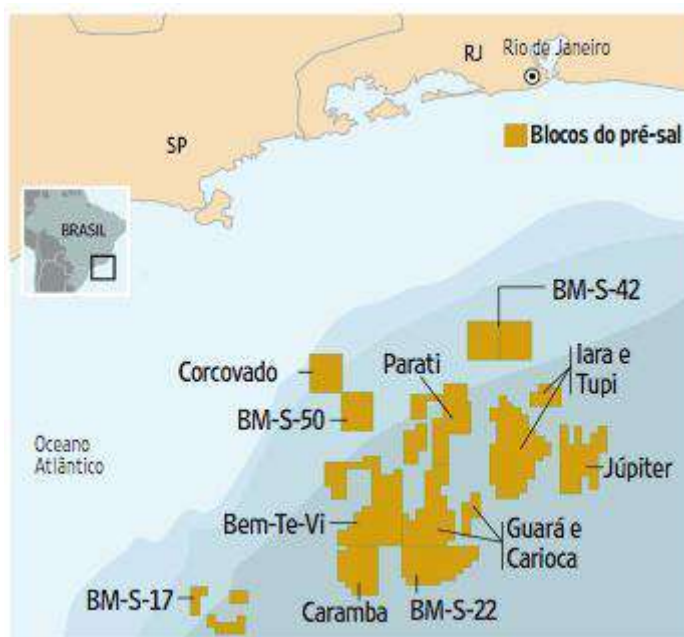


Fonte: Adaptado a partir de ANP (2022A).

Outro fator relevante para a localização, considerando o possível projeto futuro de um complexo integrado de produção de agroquímicos que produza a amônia requerida por este projeto, é a proximidade a operações de produção de gás natural que viabilizem a produção de amônia. Sendo assim, faz-se necessário um levantamento sobre os principais pontos de produção nacionais. Segundo levantamento da ANP, o principal campo de produção de gás natural no país atualmente é o campo de Lula — antes conhecido como campo de Tupi (Figura 5.3) —, localizado na Bacia de Santos (ANP, 2022B). Além disso, uma vez que se escolha partir da síntese da DEA, torna-se necessário, além da amônia, o óxido de etileno. Ele é hoje produzido a partir da reação de etileno com oxigênio, catalisada por prata.

Deste modo, a proximidade a um polo petroquímico que o produza minimizaria os custos logísticos atrelados ao seu fornecimento, já que ele pode causar explosões e incêndios, além de ser extremamente reativo, fazendo-lhe, portanto, uma substância muito perigosa de se manipular, o que, por sua vez, encarece o seu transporte (Rebsdatt e Mayer, 2001).

Figura 5.3 Blocos de exploração de petróleo e gás na Bacia de Santos



Fonte: Adaptado a partir de Folha de S. Paulo (2008).

Dito isso, o estado de São Paulo contém a maior parte dos potenciais consumidores do nosso produto e dos produtores de etanol, além de ter o maior porto do Brasil, que é o porto de Santos, o que facilitaria as operações de importação. O estado também é próximo da região onde há a maior produção de gás natural do país, na bacia de Santos, além de conter uma das duas únicas fábricas de óxido de etileno do país, pertencente à Oxiten, e, localizada no polo petroquímico de Capuava (Mello, 2010). A localização em questão ainda tem o ICMS zerado para importação e venda interna de glifosato (Cunha e Soares, 2020). Nela também há oferta de mão de obra qualificada, diversos centros de pesquisa, fornecimento adequado de água e energia, assim como uma malha logística adequada para distribuição do produto a nível nacional. Contudo, estudos de aprofundamento devem ser feitos em etapas futuras do EVTE, a fim de se identificar a localização ótima dentro do estado de São Paulo para a construção da planta. Para tal, sugere-se estudos adicionais a respeito de

benefícios fiscais, de potencial de expansão e de custos de transporte, tanto em relação aos fornecedores quanto em relação aos potenciais clientes.

Uma vez definida a localização provisória, deve-se definir a estimativa inicial de capacidade instalada do projeto, a qual será baseada nas projeções de demanda insatisfeita dentro do horizonte de planejamento. Para o horizonte de planejamento, assumiu-se a hipótese de 3 anos para a implementação do projeto e início da produção, e de uma depreciação dos equipamentos de 10 anos.

Com base nos valores projetados na Tabela 5.1 (pág. 67), as vendas no mercado interno serão de 285 e 383 mil toneladas ao ano, nos anos de 2025 e 2035, respectivamente. Lembrando que todo o glifosato comercializado parte do intermediário ácido em algum momento e que sua produção nacional é nula, considera-se essa projeção como sendo também a de demanda insatisfeita do nosso produto. Contudo, sabe-se que a Syngenta e a Bayer atuam de ponta a ponta na cadeia produtiva do glifosato e tem capacidade de importar seu próprio intermediário ácido ou glifosato técnico para as formulações (AgP, 2021; Agrofit, 2022; AgP, 2022B). Além disso, estima-se, com base nos dados de mercado mais recentes disponíveis, que possuam uma fatia de aproximadamente 40% do mercado interno de glifosato (Aenda, 2020; CADE, 2020; AgP, 2021; Medina, 2021). Contudo, mudanças recentes em seus registros de formulação indicam que elas também passaram a importar glifosato técnico chinês, ou ao menos se articularam para ter essa possibilidade, o que indica uma abertura a outros fornecedores e um potencial de expansão sobre essa fatia de mercado no futuro. Faz-se, portanto, a hipótese conservadora de que essas empresas não serão clientes potenciais do nosso produto no curto prazo, sendo assim, sua parcela de mercado estimada será inicialmente descontada da projeção de demanda insatisfeita. Estudos de mercado mais aprofundados devem ser feitos no futuro, a fim de se verificar o interesse dessas empresas no produto em questão, além de outros aspectos desse mercado, como: canais de distribuição; pontos fortes e fracos da concorrência, sua estrutura econômico-financeira, sua estratégia de negócios e sua estratégia de marketing; fatias de mercado reais; potencial real de adesão do mercado ao nosso novo produto; políticas públicas que possam incentivar a produção nacional em detrimento das importações; e método de precificação dos produtos. Todos esses estudos poderão mudar drasticamente a escala admitida neste

estudo preliminar, e podem até mesmo ampliar o potencial econômico desse projeto ou torná-lo inviável, portanto, são um ponto chave do futuro EVTE.

Feito o decréscimo mencionado acima, as novas projeções de demanda insatisfeita passam a ser de 171 e 230 mil toneladas ao ano, nos anos de 2025 e 2035, respectivamente. Sendo assim, deseja-se que a escala do projeto conduza a um custo unitário mínimo para atender a demanda inicial ao mesmo tempo que propicie capacidade disponível para atender a demanda futura, sem levar a um aumento de custos que inviabilize o projeto.

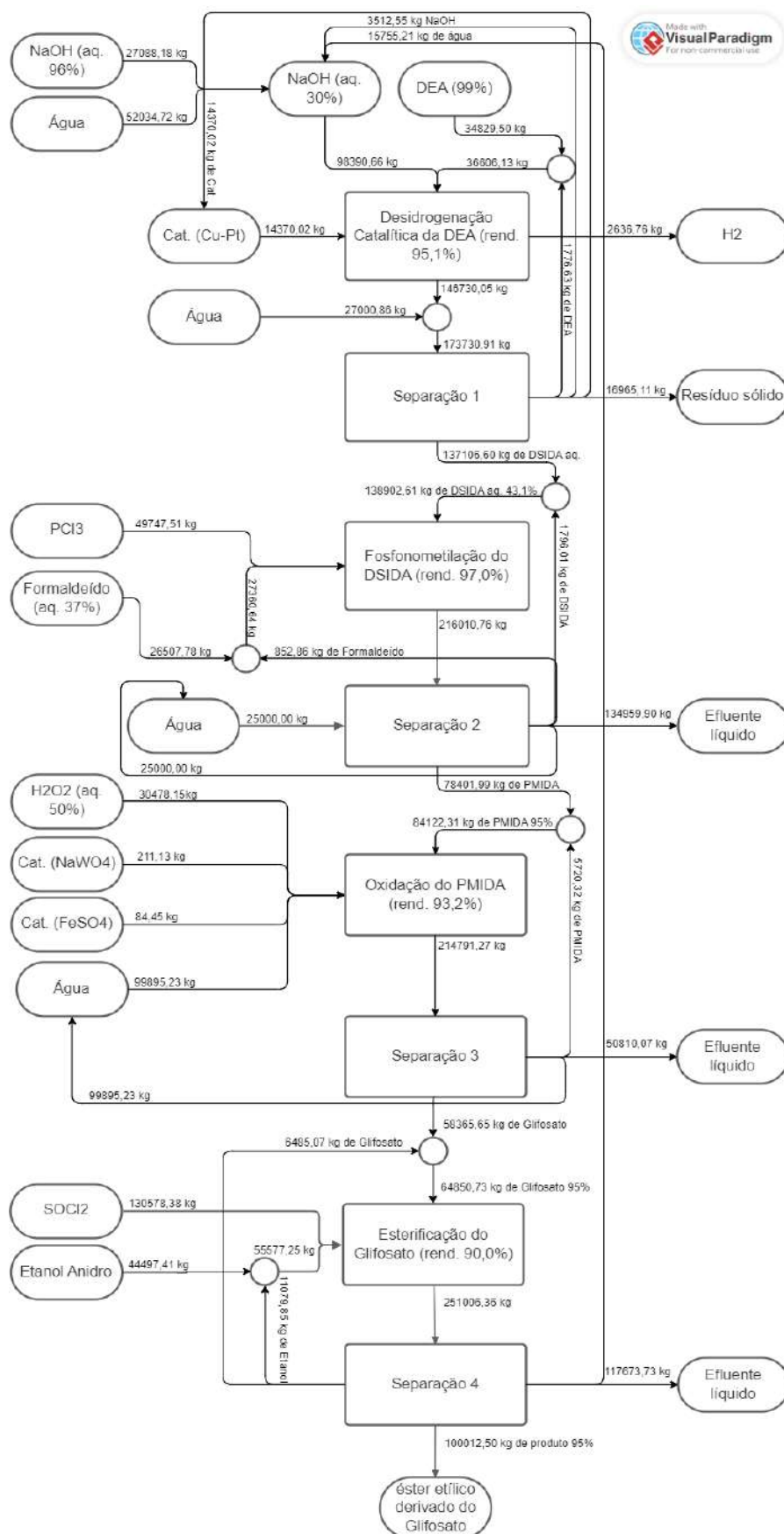
Para essa análise, deve-se considerar a indústria química como intensiva em capital e, conseqüentemente, beneficiada pela economia de escala. Isso se dá porque, muitas das vezes, o aumento na produção resulta em uma queda no custo médio do produto, o que pode ocorrer por diversos fatores como: ganhos de especialização; redução no preço pago pelos insumos e nos seus custos logísticos; e economia de reinício. Deste modo, para o cálculo do tamanho ótimo, deve-se comparar as estimativas de demanda insatisfeita, com um tamanho mínimo eficiente, o que por sua vez depende de estimativas de custos fixos médios e custos variáveis médios em função da quantidade produzida. Entretanto, tal precisão não poderá ser obtida no momento e tais estudos de aprofundamento devem ser realizados em etapas futuras do EVTE. Com a finalidade de seguir para as estimativas iniciais dos custos fixos e variáveis de produção, trabalhar-se-á com a capacidade instalada de 200 mil toneladas de IA ao ano, por ser uma média entre os pontos inicial e final da demanda insatisfeita projetada no horizonte de planejamento, a qual permitirá ter uma visão inicial dos indicadores financeiros e de aspectos como a relevância do custo de investimento no projeto ou do custo de produção em si, de modo que se possa identificar pontos sensíveis para uma análise mais aprofundada no futuro EVTE. Embora tal escala seja substancialmente alta, uma vez que as plantas chinesas tendem a produzir até 100 mil toneladas de IA por ano cada, é usual admitir-se a escala inicial com base na demanda doméstica insatisfeita, a qual é muito superior em comparação com a chinesa, sem contar a grande competitividade que as empresas enfrentam no mercado doméstico chinês, tendo um modelo de negócios voltado principalmente para a exportação, sobretudo para a América Latina. Além disso, com o potencial crescimento evidenciado, acredita-se que o mercado terá capacidade de absorver tal montante, sobretudo com incentivos fiscais adequados, visando

principalmente o valor estratégico que a autossuficiência de tal insumo geraria para o setor agrícola assim como o valor macroeconômico atrelado a um projeto dessa magnitude.

Outro ponto de interesse que poderá impactar diretamente nessa escala é a eficácia do produto em questão. Alguns dos testes realizados por Gill *et al* (2021), indicam que o composto em questão tem maior potencial herbicida que o Glifosato, necessitando, portanto, de uma menor dosagem para um mesmo resultado. Tal fato deve ser mensurado e verificado em estudos futuros, uma vez que tal redução de dosagem implicaria em uma redução direta na demanda insatisfeita, mas, por outro lado, aumentaria a relevância do produto no mercado e poderia aumentar a base de clientes.

Uma vez que a estimativa inicial de escala foi definida, foi possível a construção de um diagrama de blocos preliminar para o projeto (Figura 5.4), o qual permitirá identificar o fluxo de matéria do processo, dimensionado para um ciclo de batelada, o que poderá indicar limitações futuras para estudos aprofundados de escala e eventuais barreiras tecnológicas. Dito isso, ressalta-se o seu valor provisório, servindo de base para os cálculos de custo de produção e para a estimativa inicial dos indicadores financeiros, visto que análises mais aprofundadas precisam ser feitas em estudos futuros para que a escala e o fluxograma ótimo de processo possam ser encontrados.

Figura 5.4 Diagrama de blocos da produção do éster derivado



Fonte: Elaboração própria.

O diagrama de blocos foi estruturado com base nos parâmetros de processo das patentes e estudos de referência selecionados (Tabela 5.3, pág. 77). A partir desses parâmetros e da quantidade de ciclos de batelada possíveis em um ano, estimada com base no diagrama de Gantt (Tabela 5.4, pág. 79), calculou-se a quantidade a ser produzida por cada ciclo de batelada para que as 200 mil toneladas de IA fossem produzidas. Assumindo-se que o produto final tenha uma pureza de 95%, semelhante a do glifosato técnico, chega-se a 100.012,5 kg de produto por batelada. Com base nessa escala de produção, nos rendimentos, nas proporções molares das reações principais, nas concentrações dos reagentes e nas suas massas molares, os balanços de massa foram feitos (Apêndice B). Além disso, assumindo-se que o aprofundamento nos pormenores da engenharia estava fora do escopo deste projeto, optou-se por resumir todos os processos de separação a um único bloco genérico de separações, e, na falta de informações mais detalhadas sobre os processos de separação e purificação, assumiu-se essas etapas como ideais.

Na primeira etapa do processo, ocorre a desidrogenação catalítica da DEA, utilizando um catalisador Cu-Pt proposto na patente US.Pat.No. 5,627,125. Sobre essa etapa, vale ressaltar a ampla formação de H_2 e as altas pressões, que ampliam as preocupações com segurança, aumentando o rigor com que esse reator deverá ser projetado. Esse hidrogênio gerado mostra um grande potencial de uso, uma vez que poderá ser usado em um processo futuro de síntese de amônia, ou até mesmo capturado e comercializado, tendo em vista o atual valor que o produto vem conquistando no mercado. Além disso, água é adicionada à corrente que sai do processo, de modo que o DSIDA que seguirá para a próxima etapa continue em solução e que o catalisador possa ser facilmente separado dessa fração líquida. Em relação ao catalisador, na falta de informações mais precisas acerca de sua recuperação, assumiu-se que ele volte integralmente para o processo, de modo idealizado. Estudos deverão ser realizados no futuro, para identificar com que frequência esse catalisador precisará ser reativado ou repostado. Também foram consideradas as separações ideais e os ciclos das correntes de DEA e NaOH não consumidas para o processo. Na prática, acredita-se que esse NaOH siga para a próxima etapa, onde um adicional de PCl_3 poderá ser adicionado para que ele seja neutralizado à NaCl.

Na segunda etapa do processo, ocorre a fosfometilação do DSIDA, utilizando tricloreto de fósforo (PCl_3) e formaldeído, de acordo com o proposto na patente US.Pat.No. 5,688,994. Sobre essa etapa, vale ressaltar a necessidade da adição inicial de PCl_3 , de modo que ele reaja com a água e forme ácido clorídrico (HCl) e ácido fosforoso (H_3PO_3), esse HCl então reagirá com o DSIDA e formará NaCl e IDA e depois o intermediário IDA.HCl , que reagirá com o formaldeído formando o produto PMIDA. Esse processo acontece em uma faixa branda de pressão e temperatura, com alto rendimento e não tem nenhum grande problema envolvido, além de haver uma baixa formação de subprodutos, principalmente NMIDA, que é formado pela reação entre o IDA e o formaldeído, e o HMPA, formado pela reação do ácido fosforoso e o formaldeído, mas ambas as reações podem ser mitigadas com a manutenção de um excesso de HCl no meio reacional. Quanto à separação, o PMIDA produzido estará na forma sólida e é pouco solúvel em água, então adiciona-se água suficiente para garantir que todo o NaCl produzido fique em solução e separa-se o sólido que seguirá para a próxima etapa de um efluente líquido, contudo, uma parte do PMIDA continuará solúvel na solução aquosa e outros processos de separação devem ser empregados para que esse produto seja recuperado. Para o diagrama de blocos, considerou-se a separação ideal dos reagentes excedentes e o seu refluxo, mas, na prática, o efluente líquido deve conter traços de H_3PO_3 , formaldeído, IDA, NaCl , HCl , PMIDA e dos subprodutos, além da água, que também foi idealmente reciclada para o processo.

Na terceira etapa do processo, ocorre a oxidação do PMIDA, utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante e tungstato de sódio (NaWO_4) e sulfato ferroso (FeSO_4) como catalisadores, de acordo com o proposto na patente US.Pat.No. 5,043,475. Sobre essa etapa, vale ressaltar a necessidade da adição inicial de água, para a solubilização do PMIDA e depois do agente oxidante e do NaWO_4 , em uma temperatura próxima da ambiente, tendo em vista que a reação é exotérmica e que o intermediário formado pode ser degradado em temperaturas acima de $70\text{ }^\circ\text{C}$, então, embora as condições de pressão e temperatura sejam brandas, é necessário um ótimo controle de temperatura. Próximo do final da reação, a mistura reacional precisa ser resfriada para a adição do FeSO_4 , de modo a se evitar novamente a elevação da temperatura acima dos $70\text{ }^\circ\text{C}$ pela reação exotérmica. Por fim, o glifosato produzido estará na forma de um sólido pouco solúvel em água e pode ser separado do efluente líquido. Além disso, considerou-se novamente os processos de separação ideais e a

recuperação integral da PMIDA excedente e da água, enquanto que os catalisadores são decompostos e perdidos. Alguns dos subprodutos possíveis da oxidação são ácidos carboxílicos, aldeídos, dióxido de carbono e outros, os quais estarão contidos no efluente líquido residual dessa etapa.

Na última etapa, ocorre a esterificação do glifosato produzido, utilizando cloreto de tionila (SOCl_2) e etanol, de acordo com o proposto por Gill *et al.* (2021). Sobre essa etapa, vale ressaltar que, embora aconteça a condições brandas de temperatura e pressão, o SOCl_2 é muito reativo e tem uma reação exotérmica e muito rápida com água, formando SO_2 e HCl . Desse modo, é necessário que o SOCl_2 seja adicionado, aos poucos, ao etanol que estará em excesso, de modo que se garanta que uma quantidade mínima de SOCl_2 residual permaneça na solução. Em seguida, adiciona-se o glifosato sólido seco ao meio reacional, e sua reação de esterificação irá gerar água como subproduto, mas, como essa água será formada aos poucos e a quantidade de SOCl_2 no meio terá sido bastante reduzida, acredita-se que a temperatura possa ser controlada e o SO_2 formado possa ser retirado no decorrer da reação, como um efluente gasoso. O produto dessa reação estará em forma sólida e deverá ser moderadamente solúvel na mistura ácida de etanol e água presente no meio reacional. Além disso, considerou-se a separação ideal e o reciclo das correntes de glifosato, etanol e água, enquanto que o SOCl_2 residual é totalmente degradado e perdido. O produto em questão poderá conter outros ésteres além do especificado, e a seletividade dessa reação, assim como as propriedades desses outros ésteres, devem ser estudadas no futuro.

5.4 Estudo de Custos

5.4.1 Custos de Investimento

Nos capítulos anteriores, foram avaliadas diferentes rotas de produção de um derivado de glifosato, e, após os estudos de mercado, foi delineada uma planta com capacidade anual de 200 mil toneladas do produto proposto. Para o cálculo dos investimentos da planta estudada neste trabalho, será utilizada como referência a planta de produção de glifosato proposta por Abia (2016). Cabe ressaltar que, pelo caráter preliminar do presente estudo e pela falta de conhecimento de uma planta de

processo idêntica à proposta, considerou-se coerente utilizar essa alternativa como base de comparação na etapa de extrapolação de escala, para que fosse possível a estimativa da viabilidade econômica da planta nesta fase do projeto. Embora o processo proposto tenha uma etapa a mais que o processo de referência — esterificação do glifosato —, no processo proposto, não haverá etapa de produção de DEA, igualando, portanto, o número de etapas nos dois processos. Além disso, sabe-se que a extrapolação de escala de uma planta com capacidade 3 mil toneladas anuais para uma planta com escala de 200 mil toneladas anuais extrapola os limites de validade da correlação que será usada, logo, os cálculos de custos realizados neste capítulo serão uma estimativa da ordem de grandeza de custos do processo e terão uma grande incerteza atrelada a eles, devendo posteriormente serem realizados estudos mais profundos a respeito da engenharia do processo para uma estimativa mais precisa. A Tabela 5.6 apresenta um consolidado dos principais dados obtidos por Abia (2016).

Tabela 5.6 Consolidado de informações técnicas e econômicas da referência utilizada para o EVTE

Referência	Abia et al
Ano de referência	2016
Localidade	Noruega
Capacidade instalada (ton/ano)	3000
IT	45,6 (US\$ milhões)
IF	39,6 (US\$ milhões)
ISBL	24,0 (US\$ milhões)
OSBL	9,6 (US\$ milhões)
Outros	6,0 (US\$ milhões)
CG	6,0 (US\$ milhões)

Fonte: Elaboração própria a partir de Abia (2016).

A partir desses dados é possível estimar, de forma preliminar, o investimento das plantas estudadas. Para isso, é necessário realizar algumas extrapolações que considerem a alteração na capacidade instalada da planta, a atualização do valor do investimento no tempo e, por fim, a nacionalização do projeto.

Para a extrapolação da capacidade instalada, será utilizado o método *six-tenths rule* ou regra dos seis décimos (eq. 5.1), por ser o mais utilizado na literatura ao considerar a economia de escala comum aos processos da indústria química (Towler e Sinnott, 2012; Peters e Timmerhaus).

$$C_2 = 24.000.000 \left(\frac{200.000}{3.000} \right)^{0,6} \quad \text{eq. 5.1}$$

A atualização com o tempo também é uma extrapolação necessária para passar o valor do ano de referência para o ano do projeto. Usualmente para a atualização são utilizados fatores que consideram variações na inflação (Towler e Sinnott, 2012). No presente trabalho serão utilizados os Índices de Custo de Plantas de Engenharia Química (CEPCI)²⁶ disponíveis na revista *Chemical Engineering*, mas especificamente os índices gerais referentes aos anos de 2016 e 2022. O valor considerado para 2022 é 817,9 — média de janeiro a outubro, último valor disponível (Chemical Engineering, 2023). Para o ano de referência, o valor do índice considerado foi 541,7 (Chemical Engineering, 2023). A atualização é feita seguindo a eq. 3.4.

Como os valores de referência de investimentos usados não são de unidades no Brasil, é necessário considerar uma diferença no valor. Isso é realizado utilizando fatores de nacionalização, para o Brasil o valor sugerido por Towler e Sinnott (2012) é 1,14 e é aplicado de acordo com a eq. 3.5. A Tabela 5.7 resume os valores obtidos após as correções com base no ISBL de referência.

Tabela 5.7 Valores corrigidos do ISBL a partir do ISBL de referência

Planta	Ano	Índice de custo (CECPI)	ISBL corrigido em escala (US\$ milhões)	ISBL corrigido em escala e tempo (US\$ milhões)	ISBL corrigido em escala, tempo e localização (US\$ milhões)
Planta de referência	2016	541,7	-	-	-
Planta de projeto	2022	817,9	298,2	450,3	513,4

Fonte: Elaboração própria a partir de Towler e Sinnott (2012) e Peters e Timmerhaus (1991).

²⁶ Do inglês Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI).

Após realizar os ajustes para a capacidade instalada, tempo e nacionalização do ISBL, foi possível determinar os demais custos que integram o custo de investimento, a partir das relações entre o ISBL e estes custos, descritas na Tabela 3.7 (pág. 54). Os valores obtidos são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Valores dos custos de investimento obtidos a partir do ISBL

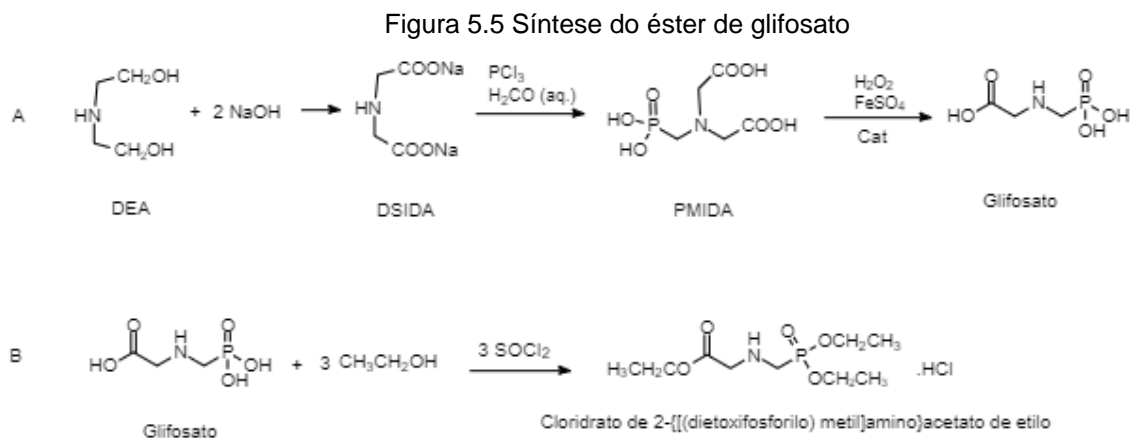
Componentes	Valor (US\$ milhões)
ISBL	513,4
OSBL - Unidades externas	205,3
Total das unidades industriais	718,7
Engenharia	86,3
Peças de reposição	-
Custos da tecnologia	53,9
Investimento na fábrica	858,9
Carga inicial de catalisadores, solventes, peneiras moleculares, etc	-
Juros do financiamento ao Investimento Fixo	-
Partida	71,9
Investimento fixo	930,7
Capital de giro	143,7
Investimento total	1.074,5

Fonte: Elaboração própria a partir de Chauvel e Lefebvre (1989).

Cabe registrar que os custos com a carga inicial do catalisador da catálise heterogênea — etapa de desidrogenação catalítica da DEA — estão incluídos no CG e que os demais custos com regeneração e reposição deste catalisador devem ser estudados com maior profundidade em trabalhos futuros (Chauvel e Lefebvre, 1989). Os demais catalisadores, das etapas de catálise homogênea, não são recuperados, e, portanto, estão incluídos em custos com matéria-prima, como será apresentado na seção seguinte. Da mesma forma, os custos com juros do financiamento não foram considerados aqui, pois serão computados no cálculo do FC.

5.4.2 Custos de Produção

Com base no balanço de massa elaborado (Apêndice B), foi possível determinar a quantidade de matéria-prima (MP) consumida. Em seguida, os custos variáveis e fixos do processo foram estimados, utilizando-se das relações descritas na Tabela 3.8 (pág 57). O resultado dos cálculos dos custos de produção do processo é representado na Tabela 5.10. Já a Tabela 5.9 apresenta os preços e as quantidades anuais de matérias-primas (MP) consumidas, considerando 100% da capacidade instalada da planta proposta. Além disso, para o melhor acompanhamento dos dados de consumo de MP, relembra-se a estequiometria da síntese do derivado de glifosato (Figura 5.5), composta pela etapa A, de síntese do glifosato, e pela etapa B, de transformação do glifosato no éster:



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.9 Quantidade consumida e preço das matérias-primas para produção anual de 200 mil toneladas de IA

Matéria-prima	Preço (US\$/kg)	Kg consumido / batelada	Kg consumido/ ton éster	Kg consumido/ ano	Custo (US\$/ton de éster)	Custo (US\$ milhões) /ano
DEA (99%)	5,00	34.829,50	366,58	73.316.088,64	1.832,90	366,58
NaOH (96%)	0,01	27.088,18	285,1	57.020.610,04	2,85	0,57
PCl ₃ (99,5%)	2,81	49.747,51	523,59	104.718.501,45	1.471,29	294,26
Formaldeído (37%)	0,40	26.507,78	278,99	55.798.883,60	111,60	22,32
H ₂ O ₂ (50%)	0,42	30.478,15	320,78	64.156.503,70	134,73	26,95
NaWO ₄ (99%)	13,29	211,13	2,22	444.428,45	29,53	5,91
FeSO ₄ N-hidratado (99%)	145,00	84,45	0,89	177.771,38	128,88	25,78
SOCl ₂ (99,6%)	0,34	130.578,38	1.374,34	274.867.490,86	467,27	93,45
Etanol Anidro (99,6%)	0,76	44.497,41	468,34	93.667.041,00	355,93	71,19

Fonte: Elaboração própria a partir de CA (2022); Cepea (2022); IM (2022A-C); e MiC (2022A-G).

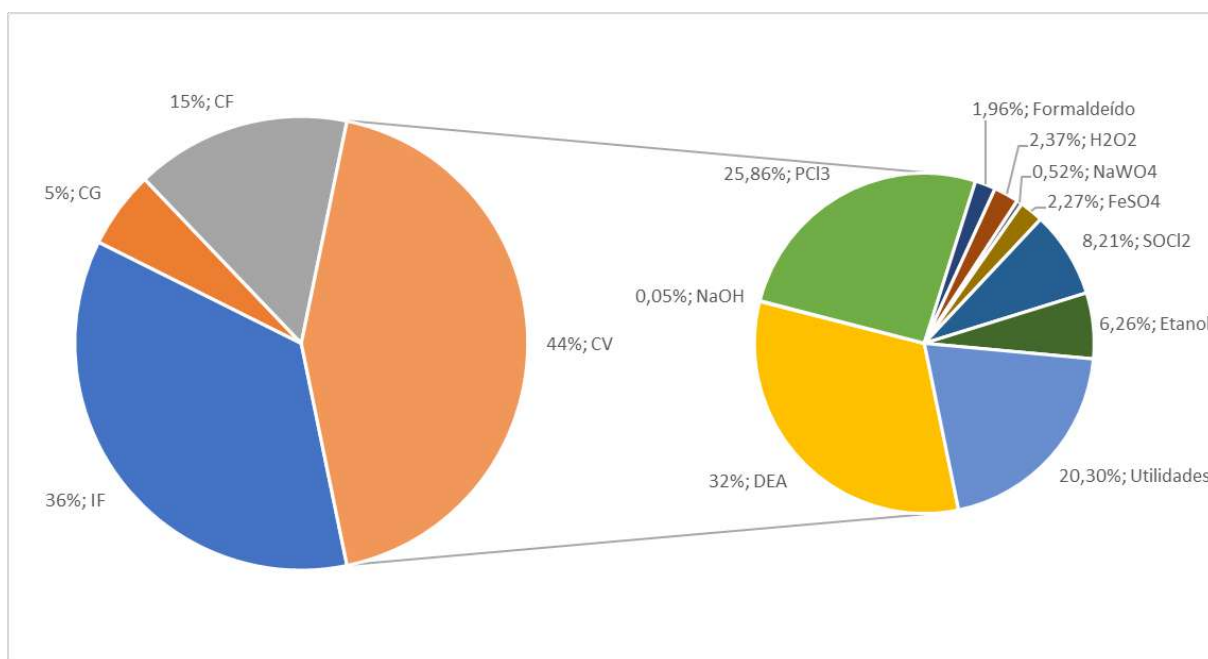
Tabela 5.10 Custos de produção anual de 200 mil toneladas de IA na planta projetada

Custos Variáveis	Valor (US\$ milhões)
Total custos com MP (100% da capacidade instalada)	907,00
Utilidades	231,01
Custos Fixos	Valor (US\$ milhões)
Desembolsáveis diretos	
Mão de obra operacional	154,00
Supervisão e chefia	15,40
Cargos de laboratório	15,40
Manutenção	20,53
Despesas gerais	69,30
Desembolsáveis indiretos	
Despesas gerais	113,45
Impostos e seguros	13,96
CP	1.540,07

Fonte: Elaboração própria a partir de Peters e Timmerhaus (1991).

O custo total da planta é a soma do custo de investimento, composto por investimento fixo (IF) e capital de giro (CG), e do custo de produção, composto por custo fixo (CF) e custo variável (CV). A Figura 5.6 resume a divisão desses custos.

Figura 5.6 Composição percentual do custo total de investimento versus custo anual de produção



Fonte: Elaboração própria.

A partir da Figura 5.6, observa-se que os custos de produção anuais (CF + CV) compõem a maior parte dessa distribuição de custos, superando o capital total de investimento (IF + CG) no processo proposto. Ademais, nesse cenário de custo anual de produção *versus* custo total de investimento, o investimento em projeto, equipamentos, construção, instalação e modificações no local da planta, IF, é responsável por aproximadamente 36% do custo total estimado, enquanto o CG, por apenas 5%. Além disso, o CF absorve 15%, com despesas como mão de obra, manutenção, impostos e despesas gerais. Já os custos variáveis são responsáveis por 44% dos custos totais desse cenário, dos quais 32% representam custos apenas com a DEA. Presume-se, portanto, que há considerável impacto dessa MP no custo total da planta do projeto. Alternativamente, o elevado custo do processo poderia ser contornado com a redução do custo dessa MP. Para tal há de se considerar, em um estudo futuro, a possibilidade de produzir DEA na própria planta no lugar de comprá-

lo, uma vez que a fonte potencial de gás hidrogênio foi identificada, acredita-se que seja algo factível.

Para efeitos de comparação dos indicadores financeiros que serão posteriormente calculados, estimou-se o custo de produção, para essa mesma planta, com a produção somente do glifosato. Os custos de investimento foram estimados com base na planta de referência — Abia (2016), e ajustados para capacidade instalada, tempo e nacionalização, seguindo os mesmos critérios que foram usados para estimar a planta de produção do derivado de glifosato. A Tabela 5.11 apresenta os consumos anuais e valores de custos de matérias primas para a produção de 130.000 toneladas por ano de glifosato — 100% da capacidade instalada. Optou-se por essa quantidade porque todo o balanço de massa elaborado poderia ser aproveitado, excluindo-se apenas as etapas posteriores à oxidação do PMIDA, o que implicaria em uma produção anual de 130 mil toneladas de IA de glifosato. Desse modo, a Tabela 5.12 apresenta os custos de produção de uma planta de produção de glifosato com essa capacidade instalada.

Tabela 5.11 Quantidade consumida e preço das matérias-primas para produção anual de 130.000 toneladas de IA de glifosato

Matéria-prima	Preço (US\$/kg)	Kg consumido/batelada	Kg consumido / ton glifosato	kg consumido/ano	Custo (US\$/ton glifosato)	Custo (milhões US\$/ano)
DEA (99%)	5	34.829,50	576,26	73.316.088,64	2.881,29	366,58
NaOH (96%)	0,01	27.088,18	448,18	57.020.610,04	4,48	0,57
PCl ₃ (99,5%)	2,81	49.747,51	823,08	104.718.501,45	2.312,85	294,26
Formaldeído (37%)	0,4	26.507,78	438,57	55.798.883,60	175,43	22,32
H ₂ O ₂ (50%)	0,42	30.478,15	504,26	64.156.503,70	211,79	26,95
NaWO ₄ (99%)	13,29	211,13	3,49	444.428,45	46,42	5,91
FeSO ₄ N-hidratado (99%)	145	84,45	1,4	177.771,38	202,6	25,78

Fonte: Elaboração própria a partir de CA (2022); Cepea (2022); IM (2022A-C); e MiC (2022A-G).

Tabela 5.12 Custos de produção da planta de produção de glifosato com capacidade instalada de 130 mil toneladas por ano

Custos Variáveis	Valor (US\$ milhões)
Total custos com MP (100% da capacidade instalada)	742,36
Utilidades	191,18
Custos Fixos	Valor (US\$ milhões)
Desembolsáveis diretos	
Mão de obra operacional	127,45
Supervisão e chefia	12,74
Cargos de laboratório	12,74
Manutenção	20,53
Despesas gerais	57,35
Desembolsáveis indiretos	
Despesas gerais	96,191
Impostos e seguros	13,96
CP	1.274,52

Fonte: Elaboração própria a partir de Peters e Timmerhaus (1991).

5.5 Análise de Viabilidade

5.5.1 Fluxo de caixa e indicadores

A partir das estimativas de investimentos e custos de produção, apresentadas na seção 5.4, foi possível elaborar o fluxo de caixa (FC) e o DRE da planta de produção do éster derivado de glifosato, bem como da planta de produção de glifosato, com as entradas (receitas) e saídas (custos) destes. A partir do fluxo de caixa, os indicadores de viabilidade econômica serão calculados e analisados, são eles: VPL, TIR e Payback.

Para tal, considerou-se as seguintes premissas:

- i. Taxa mínima de atratividade de títulos de Tesouro Direto Selic —13,75% (Tesouro Nacional, 2023);
- ii. Desembolso do investimento fixo do projeto ocorre ao longo de três anos (tempo de construção da planta) nas proporções de 30%, 40% e 30%;
- iii. A planta começa a operar a partir do 4º ano iniciando com 75% da capacidade instalada e aumentando 5% por ano até atingir 100% da capacidade instalada — com base na estimativa de crescimento das vendas de glifosato no mercado interno elaborada na seção 5.1;

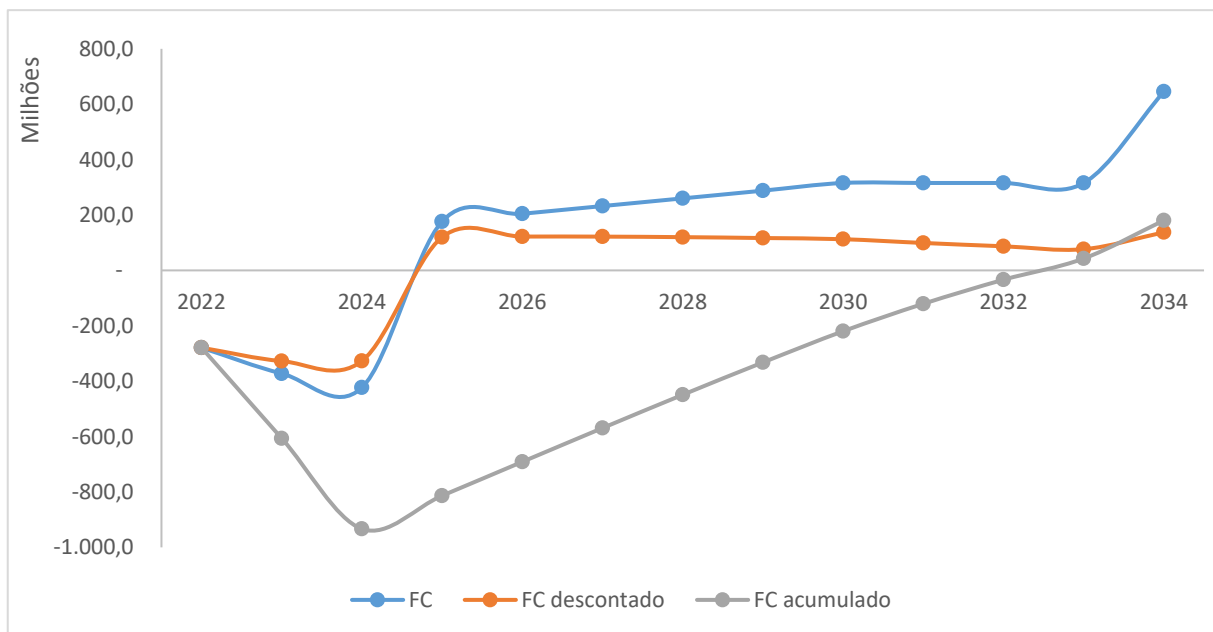
- iv. Desembolso do Capital de Giro (CG) ocorre no último ano de construção da planta da planta;
- v. Depreciação²⁷ é linear e de 10 anos (Chauvel e Lefbvre, 1989);
- vi. Taxa de imposto de renda de 34%;
- vii. Porcentagem da receita referente às despesas operacionais igual a 10%;
- viii. Valor residual igual a 20% do investimento fixo;
- ix. Retorno do CG e valor residual — o primeiro com a venda de estoques e segundo com a venda de equipamentos e/ou da planta — no último ano de operação;
- x. Não foi considerada aplicação dos lucros, portanto, receita financeira nula;
- xi. Preço de venda do éster derivado de glifosato US\$ 11/kg;
- xii. Preço de venda do glifosato US\$ 11/kg.

5.5.2 Primeiro Cenário

O primeiro cenário é aquele em que não há financiamento do projeto, portanto, todo o capital de investimento sairá do caixa. O FC deste cenário para o caso da planta de produção do éster derivado de glifosato e da planta de produção do glifosato podem ser vistos nos Gráficos 5.1 e 5.2, respectivamente. As planilhas correspondentes são apresentadas no Apêndice C.

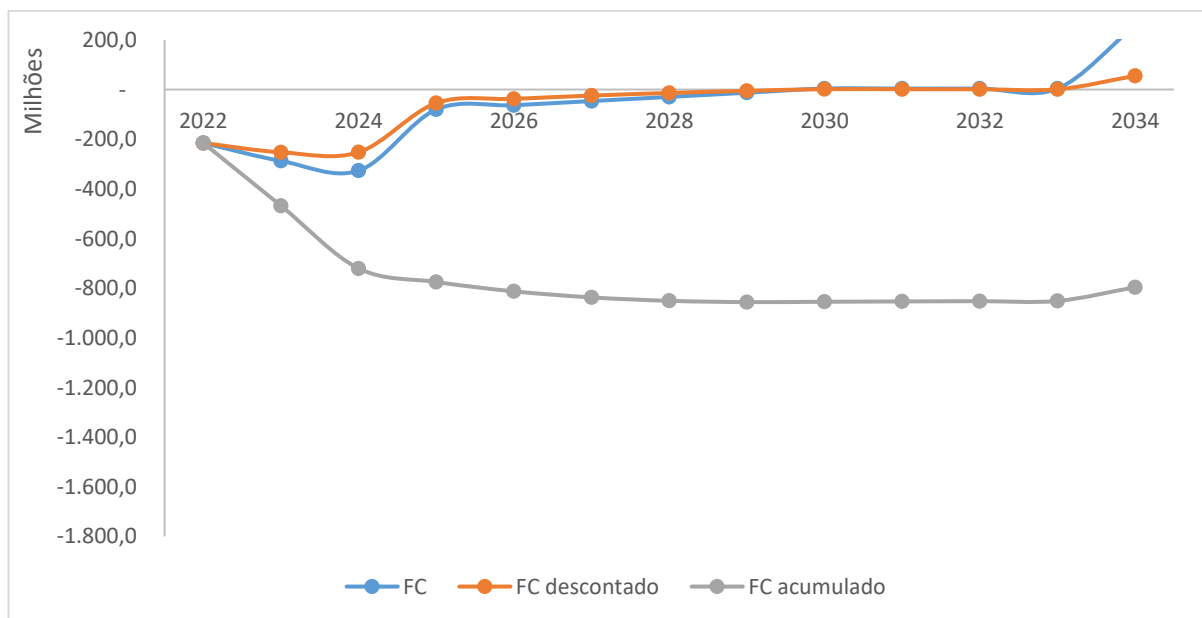
²⁷ O impacto da depreciação no fluxo de caixa tem efeito apenas para fins fiscais, pois ele afeta o lucro líquido sobre o qual incide a alíquota do Imposto de Renda (IR), além disso, ele foi usado no cálculo do DRE.

Gráfico 5.1 FC (US\$ milhões) sem financiamento para a planta de produção do éster derivado de glifosato



Fonte: Elaboração própria.

Gráfico 5.2 FC (US\$ milhões) sem financiamento para a planta de produção de glifosato



Fonte: Elaboração própria.

A partir do FC é possível identificar que o projeto sem financiamento é economicamente viável, para a planta de produção do éster derivado de glifosato, pois, apesar do FC acumulado ser negativo nos primeiros anos, ele se torna positivo antes do final da vida útil do projeto, entre 2032 e 2033, portanto, esse é o momento em que os lucros gerados cobrirão o valor investido inicialmente (*payback*). Contudo, o projeto mostrou-se inviável economicamente para a planta de produção de glifosato, pois o FC acumulado é negativo até o final da vida útil do projeto. Sendo assim, os indicadores de viabilidade foram calculados (Tabela 5.13)

Tabela 5.13 VPL, TIR e *Payback* para o FC sem financiamento

Planta	VPL (US\$ milhões)	TIR (%)	<i>Payback</i> (anos)
Planta de produção do éster derivado de glifosato	180,50	17	8-9
Planta de produção de glifosato	-796,35	-13	-

Fonte: Elaboração própria.

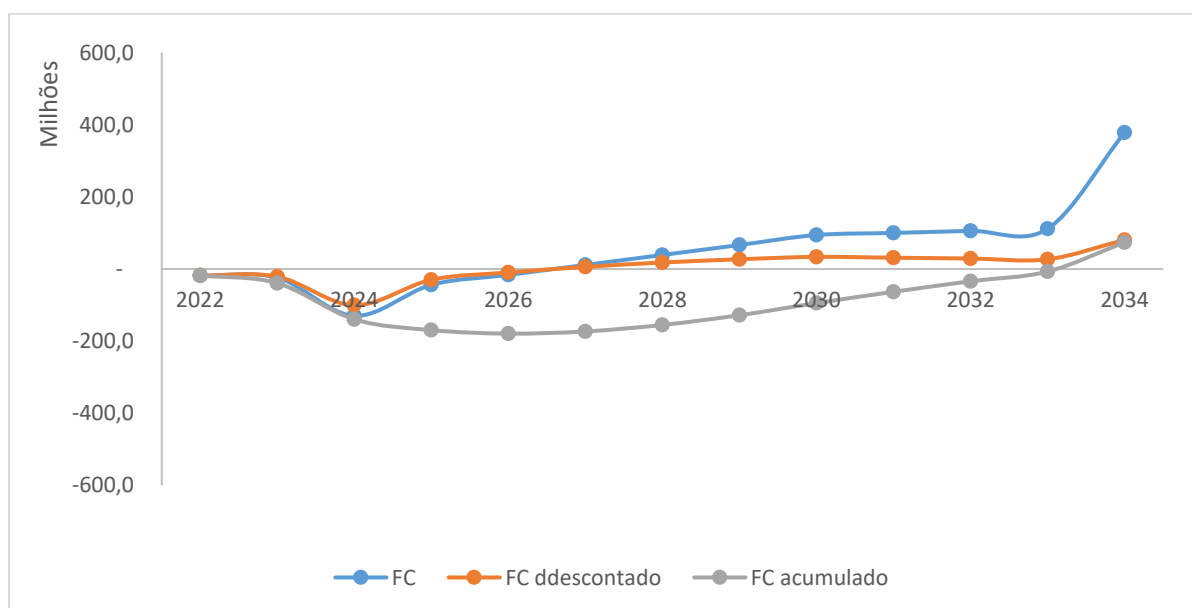
O VPL positivo para a planta de produção do éster derivado de glifosato confirma que, mesmo sem financiamento, o projeto é economicamente viável, ou seja, haverá retorno do investimento feito, e a TIR positiva corrobora que a soma dos fluxos de caixas futuros é superior aos investimentos. Outrossim, a TIR maior que a TMA indica que o projeto é atrativo economicamente, pois a rentabilidade do projeto será maior que uma aplicação livre de riscos, justificando assim o investimento.

Já para a planta de produção do glifosato, o VPL negativo confirma que não haverá retorno do investimento ao longo da vida útil do projeto e a TIR negativa corrobora que as somas dos fluxos de caixas futuros são inferiores aos investimentos, e, portanto, o projeto não é economicamente viável.

5.5.3 Segundo Cenário

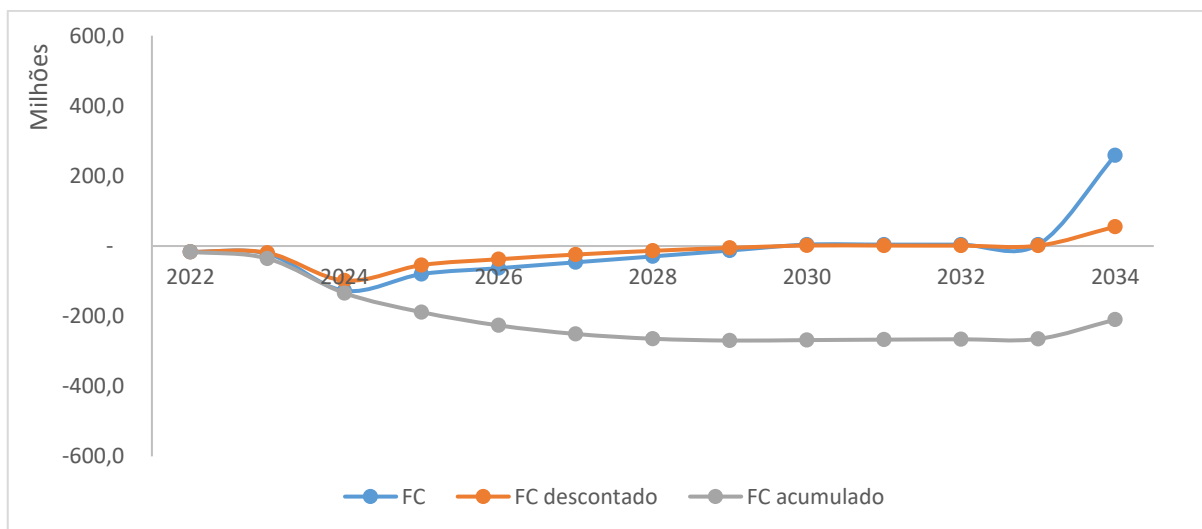
O segundo cenário considera um financiamento de 80% do investimento total a uma taxa de juros de 8,41% a.a. — TLP + Remuneração do BNDES (BNDES, 2023) — com sistema de amortização constante (SAC) e carência de três anos. A finalidade desse cenário é avaliar do ponto de vista da iniciativa privada, buscando-se um lucro maior do que o cenário sem investimento, lucro este que aqui será indicado pelo VPL positivo. Deste modo, pode-se identificar a melhor e mais lucrativa maneira de conceber o projeto. O FC deste cenário para o caso da planta de produção do éster derivado de glifosato e da planta de produção do glifosato podem ser vistos nos Gráficos 5.3 e 5.4, respectivamente. As planilhas correspondentes são apresentadas no Apêndice D.

Gráfico 5.3 FC (US\$ milhões) com financiamento da planta de produção do éster derivado de glifosato



Fonte: Elaboração própria.

Gráfico 5.4 FC (US\$ milhões) com financiamento da planta de produção de glifosato



Fonte: Elaboração própria.

Ao analisar o fluxo de caixa do cenário com financiamento do investimento para a planta de produção do derivado de glifosato, percebe-se que este é ainda mais favorável, pois o FC acumulado é maior e se torna positivo num momento anterior ao do cenário sem financiamento. O *payback*, neste cenário, acontece entre 2027 e 2028.

Contudo, para a planta de produção de glifosato, o cenário ainda se mostra desfavorável, pois o FC acumulado permanece negativo ao longo da vida útil do projeto. O compilado dos indicadores econômicos desse novo cenário é apresentado na tabela 5.14.

Tabela 5.14 VPL, TIR e Payback para o FC com financiamento

Planta	VPL (US\$ milhões)	TIR (%)	Payback (anos)
Planta de produção do éster derivado de glifosato	463,095	42	3-4
Planta de produção de glifosato	-209,89	-4	-

Fonte: Elaboração própria

Além dos resultados positivos do VPL e da TIR indicarem a viabilidade do projeto de produção do derivado de glifosato, observa-se também uma considerável variação nestes indicadores nesse novo cenário. Há um aumento de 58% no valor do VPL, enquanto que a nova TIR é mais que o dobro daquela previamente calculada, o

que evidencia o impacto e a importância do financiamento da planta. Isso porque, embora o financiamento proporcione saídas extras ao longo do tempo para o pagamento dos juros, oferece também grandes entradas no FC nos primeiros anos do projeto, diminuindo, portanto, a negatividade dos anos iniciais, como é possível observar na Gráfico 5.3 e na planilha correspondente, no Apêndice D, impactando positivamente o VPL.

Para o caso da planta de glifosato, percebe-se que, embora haja uma variação nos valores de VPL e TIR, eles continuam negativos, confirmando que não haverá retorno do investimento mesmo no caso de financiamento de 80% do investimento, pois a soma dos fluxos de caixas futuros será inferior ao investimento, e, portanto, o projeto continua economicamente inviável.

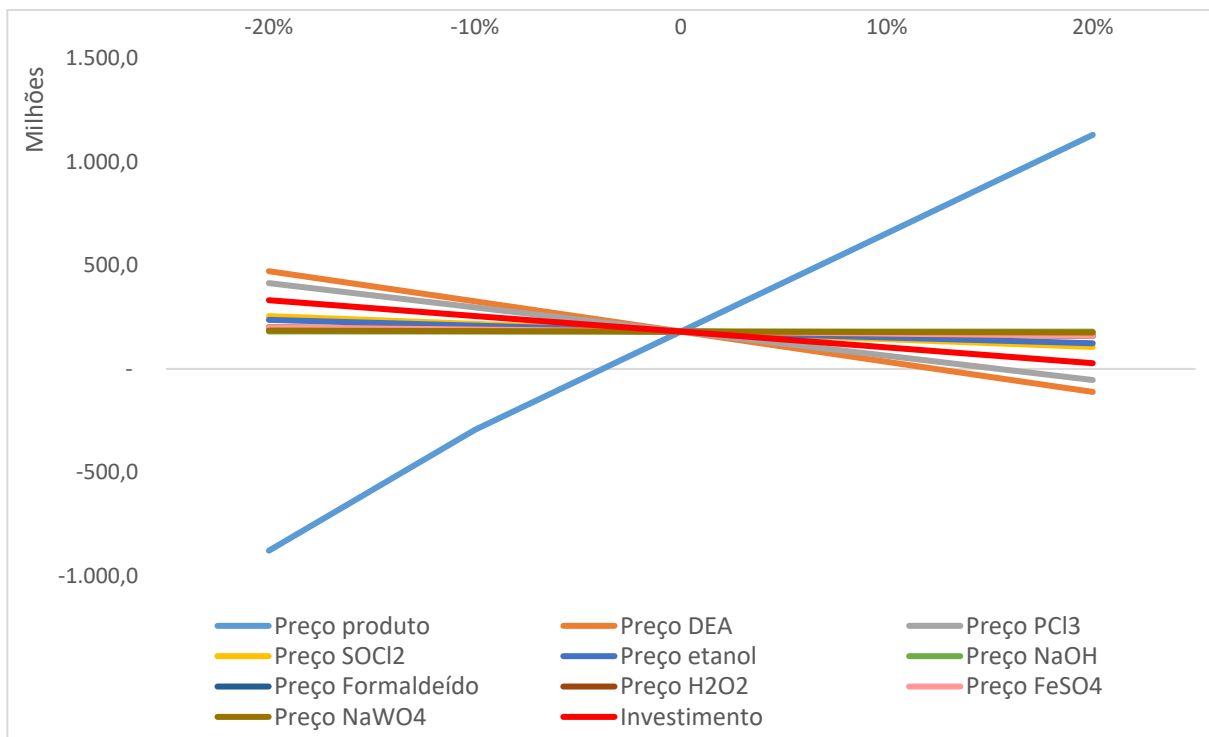
Ainda que o presente trabalho seja um estudo preliminar, como já destacado anteriormente, e que aproximações consideráveis tenham sido feitas para que se tornasse possível a elaboração do FC, as análises dos índices de viabilidade econômica reportaram um bom resultado, se mostrando um projeto economicamente viável, com uma boa rentabilidade, em tempo consideravelmente baixo, principalmente no cenário com financiamento de 80% do custo total do projeto, quando o retorno do investimento se dá entre o 3º e 4º anos de operação da planta, tempo anterior à metade da vida útil do projeto. Há de se considerar ainda que esses resultados podem ser mais atrativos se considerarmos que, para além dos lucros, a instalação de uma planta para produção do herbicida em solo nacional tem um grande valor estratégico, devido às vulnerabilidades inerentes ao atual modelo, que se baseia puramente em importações e enfrenta grande instabilidade de preços e de oferta desse produto tão essencial para o agronegócio nacional. Dito isso, é de grande interesse do agronegócio e do governo que tal projeto se concretize, portanto, é bastante possível que ele receba ações de fomento e/ou incentivos fiscais, que podem contribuir para reduzir ainda mais as saídas e, conseqüentemente, os custos do projeto, melhorando ainda mais os seus indicadores financeiros.

5.5.4 Análise de Sensibilidade

O estudo preliminar de viabilidade econômica é realizado utilizando valores aproximados para os parâmetros – demanda, preços, custos e investimentos – e considera esses valores como certos e constantes para a elaboração do FC e dos indicadores de viabilidade (Buarque e Ochoa, 1984). Contudo, os fluxos de caixa reais obtidos em qualquer ano serão afetados por alterações nos custos das matérias-primas e outros custos operacionais, e dependerão muito do volume de vendas e do preço. Uma análise de sensibilidade é uma forma de examinar os efeitos das incertezas nas previsões sobre a viabilidade de um projeto (Towler e Sinnott, 2012) e de avaliar de que forma a variação de cada uma das variáveis pode influir nos resultados esperados, identificando as variáveis chave (Buarque e Ochoa, 1984). Dessa maneira, pode-se determinar quais dessas variáveis têm impacto significativo na viabilidade do projeto e, portanto, devem ser estudadas mais profundamente a fim de que as previsões feitas na fase de planejamento sejam mais realistas na fase de operação (Buarque e Ochoa, 1984).

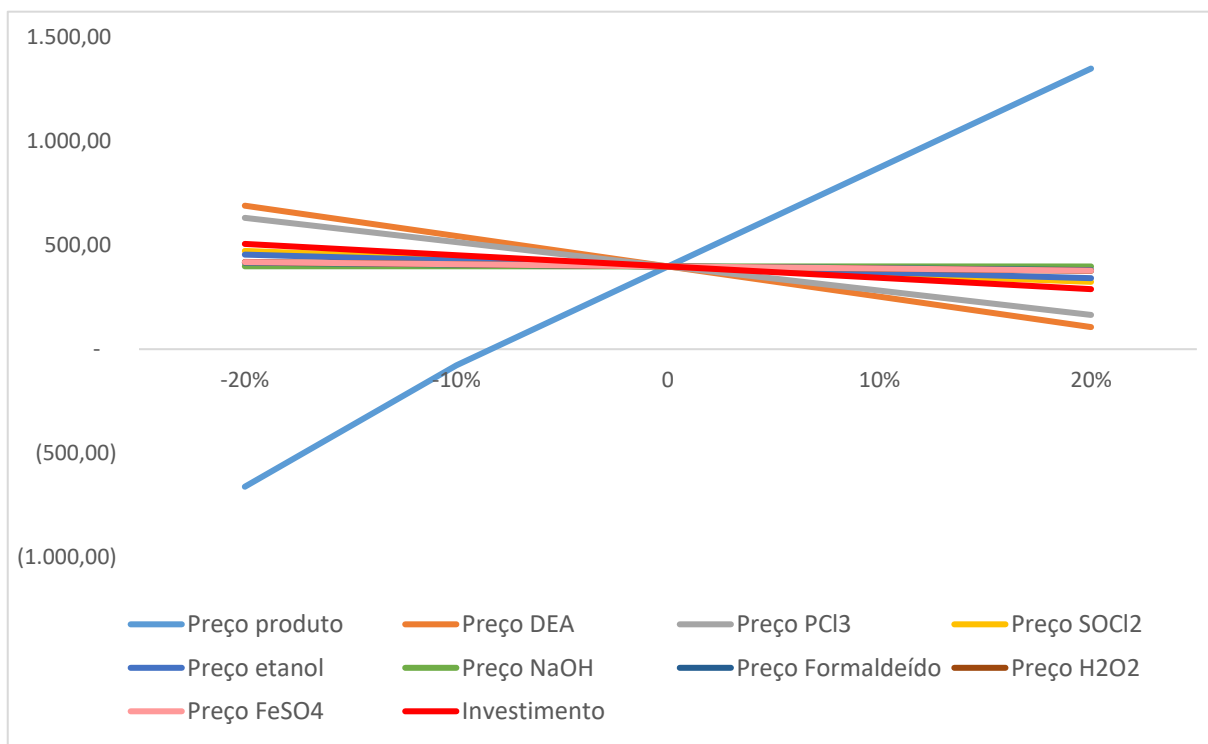
A escolha dos preços das matérias-primas e dos produtos a utilizar na análise de sensibilidade depende fortemente do método de previsão de preços que foi utilizado (Buarque e Ochoa, 1984). No presente trabalho, os preços utilizados foram de cotações realizadas em dezembro de 2022, esse método de previsão está atrelado a uma grande incerteza pois considera que o valor se manterá estável, entretanto, há grandes chances de flutuações ao longo do horizonte de planejamento. Portanto, será realizada a análise de sensibilidade do VPL em relação aos preços. Os resultados das análises de sensibilidade para os dois cenários, sem financiamento (Gráfico 5.5) e com financiamento (Gráfico 5.6), podem ser observados abaixo.

Gráfico 5.5 Análise de Sensibilidade do VPL em relação de parâmetros de entrada para o FC sem financiamento



Fonte: Elaboração própria.

Gráfico 5.6 Análise de Sensibilidade do VPL em relação de parâmetros de entrada para o FC com financiamento



Fonte: Elaboração própria.

A partir dos resultados apresentados, é possível identificar o preço do SOCl_2 , etanol, NaOH , formaldeído, H_2O_2 e FeSO_4 e NaWO_4 como os parâmetros em que o VPL apresenta menor sensibilidade, para ambos os cenários, o que já era esperado, pois a fração correspondente a essas matérias-primas na composição dos custos totais com MP é menor, e, por consequência, o seu impacto na receita tem menos importância. Pode-se considerar que o VPL é praticamente insensível a esses parâmetros ou seja, alterações no custo de investimento, não acarretarão grandes modificações no resultado do projeto. Tal fato é representado pelas retas quase horizontais dessas matérias-primas nas figuras da análise de sensibilidade. Do mesmo modo, a inclinação da reta referente ao custo de investimento revela que o VPL é pouco mais sensível a esse parâmetro, principalmente para o cenário sem financiamento do projeto, onde todo capital de investimento sai do caixa nos anos iniciais.

A inclinação das retas correspondentes a DEA e ao PCl_3 mostram que o VPL apresenta maior sensibilidade para o preço dessas MPs, isto é, caso os preços dessas matérias-primas, ao longo do horizonte de planejamento, estejam subestimados, o VPL será impactado negativamente, no entanto, caso os preços da DEA e do PCl_3 estejam superestimados, o VPL sofrerá um impacto positivo, auxiliando na viabilidade do projeto, o que já era esperado, pois o custo da DEA e do PCl_3 representam 32% e 26%, respectivamente, dos custos totais com matéria-prima. Tal fato demonstra, portanto, a necessidade de estudos mais aprofundados na estimativa de preço da DEA e do PCl_3 , e também torna mais evidente a necessidade de projetos paralelos a respeito de plantas de produção de amônia e de DEA.

Da mesma maneira, o preço de venda do produto é o fator que causa maior sensibilidade no VPL de ambos cenários, fato este demonstrado pela inclinação da reta na análise de sensibilidade. Ou seja, se a premissa utilizada subestimou os preços de venda, esse resultado pode auxiliar na viabilidade do projeto, no entanto, se estiver superestimada resultará em um VPL pior que o previsto. Portanto, esse parâmetro também deve passar por uma análise mais profunda, pois pequenas alterações em seu valor podem causar grandes alterações no VPL, alterando a viabilidade do projeto, o que reafirma a necessidade dos estudos de mercado aprofundados já mencionados na seção 5.1.

6 CONCLUSÃO

A partir dos dados levantados na revisão bibliográfica e das hipóteses simplificadoras e modelos de estimativa adotados, foi possível: definir a rota DEA para a produção nacional do glifosato e um éster etanólico como derivado; identificar a escala preliminar de 200 mil toneladas de IA ao ano, a localização em São Paulo e o diagrama de blocos do processo; além de projetar os custos e receitas, que levaram a uma TIR de 42% e a um VPL de US\$ 473 milhões.

Além do pré-EVTE em questão, as informações levantadas acerca da toxicidade do composto permitiram criar uma impressão mais sólida em relação ao assunto, o que funcionou como filtro inicial para o prosseguimento do projeto.

Com base nos resultados discutidos, o projeto se mostrou favorável tanto do ponto de vista financeiro quanto do ponto de vista ambiental, uma vez que o produto em questão foi capaz de reduzir os danos a organismos não alvo e de aumentar a eficácia contra espécies até então resistentes ao glifosato. Contudo, a viabilidade financeira estimada tem uma grande incerteza atrelada a ela, devido às várias hipóteses simplificadoras que foram assumidas, assim como pela extrapolação de escala aplicada. Estudos mais precisos acerca dos aspectos técnicos permitirão definir um custo ISBL com maior precisão, chegando-se, assim, a um custo de investimento mais realista. Em paralelo, estudos de mercado mais robustos precisam ser realizados, de modo que se possa encontrar o real mercado do produto escolhido. Em posse desses dados mais precisos, uma escala ótima poderá ser estimada, o que também permitirá evitar as possíveis deseconomias de escala inerentes à escala escolhida nesta fase do projeto. Além disso, a produção de amônia e DEA seriam de fundamental importância para a diminuição do custo de produção, podendo manter o processo viável mesmo em um cenário menos otimista, uma vez que os custos com essas matérias primas são os mais sensíveis entre todos os custos.

Por fim, foi possível proceder a avaliação técnica e econômica da proposta preliminar de produção de um derivado de glifosato no Brasil, para além do valor econômico do projeto avaliado. Tal projeto se apresenta como uma importante ferramenta estratégica para a autossuficiência do agronegócio brasileiro, que foi responsável cerca de 28% do PIB nacional em 2021. Sendo assim, nesta fase, o projeto se mostra interessante, sobretudo do ponto de vista estatal, sendo

necessários, porém, estudos de aprofundamento para uma definição mais realista dos indicadores financeiros.

6.1 Sugestão para trabalhos futuros

Ao longo do estudo, identificaram-se diversos estudos adicionais necessários para que estimativas mais precisas sejam obtidas e as próximas etapas de avaliação sejam feitas, os quais foram compilados nos tópicos a seguir:

- Realizar um estudo de mercado mais aprofundado, com um levantamento mais preciso: dos dados financeiros e de receita atualizados das empresas concorrentes; das Forças, Oportunidades, Fraquezas e Ameaças desse segmento; dos potenciais consumidores, assim como um perfil destes; de políticas públicas que possam incentivar a produção nacional em detrimento das importações; dos preços dos reagentes, impostos e utilidades; e dos custos de frete e seguro de transporte marítimo para cada um dos reagentes, assim como da disponibilidade de fornecimento destes;
- Fazer estudos de otimização do processo de derivação em questão; identificar seu rendimento, condições ótimas e aspectos relacionados à sua cinética; verificar o potencial herbicida da molécula em questão e a dosagem ótima para diferentes tipos de ervas daninhas; Levantar dados mais precisos acerca dos benefícios fiscais, potencial de expansão, custos de transporte em relação aos fornecedores e clientes, custos de água, mão de obra e energia elétrica, que permitam identificar, dentre as mesorregiões de São Paulo, a localização ótima;
- Elaborar um estudo de engenharia mais robusto que permita determinar o fluxograma ótimo para que o processo entregue máxima lucratividade sem comprometer o meio ambiente e a segurança;
- Estudar, de forma mais aprofundada, os custos e receitas, de modo que FCs mais preciso possam ser construídos e que, considerando os aspectos aprofundados inerentes à engenharia, localização e aos estudos de mercado, possa ser estimada a escala ótima do projeto;
- Construir um modelo que permita quantificar os impactos sociais e ambientais gerados pela implementação desse projeto, contabilizando esses benefícios no

posterior estudo de viabilidade, a fim de estudar de forma quantitativa a viabilidade macroeconômica do projeto;

- Avaliar quais seriam as demais unidades de produção que pudessem compor o complexo agroquímico idealizado, de modo que pré-EVTEs pudessem ser feitos tanto de forma individualizada quanto para todo o complexo, para avaliar a viabilidade dessa proposta.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abiquim. **Déficit em produtos químicos deverá ser recorde, de US\$ 64,8 bilhões, em 2022.** Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim) - Relatório de Estatística de Comércio Exterior, 16 de Novembro de 2022. Disponível em:
<<https://abiquim.org.br/comunicacao/noticia/10491>>. Acesso em: 15 de Novembro de 2022;

Acquavella, J.F.; Alexander, B.H.; Mandel, J.S.; Gustin, C.; Baker, B.; Chapman, P.; Bleeke, M. **Glyphosate Biomonitoring for Farmers and Their Families: Results from the Farm Family Exposure Study.** Environmental Health Perspectives, v. 112, ed. 3, p. 321-26, Março de 2004. Disponível em:
<<https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.6667>>. Acesso em: 18 de Julho de 2022;

Aenda. **As 20 maiores empresas agroquímicas em 2017.** Associação Brasileira de Defensivos Pós-patente (Aenda), 2018. Disponível em:
<https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/as-20-maiores-empresas-agroquimicas-brasileiras-em-2017/>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Aenda. **Empresas agroquímicas: recuperação do mercado brasileiro levou a crescimento geral das vendas.** Associação Brasileira de Defensivos Pós-patente (Aenda), 2019. Disponível em:
<https://www.aenda.org.br/noticia_imprensa/empresas-agroquimicas-recuperacao-do-mercado-brasileiro-levou-ao-crescimento-geral-das-vendas/>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Aenda. **Mercado de Pesticidas Agrícolas no Brasil: visão sumária 2020.** Associação Brasileira de Defensivos Pós-patente (Aenda), 2020. Disponível em:

<http://www.aenda.org.br/wp-content/uploads/2021/02/cir0149-Anexo-MERCADO-PESTICIDAS-BRASIL_Vis%C3%A3o-sumaria-2020.pdf>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Agostini, L.P.; Dettogni, R.S.; Dos Reis, R.S.; Stur, E.; Dos Santos, E.; Ventorim, D.P.; Garcia, F.M.; Cardoso, R.C.; Graceli, J.B.; Louro, I.D. **Effects of glyphosate exposure on human health: Insights from epidemiological and in vitro studies**. Science of The Total Environment, vol. 705, art. nº 135808, Fevereiro de 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719358036?via%3Dihub>>. Acesso e: 14 de Junho de 2022;

AgP. **Will glyphosate price continue to rise? - Dialogue with suppliers and buyers**. AgroPages (AgP), Abril de 2021. Disponível em: <<https://news.agropages.com/News/NewsDetail---38942.htm>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2022;

AgP. **Dialogue with Agrochemical Distributors in Brazil: Moving Forward in Their Exploration (Part 3)**. AgroPages (AgP), Julho de 2020. Disponível em: <<https://news.agropages.com/News/NewsDetail---36052.htm>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2022;

AgP. **Chinese pesticide export data: Price index hit a peak in January 2022, expected to still stay high this year**. AgroPages (AgP), Setembro de 2022. Disponível em: <<https://news.agropages.com/News/NewsDetail---43899.htm>>. Acesso em: 22 de Novembro de 2022;

AgP. **Rainbow to build annual 25,000-ton glyphosate production plant**. AgroPages (AgP), Outubro de 2022. Disponível em: <<https://news.agropages.com/News/NewsDetail---44415.htm>>. Acesso em: 25 de Novembro de 2022;

Agrofit. **Sistema de consulta de registro de agrotóxicos fitossanitários**. Agrofit, 2022. Disponível em:
<https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 18 de Novembro de 2022;

Agrolink. **Top 10 mercado agroquímico Brasil: venda recorde**. Agrolink, 2020. Disponível em:
<https://www.agrolink.com.br/noticias/top-10-mercado-agroquimico-brasil--venda-recorde_441211.html>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Agrolink. **Preço do Glifosato dispara: Para onde vai o mercado?**. Agrolink, 2021. Disponível em:
<https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/noticia/preco-do-glifosato-dispara--para-onde-vai-o-mercado-_453302.html>. Acesso em: 18 de Novembro de 2022;

Agrostat. **Exportação e importação**. Estatísticas de Comércio Exterior do Agronegócio Brasileiro (Agrostat), 2022. Disponível em:
<<https://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Alberdi, J.; Sáenz, M.; Di Marzio, W. **Comparative Acute Toxicity of Two Herbicides, Paraquat and Glyphosate, to *Daphnia magna* and *D. spinulata***. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 57, p. 229 –35, Agosto de 1996. Disponível em:
<<https://link.springer.com/article/10.1007/s001289900180>>. Acesso em: 02 de Outubro de 2022;

Amarante Junior, O.P.A.; Santos, T.C.R; Brito, N.M.; Ribeiro, M.L. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação**. Revista Química Nova, v. 25, ed. 4, Julho de 2022. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/j/qn/a/Z9DJG6fy8ZQR79ch8cdxwVP/?lang=pt#>>. Acesso em: 04 de Agosto de 2022;

Andreev, D.V.; Sergeev, E.E.; Gribovskii, A.G.; Makarshin, L.L.; Prikhod'ko, S.A.; Adonin, N.Y.; Pai, Z.P.; Parmon, V.N. **Iminodiacetic acid synthesis over Cu/ZrO₂ catalyst in a microchannel flow reactor**. Chemical Engineering Journal, vol. 330, ed. 3, p. 899, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717313621?via%3Dihub>>. Acesso em: 09 de Fevereiro de 2023;

ANP. **Painel Dinâmico de Produtores de Etanol**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP), 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-etanol>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

ANP. **ANP divulga dados consolidados da produção de petróleo e gás em junho**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP), 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/anp-divulga-dados-consolidados-da-producao-de-petroleo-e-gas-em-junho#:~:text=Foram%20produzidos%20aproximadamente%20%2C828%20Mbbbl,de%20%C3%B3leo%20equivalente%20por%20dia>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

Anses. **Glyphosate**. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), Fevereiro de 2016. Disponível em: <<https://www.anses.fr/fr/system/files/SUBCHIM2015sa0093.pdf>>. Acesso em: 25 de Julho de 2022;

Antaq. Grupo de Trabalho de monitoramento dos impactos da pandemia da Covid-19 no Transporte Marítimo e no Setor Portuário - Relatório final.

Agência Nacional de Transportes Aquaviários (Antaq), Julho de 2022.

Disponível em:

<<https://www.gov.br/antag/pt-br/noticias/2022/relatorio-detalha-impactos-da-pandemia-da-covid-19-no-transporte-maritimo/relatorio-final-gt-transporte-maritimo-v1.pdf>>. Acesso em: 05 de Dezembro de 2022.

Anvisa. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), Dezembro de 2019.

Disponível em:

<<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3770json-file-1>>. Acesso em: 03 de Agosto de 2022;

Anvisa. Resolução nº 441, de 2 de Dezembro de 2020. Diário Oficial da União, ed. 232, seção 1, p. 372, Dezembro de 2020. Disponível em:

<<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-rdc-n-441-de-2-de-dezembro-de-2020-293190758>>. Acesso em: 15 de Novembro de 2022;

Annett, R.; Habibi, H.R.; Hontela, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. Journal of Applied Toxicology,

vol. 34, ed. 5, p. 458-79, Fevereiro de 2014. Disponível em:

<

<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jat.2997>>.

Acesso em: 14 de Junho de 2022;

Aragão, A.; Contini, E. O Agro no Brasil e no mundo: Uma síntese do período de 2000 a 2020. Embrapa SIRE, 2021. Disponível em:

<<https://www.embrapa.br/documents/10180/62618376/O+AGRO+NO+BRASIL>

+E+NO+MUNDO.pdf/41e20155-5cd9-f4ad-7119-945e147396cb>. Acesso em 14 de Junho de 2022;

Araújo, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. Dissertação de mestrado, Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-05092002-161341/publico/ademir.pdf>>

Arla. **Glyphosate**. Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire (Arla), Décision de réévaluation — RVD2017-01, Abril de 2017. Disponível em: <https://publications.gc.ca/site/archivee-archived.html?url=https://publications.gc.ca/collections/collection_2017/sc-hc/H113-28/H113-28-2017-1-fra.pdf>. Acesso em: 25 de Julho de 2022;

APVMA. **Regulatory position: consideration of the evidence for a formal reconsideration of glyphosate**. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority (APVMA), Setembro de 2016. Disponível em: <<https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/20701-glyphosate-regulatory-position-report-final.pdf>>. Acesso em 26 de Julho de 2022;

AT. **Monsanto investe R\$ 47,6 milhões em unidade de Camaçari**. Portal A Tarde (AT), Dezembro de 2012. Disponível em: <<https://atarde.com.br/economia/monsanto-investe-r-476-milhoes-em-unidade-de-camacari-484165>>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Azul, A.S.S. **Biomonitorização de Glifosato em urina numa população do Baixo Mondego**. 2021. 116p. Mestrado em Segurança Alimentar – Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2021. Disponível em: <<https://eg.uc.pt/handle/10316/99088>>. Acesso em 21 de Julho de 2022;

Baysdon, S. L.; Taxter, D.L. **Process for preparing N-phosphonomethyliminodiacetic acid**. Depositante: Monsanto Company. US n°5688994^a. Depósito: 17 dez 1996. Concessão: 18 nov 1997. Disponível em:

<https://patents.google.com/patent/US5688994A>>:

Benbrook, C.M. **Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally**. Environmental Sciences Europe, vol. 28, art. nº 3, Fevereiro de 2016. Disponível em:
<<https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-016-0070-0>>.
Acesso em 18 de Julho de 2022;

Bernardo, A. **O enfraquecimento da indústria química brasileira: ABEQ**. Química e Derivados, Maio de 2022. Disponível em:
<<https://www.quimica.com.br/o-enfraquecimento-da-industria-quimica-brasileira-abeq/>>. Acesso em: 03 de Dezembro de 2022;

Bernards, M. L.; Thelen, K.D.; Penner, D.; Muthukumaran, R.B.; McCracken, J. **Glyphosate interaction with manganese in tank mixtures and its effect on glyphosate absorption and translocation**. Weed Science, v. 53, ed. 6, dezembro de 2005. Disponível em:
<<https://www.cambridge.org/core/journals/weed-science/article/abs/glyphosate-interaction-with-manganese-in-tank-mixtures-and-its-effect-on-glyphosate-absorption-and-translocation/196616184522587C4AF6CC70C9499055>>

BfR. **The BfR has finalised its draft report for the re-evaluation of glyphosate**. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), 2014. Disponível em:
<https://www.bfr.bund.de/en/the_bfr_has_finalised_its_draft_report_for_the_re_evaluation_of_glyphosate-188632.html>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

BNDES. BNDES Finem Crédito para projetos Direto, 2023. Disponível em:
<<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/financiamento/produto/bndes-finem-credito-projetos-direto>>;

BNDES. Glossário de Termos Usados em Atividades Agropecuárias, Florestais e Ciências Ambientais. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), 2006. Disponível em:

<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2065/2/Gloss%C3%A1rio%20de%20Termos%20Usados%20em%20Atividades%20Agropecu%C3%A1rias_P.pdf>. Acesso em: 01 de março de 2023;

Boerboom, C. M.; Wyse, D.L. **Influence of glyphosate concentration on glyphosate absorption and translocation in canada thistle (*Cirsium arvense*)**. Weed Science, Champaign, v. 36, ed. 1, p. 291-295, 1988.

Disponível em:

<<https://www.jstor.org/stable/4044637>>

Bøhn, T.; Cuhra, M.; Traavik, T.; Sanden, M.; Fagan, J.; Primicerio, R.

Compositional differences in soybeans on the market: Glyphosate accumulates in Roundup Ready GM soybeans. Food Chemistry, v. 153, p. 207-15, Junho de 2014. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613019201?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 de Julho de 2022;

Bolognesi, C.; Carrasquilla, G.; Volpi, S.; Solomon, K. R.; Marshall, E. J. P.

Biomonitoring of Genotoxic Risk in Agricultural Workers from Five Colombian Regions: Association to Occupational Exposure to Glyphosate. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, vol. 72, ed.15-16, p. 986-997, Agosto de 2009. Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287390902929741>>. Acesso em 14 de Junho de 2022;

Bradberry, S.M.; Proudfoot, A.T; Vale, J.A. **Glyphosate poisoning**. Toxicological Reviews, vol. 23, ed. 3, p. 159-67, Setembro de 2004. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.2165/00139709-200423030-00003>>. Acesso em: 19 de Julho de 2022;

Brasil. **Lei nº 8.032, de 12 de abril de 1990.** Dispõe sobre a isenção ou redução de impostos de importação e dá outras providências. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L8032.htm>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Convênio ICMS nº 100, de 6 de novembro de 1997.** Reduz a base de cálculo do ICMS nas saídas dos insumos agropecuários que especifica, e dá outras providências. Disponível em:
<https://www.confaz.fazenda.gov.br/legislacao/convenios/1997/CV100_97>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Lei nº 10.925, de 23 de julho de 2004.** Dispõe sobre a redução das alíquotas do PIS/PASEP e da COFINS incidentes na importação e na comercialização do mercado interno de fertilizantes e defensivos agropecuários e dá outras providências. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/lei/l10.925.htm>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Decreto nº 5.630, de 22 de dezembro de 2005.** Dispõe sobre a redução a zero das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na importação e na comercialização no mercado interno de adubos, fertilizantes, defensivos agropecuários e outros produtos, de que trata o art. 1º da Lei nº 10.925, de 23 de julho de 2004. Disponível em:
<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/decreto/d5630.htm>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Instrução Normativa RFB nº 2024, de 28 de abril de 2021.** Altera a Instrução Normativa SRF nº 680, de 2 de outubro de 2006, que disciplina o despacho aduaneiro de importação. Disponível em:
<<http://normas.receita.fazenda.gov.br/sijut2consulta/link.action?visao=anotado&idAto=117203>>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Portaria ME nº 4.131, de 14 de abril de 2021.** Altera os valores da Taxa de Utilização do Sistema Integrado de Comércio Exterior, administrada pela Secretaria Especial da Receita Federal do Brasil do Ministério da Economia.

Disponível em:

<<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-me-n-4.131-de-14-de-abril-de-2021-314600552>>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Lei nº 14.301, de 7 de janeiro de 2022.** Institui o Programa de Estímulo ao Transporte por Cabotagem (BR do Mar); altera as Leis nºs 5.474, de 18 de julho de 1968, 9.432, de 8 de janeiro de 1997, 10.233, de 5 de junho de 2001, 10.893, de 13 de julho de 2004, e 11.033, de 21 de dezembro de 2004; e revoga o Decreto do Poder Legislativo nº 123, de 11 de novembro de 1892, e o Decreto-Lei nº 2.784, de 20 de novembro de 1940, e dispositivos da Medida Provisória nº 2.217-3, de 4 de setembro de 2001, e das Leis nºs 6.458, de 1º de novembro de 1977, 11.434, de 28 de dezembro de 2006, 11.483, de 31 de maio de 2007, 11.518, de 5 de setembro de 2007, 12.599, de 23 de março de 2012, 12.815, de 5 de junho de 2013, e 13.848, de 25 de junho de 2019.

Disponível em:

<<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/lei-n-14.301-de-7-de-janeiro-de-2022-372761122>>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Brasil. **Tabela de Incidência do Imposto sobre Produtos Industrializados (TIPI)**

2022. Aprovada pelo Decreto nº 11.158, de 29 de julho de 2022, atualizada pelo Decreto nº 11.182, de 24 de agosto de 2022, e pelo Ato Declaratório Executivo RFB nº 5, de 29 de agosto de 2022. Disponível em:

<<https://www.gov.br/receitafederal/pt-br/acesso-a-informacao/legislacao/documentos-e-arquivos/tipi.pdf>>. Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;

Bromilow, R. H.; Chamberlain, K.; Tench, A. J.; Williams, R. H. **Phloem**

translocation of strong acids—glyphosate, substituted phosphonic and sulfonic acids—in *Ricinus communis* L. Pesticide Science, v37, p. 39–47, 1993. Disponível em:

< <https://doi.org/10.1002/ps.2780370107>>

Buarque, C; Ochoa, H.J. **Avaliação econômica de projectos: uma apresentação didática**. 25. ed. Elsevier Editora, 1984;

Burlew, D.A. **The effects of pesticide-contaminated pollen on larval development of the honey bee, *Apis mellifera***. 2010. 130p. Master of Environmental Study Degree – The Evergreen State College, Washington – EUA, 2010;

CA. **Ethylene Oxide Price Trend and Forecast**. ChemAnalyst (CA), 2022. Disponível em: <<https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/ethylene-oxide-1102>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

CADE. **Mercado de Insumos Agrícolas**. Conselho Administrativo de Defesa Econômica (CADE), Fevereiro de 2020. Disponível em: <<https://cdn.cade.gov.br/Portal/centrais-de-conteudo/publicacoes/estudos-economicos/cadernos-do-cade/mercado-de-insumos-agricolas-2020.pdf>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

Caldeira, C.; L.R.; Serrano. **O Brasil tem capacidade de ser autossuficiente na produção de fertilizantes?** Jornal da USP, Março de 2022. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/atualidades/o-brasil-tem-capacidade-de-ser-autossuficiente-na-producao-de-fertilizantes/>>. Acesso: 03 de Dezembro de 2022;

Camex. **Dispõe sobre direito antidumping aplicado às importações de glifosato (N-fosfonometil glicina) em todas as suas formas (ácido, sais e formulado) e graus de concentração, destinado, exclusivamente, à fabricação de herbicida**. Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio exterior/câmara de comércio exterior MDIC/SECEX/CAMEX, Circular nº 22 de 18 de Maio de 2011. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1305818178.pdf>. Acesso em: 10 de Novembro de 2022;

Camex. **Gecex reduz tarifas de importação de insumos industriais**. Ministério do desenvolvimento, indústria e comércio exterior/câmara de comércio exterior MDIC/SECEX/CAMEX, 3 de Agosto de 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/economia/pt-br/assuntos/noticias/2022/agosto/gecex-reduz-tarifas-de-importacao-de-insumos-industriais>>. Acesso em: 10 de Novembro de 2022;

Cattaneo, R.; Clasen, B.; Loro, V.L. **Toxicological Responses of *Cyprinus carpio* Exposed to a Commercial Formulation Containing Glyphosate**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 87, p. 597–602, Setembro de 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-011-0396-7>>. Acesso em: 05 de Outubro de 2022;

Cavalli, V.L.L.O.; Cattani, D.; Rieg, C.E.H.; Pierozan, P.; Zanatta, L.; Parisotto, E.B.; Filho, D.H.; Silva, F.R.M.B; Pessoa-Pureur, R.; Zamoner, A. **Roundup disrupts male reproductive functions by triggering calcium-mediated cell death in rat testis and Sertoli cells**. Free Radical Biology and Medicine, v. 65, p. 335-46, Dezembro de 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584913003262>>. Acesso em: 19 de Julho de 2022;

Cepea. **PIB do Agronegócio cresceu abaixo das projeções**. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) — USP, 2022. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/Cepea_CNA_PIB_JAn_Dez_2021_Mar%C3%A7o2022.pdf>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Cepea. **Etanol**. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) — USP, 2022. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

Chauvel, A.; Lefebvre, G. **Petrochemical Processes: technical and economic characteristics**. vol. 1, 1 ed. Paris: Éditions Technip, 1989;

CHEMICAL ENGINEERING. Economic Indicators. **Chemical Engineering**. New York (EUA), vol. 130, n.1, p. 48, jan 2023. Disponível em:
<<https://www.nxtbook.com/accessintelligence/ChemicalEngineering/chemical-engineering-january-2023/index.php#/p/Cover1>>

Chen, J.; Zhang, H.; Yang, X.; Li, P; Zhou, S. **The methods about improve the separation yield of iminodiacetic acid**. Agrochemistry (China), vol. 48, p. 803–4, 2009. Disponível em:
<<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85027339307&origin=inward&txGid=f86a5e204c70ca361dd122e3cc47b2d2>>.
Acesso em: 09 de Fevereiro de 2023;

Cherkasov, R. A.; Galkin, V. I. **The Kabachnik-Fields reaction: synthetic potential and the problem of the mechanism**. Russian Chemical Reviews, vol. 67, ed. 10, p. 857, 1998. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1070/RC1998v067n10ABEH000421>>

Clair, E.; Mesnage, R.; Travert, C.; Séralini, G.E. **A glyphosate-based herbicide induces necrosis and apoptosis in mature rat testicular cells in vitro, and testosterone decrease at lower levels**. Toxicology in Vitro, vol. 26, ed. 2, p. 269-79, Março de 2012. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0887233311003341>>.
Acesso em: 14 de Junho de 2022;

ComexStat. **Exportação e importação Geral — Estatísticas de Comércio Exterior dos itens com código NCM: 29314914, 38089324, 29313912 e 29319032**. ComexStat, 2022. Disponível em:
<<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 22 de Outubro de 2022;

Conexos. **Quais são os tipos de containers? Conheça os 8 principais!** Conexos

Consultoria. Disponível em:

<[Acesso em: 01 de Dezembro de 2022;](https://www.conexos.com.br/quais-sao-os-tipos-de-containers/#:~:text=40%20P%C3%89S%20%E2%80%93%20Dimens%C3%B5es%3A,-interna%3A%2011.561%20mm&text=59%2C3%20m,-externa%3A%2012.192%20m%20de%20comprimento%20X%202.438%20m%20de%20largura,capacidade%20m%C3%A1xima%20de%2026.000%20kg.>.</p></div><div data-bbox=)

Contardo-Jara, V.; Klingelmann, E.; Wiegand, C. **Bioaccumulation of glyphosate and its formulation Roundup Ultra in Lumbriculus variegatus and its effects on biotransformation and antioxidant enzymes.** Environmental

Pollution, vol. 157, ed. 1, p. 57-63, Janeiro de 2009. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749108004053?via%3Dihub>>. Acesso em: 05 de Outubro de 2022;

Correia, F.V. e Moreira, J.C. **Effects of glyphosate and 2, 4-D on earthworms**

(Eisenia foetida) in laboratory tests. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 85, ed. 3, p. 264-68, Julho de 2010. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-010-0089-7>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Costa, L.D.F.; Miranda, K.C.; Severo, M.P.; Sampaio, L.A. **Tolerance of juvenile Pompano *trachinotus marginatus* to acute ammonia and nitrite exposure at different salinity levels.** Aquaculture, vol. 285, ed. 1-4, p. 270–72,

Dezembro de 2008. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004484860800639X?via%3Dihub>>. Acesso em: 05 de Outubro de 2022;

Coupe, R.H.; Kalkhoff, S.J.; Capel, P.D.; Gregoire, C. **Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of**

agricultural basins. Pest Management Science, vol. 68, ed. 1, p. 16–30, Junho de 2011. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ps.2212>>. Acesso em: 30 de Setembro de 2022;

Cunha, L. N.; Soares, W. L. **Os incentivos fiscais aos agrotóxicos como política contrária à saúde e ao meio ambiente**. Cadernos de Saúde Pública, vol. 36, ed. 10, Outubro de 2020. Disponível em:
<<https://www.scielo.br/j/csp/a/K9WLMgGMD5sxzZXjTvcwckv/?lang=pt>>.
Acesso em: 15 de Novembro de 2022;

Curwin, B.D.; Hein, M.J.; Sanderson, W.T.; Striley, S.; Heederik, D.; Kromhout, H.; Reynolds, S.J.; Alavanja, M.C. **Urinary Pesticide Concentrations Among Children, Mothers and Fathers Living in Farm and Non-Farm Households in Iowa**. The Annals of Occupational Hygiene, v. 51, ed. 1, p. 53-65, Janeiro de 2007. Disponível em:
<<https://academic.oup.com/annweh/article/51/1/53/173515?login=false>>.
Acesso em 21 de Julho de 2022;

Deepananda, K.H.M.A.; Gajamange, D.; De Silva, W.A.J.P.; Wegiriya, H.C.E. **Acute toxicity of a glyphosate herbicide, Roundup®, to two freshwater crustaceans**. Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, vol. 39, ed. 2, p. 169-73, Junho de 2011. Disponível em:
< <https://jnsfsl.sljol.info/articles/abstract/10.4038/jnsfsr.v39i2.3178/>>. Acesso em: 14 de Junho de 2022;

Defarge, N., Takács, E., Lozano, V.L., Mesnage, R., Spiroux de Vendômois, J., Seralini, G.E., Székács, A. **Co-formulants in glyphosate-based herbicides disrupt aromatase activity in human cells below toxic levels**. International Journal of Environmental Research and Public Health, vol. 13, ed. 3, p. 264, Fevereiro de 2016. Disponível em:
<<https://www.mdpi.com/1660-4601/13/3/264>>. Acesso em: 20 de Julho de 2022;

de Ruitner, H.; Meinen, E. **Influence of water stress and surfactant on the efficacy, absorption, and translocation of glyphosate**. *Weed Science*, v. 46, ed. 3, p. 289-296, 1998. Disponível em:
<<https://www.jstor.org/stable/4045863>>

Duke, S.O.; Powles, S. B. **Glyphosate: a once-in-a-century herbicide**. *Pest Management Science*, vol. 64, ed. 4, p. 319-25, Fevereiro de 2008. Disponível em:
<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ps.1518>>. Acesso em: 10 de Junho de 2022;

Dyer, W. E. **Resistance to glyphosate**. In: Powles, S.; Holtum, J.A. M. **Herbicide resistance in plants: biology and biochemistry**. Boca Raton: CRC Press, p.221-241, 1994.

Ebner, J. E; Franczyk, T.S. **Process for preparing carboxylic acid salts and methods for making such catalysts and catalysts useful in such process**. Depositante: Monsanto Company. US nº 5627125. Depósito: 31 mai 1995. Concessão: 6 mai 1997. Disponível em:
<<https://patents.google.com/patent/US5627125A>>

Edginton, A.N.; Sheridan, P.M.; Stephenson, G.R.; Thompson, D.G.; Boermans, H.J. **Comparative effects of pH and Vision® herbicide on two life stages of four anuran amphibian species**. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 23, ed. 4, p. 815-22, Abril de 2004. Disponível em:
<<https://setac.onlinelibrary.wiley.com/action/showCitFormats?doi=10.1897%2F03-115>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Embrapa. **Manejo de Buva resistente ao Glifosato**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Documentos 91, FL 6892, Dezembro de 2009. Disponível em:
<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/31188/1/doc.91.trigo.pdf>> . Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Embrapa. **Visão 2030: O futuro da agricultura brasileira**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), 2018. Disponível em:
<<https://www.embrapa.br/documents/10180/9543845/Vis%C3%A3o+2030+-+o+futuro+da+agricultura+brasileira/2a9a0f27-0ead-991a-8cbf-af8e89d62829>>.
Acesso em: 04 de Dezembro de 2022;

European Food Safety Authority (EFSA). **Peer review report to the conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate**. EFSA Journal, v. 13, ed. 11, art. nº 4302, Novembro de 2015. Disponível em:
<<https://www.efsa.europa.eu/pt/efsajournal/pub/4302>>. Acesso em: 20 de Julho de 2022;

ETC Group. **Plate Tech Tonics - Mapping Corporate Power in Big Food: Corporate concentration by sector and industry rankings by 2018 revenue**. ETC Group, Novembro de 2019. Disponível em:
<<https://apublica.org/wp-content/uploads/2020/06/etc-platetechtonics-a4-nov2019-web.pdf>>. Acesso em: 25 de Outubro de 2022;

ETC Group. **Food Barons 2022: Agrochemicals & commercial seeds**. ETC Group, Setembro de 2022. Disponível em:
<https://www.etcgroup.org/sites/www.etcgroup.org/files/files/01_agrochemicals.pdf>. Acesso em: 25 de Outubro de 2022.

Evans, S.C.; Shaw, E.M.; Rypstra, A.L. **Exposure to a glyphosate-based herbicide affects agrobiont predatory arthropod behaviour and long-term survival**. Ecotoxicology, vol. 19, p. 1249-57, Junho de 2010. Disponível em:
< <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-010-0509-9>>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Facuri, F.G; Ramos, M.R. **Fatores de influência na formação do preço dos herbicidas à base de glifosato no Brasil**. Enciclopédia Biosfera, vol. 16, ed.

29, p. 882-94, Junho de 2019. Disponível em:
<<https://www.conhecer.org.br/enciclop/2019a/agrar/fatores%20de%20influencia.pdf>>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

FAO/WHO. **Pesticide residues in food 2016, part. II.** Genebra – CH: World Health Organization (WHO) Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Maio de 2016;

FAOSTAT. **Value of Agricultural Production.** Base de Dados Estatística da FAO (FAOSTAT), 2022. Disponível em:
<<https://www.fao.org/faostat/en/#data/QV>>. Acesso em: 20 de Outubro de 2022;

Fields Jr, D. L. **Peroxide process for producing N-phosphonomethylglycine.** Depositante: Monsanto Company. US nº 5043475A. Depósito: 25 jun 1990. Concessão: 27 ago 1991. Disponível em:
<<https://patents.google.com/patent/US5043475A>>

Fields Jr, D. L. **Process for producing N-phosphonomethylglycine.** Depositante: Monsanto Company. US nº 5023369A. Depósito: 25 jun 1990. Concessão: 11 jun 1991. Disponível em:
< <https://patents.google.com/patent/US5023369A>>

Fiocruz. **Isenções e reduções fiscais na comercialização, industrialização e uso de agrotóxicos no Brasil.** Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), Setembro de 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: 01 de Dezembro de 2022;

Franczyk, T. S. **Process to prepare amino carboxylic acid salts.** Depositante: Monsanto Company. US nº 5292936. Depósito: 12 abr 1993. Concessão: 8 mar 1994. Disponível em:
< <https://patents.google.com/patent/US5292936A>>

Franczyk, T. S. **Process to prepare amino carboxylic acid salts**. Depositante: Monsanto Company. US n° 5367112. Depósito: 13 dez 1993. Concessão: 22 nov 1994. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/US5367112A>>

Franz, J.E. **Process for producing N-phosphonomethyl glycine**. Depositante: Monsanto Company. US n° 3954848A. Depósito: 31 mai 1972. Concessão 4 mai 1976. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/US3954848A>>

Franz, J.E.; Mao, M.K.; Sikorski, J.A. **Glyphosate: A Unique and Global Herbicide**. Monografia da American Chemical Society (ACS) n°. 189, 653 pp. American Chemical Society, Washington – EUA, 1997;

Frontera, J.L.; Vatnick, I.; Chaulet, A. **Effects of Glyphosate and Polyoxyethylenamine on Growth and Energetic Reserves in the Freshwater Crayfish *Cherax quadricarinatus* (Decapoda, Parastacidae)**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 61, p. 590–98, Março de 2011. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s00244-011-9661-3>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Folha de S. Paulo. **Área inaugurada por Lula é apenas experimental**. Folha de São Paulo, publicado em 3 de Setembro de 2008, caderno dinheiro, p. b3. Disponível em:

<<https://acervo.folha.com.br/leitor.do?numero=17649&keyword=%22bacia+de+santos%22&anchor=5319991&origem=busca&originURL=&pd=23735f7b368ffdab03686c3332e0001c>>. Acesso em: 10 de Outubro de 2022;

Forlani, G.; Mangiagalli, A.; Nielsen, E.; **Degradation of de phosphonate herbicide glyphosate in soil; evidence for a possible involvement of unculturable microorganism**. Soil Biology as Biochemistry, v.31, ed.7, p.991-997, julho de 1999. Disponível em:

<[https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00010-3)>

FSC. Risk Assessment Report: Pesticides — Glyphosate. Food Safety Commission of Japan (FSC), Food Safety, v. 4, ed. 3, p. 93-102, Setembro de 2016. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/foodsafetyfscj/4/3/4_2016014s/_article>. Acesso em: 25 de Julho de 2022;

Fu, W.; Guo, Q.; Wang J. **Solubility of Glyphosate in Ethanol + Water, 1-Propanol + Water, and 2-Propanol + Water from (293 to 333) K.** Journal of Chemical & Engineering Data, v. 55, ed. 9, p. 3915, Julho de 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je901006c>>.

García-Torres, T.; Giuffré, L.; Romaniuk, R.; Ríos, R.P.; Pagano, E.A. **Exposure assessment to glyphosate of two species of annelids.** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 93, ed. 2, p.209-14, Junho de 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00128-014-1312-8>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Gaskin, R.E.; Holloway, P.J. **Some physicochemical factors influencing foliar uptake enhancement of glyphosate-mono (isopropylammonium) by polyoxyethylene surfactants.** Pesticide Science, v. 34, ed. 3, p. 198-206, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ps.2780340303>>

GCP. Maior Preço do Glifosato em 2021 preocupa produtores. Global Crop Protection (GCP), 2021. Disponível em: <<https://globalcropprotection.com/noticias/analises-gcp/maior-preco-do-glifosato-em-2021-preocupa-produtores/#:~:text=O%20aumento%20do%20pre%C3%A7o%20das,2021%20em%20rela%C3%A7%C3%A3o%20a%202020.>>. Acesso em 14 de Junho de 2022;

Gentilcore, M. J. **Process for preparing N,N-diacetic acid**

aminomethylenephosphonic acid. Depositante: Monsanto Company. US nº 4724103^a. Depósito: 5 dez 1984. Concessão: 9 fev 1988. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4724103A>>;

Gentilcore, M. J. **Process for preparing N,N-diacetic acid**

iminomethylenephosphonic acid. Depositante: Monsanto Company. US nº 4775498^a. Depósito: 29 jan 1986. Concessão 4 out 1988. Disponível em: < <https://patents.google.com/patent/US4775498A>>;

Gill, J.P.K. **Synthesis, characterization, herbicidal and biological activities of glyphosate derivatives**. 294 p. Doctor of Philosophy in Chemistry – Lovely Faculty of Technology and Sciences/LPU, Punjab, 2019;

Gill, J.P.K; Sethi, N; Mohan, A. **Synthesis, characterization and herbicidal activity of amide derivatives of glyphosate**. Oriental Journal of Chemistry, v. 34, ed. 5, p. 2378-2383. Outubro de 2018. Disponível em: <<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85055889474&origin=inward>>

Gill, J.P.K.; Singh, S.; Sethi, N.; Dhanjal, D.S.; Mohan, A.; Sarma, H.; Prasad, R.; Singh, J. **Efficient synthesis and characterization of non-toxic glyphosate derivatives as eco-friendly herbicides**. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, v. 4, art. nº 100100, Maio de 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666086521000473?via%3Dihub>>. Acesso em: 10 de Junho de 2022;

Gluszczak, L.; Loro, V.L.; Pretto, A. **Acute Exposure to Glyphosate Herbicide**

Affects Oxidative Parameters in Piava (*Leporinus obtusidens*). Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 61, p. 624–30, Abril de 2011. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s00244-011-9652-4>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Goldsborough, L.G.; Beck, A.E. **Rapid dissipation of glyphosate in small forest ponds**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 18, p. 537–44, Julho de 1989. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01055020>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Grossbard, E.; Atkinson, D. **The Herbicide Glyphosate**. Londres – GB: Butterworth & Co., 1985;

Guilherme, S.; Gaivao, I.; Santos, M.A.; Pacheco, M. **DNA damage in fish (*Anguilla anguilla*) exposed to a glyphosate-based herbicide - elucidation of organ-specificity and the role of oxidative stress**. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, vol. 743, ed. 1-2, p. 1-9, Março de 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383571811003834>>. Acesso em: 14 de Junho de 2022;

Gulyas, L.; Deak, G.; Keki, S.; Horvath, R.; Zsuga, M. **Investigation of the industrially applicable synthesis of iminodiacetic acid**. Hungarian Journal of Industry and Chemistry, v. 29, ed.1, p. 45, Outubro de 2001. Disponível em: <<https://hjc.mk.uni-pannon.hu/index.php/hjc/article/view/1069>>

Guoqing, S.; Yongsheng, H.; Weimin, Z.; Jikui, S. **A kind of production method of glyphosate**. Depositante: Shandong Runbo Biotechnology Co Ltd. CN n° 106543222. Depósito: 30 out 2016. Concessão: 29 mar 2017. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/058393645/publication/CN106543222A?q=pn%3DCN106543222A>>

Guston, D.; Ludlow, K. **Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority.** Encyclopedia of Nanoscience and Society. Califórnia – EUA: SAGE Publications, Inc., 2010;

Guyton, K.Z.; Loomis, D.; Grosse, Y.; El Ghissassi, F.; Benbrahim-Talla, L.; Guha, N.; Scoccianti, C.; Mattock, H.; Straif, K. **Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate.** The Lancet Oncology, vol. 16, ed. 5, p. 490–91, Maio de 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1470204515701348>>. Acesso em: 14 de Junho de 2022;

Hajnoczki, M. B. nee; Gulyas, I; Gyoker, I.; Zsupan, K.; Csorvassy, I.; Salamon, Z.; Somogyi, G.; Szentkiralyi, I.; Timar, T.; Czapary, E. B. nee; Fodor, I.; Repasi, J. **Process for the preparation of N-phosphonomethyl-glycine.** Depositante: Bayer Agriculture BVBA. US nº 4486359. Depósito: 20 out 1983. Concessão: 4 dez 1984. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4486359A>>

Haney, R.L.; Senseman, S.A.; Hons, F.M.; Zuberer, D.A. **Effect of glyphosate on soil microbial activity and biomass.** Weed Science, vol. 48, ed. 1, p. 89-93, Fevereiro de 2000. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/journals/weed-science/article/abs/effect-of-glyphosate-on-soil-microbial-activity-and-biomass/C49ECA68A0B95F7AC31BC8AF05CC4DD7>>. Acesso em: 03 de Outubro de 2022;

Heap, I.M. **The occurrence of herbicide resistant weeds worldwide.** Pesticide Science, v. 51, ed. 2, p. 235-243, 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199711\)51:3<235::AID-PS649>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199711)51:3<235::AID-PS649>3.0.CO;2-N)>

Hedberg, D.; Wallin, M. **Effects of Roundup and glyphosate formulations on intracellular transport, microtubules and actin filaments in *Xenopus laevis***

melanophores. Toxicology in Vitro, vol. 24, ed. 3, p. 795-802, Abril de 2010.

Disponível em:

< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0887233309003841>>.

Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Helander, M.; Saloniemi, I.; Saikkonen, K. **Glifosato in northern ecosystems.**

Trends Plant Science, v. 17 (10), p. 569-574, 2012. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.05.008>>

Hershman, A. **Process for producing N-phosphonomethyl glycine.** Depositante:

Monsanto Company. US nº 3969398^a. Depósito: 01 mai 1974. Concessão: 13

jul 1976. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/US3969398A>>

Hoppe, H.W. **Determination of glyphosate residues in human urine samples**

from 18 European countries. Report Glyphosate MLHB-2013-06-06, Junho de

2013. Disponível em:

<https://www.foeeurope.org/sites/default/files/glyphosate_studyresults_june12.pdf>.

Acesso em: 21 de Julho de 2022;

IDEC. **Tem veneno nesse pacote.** Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor

(IDEC), vols. 1 e 2, 2021. Disponível em:

<<https://idec.org.br/ferramenta/ferramenta-tem-veneno-nesse-pacote>>. Acesso em:

03 de Agosto de 2022;

IA. **Cotação de preços das diferentes formulações de Glifosato para a segunda quinzena de Novembro de 2022.** Insumo Agrícola (IA), Novembro de 2022.

IARC. **Some organophosphate insecticides and herbicides: tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon and glyphosate.** International Agency for

Research on Cancer (IARC), IARC Monographs on the Evaluation of

Carcinogenic Risks to Humans, vol. 112, Março de 2015. Disponível em:

<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK436774/>>. Acesso em 19 de Julho de 2022;

Ibama. **Perfil Ambiental: Glifosato**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), 2019. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/agrotoxicos/perfis-ambientais/2019/Perfil%20Ambiental%20-%20Glifosato%20cido%20-%2002_10_2019.pdf>. Acesso em: 10 de Setembro de 2022;

Ibama. **Relatório de comercialização de agrotóxicos: Produção, importação, exportação e vendas – série histórica de 2009 a 2020**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), 2022. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 10 de Junho de 2022;

IM. **Cotação do Cloreto de Tionila**. IndiaMart (IM), 2022. Disponível em: <<https://www.indiamart.com/proddetail/thionyl-chloride-12557066755.html>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

IM. **Cotação do Peróxido de Hidrogênio**. IndiaMart (IM), 2022. Disponível em: <<https://www.indiamart.com/proddetail/hydrogen-peroxide-21995652912.html?pos=7&kwd=hydrogen%20peroxide%207722%2084%201&tags=|||8227.221|Price|product>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

IM. **Cotação do Tricloreto de Fósforo**. IndiaMart (IM), 2022. Disponível em: <<https://m.indiamart.com/proddetail/phosphorus-tri-chloride-22016244097.html>>. Acesso em: 13 de Dezembro de 2022;

IM. **Cotação do Tungstato de Sódio**. IndiaMart (IM), 2023. Disponível em: <<https://www.indiamart.com/proddetail/sodium-tungstate-11566250348.html>>. Acesso em: 17 de Fevereiro de 2023;

Johansson, H.K.L.; Schwartz, C.L.; Nielsen, L.N.; Boberg, J.; Vinggaard, A.M.; Bahl, M.I.; Svingen, T. **Exposure to a glyphosate-based herbicide formulation, but not glyphosate alone, has only minor effects on adult rat testis.**

Reproductive Toxicology, v. 82, Dezembro de 2018. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890623818301989>>.

Acesso em: 01 de Agosto de 2022;

Juli, B. **Process for preparing glyphosate intermediate N-Phosphonomethyl iminodiacetic acid by applying N-Phosphonomethyl iminodiacetic acid**

waste water. Depositante: Jiangsu Taicang Agrochemical Co Ltd. CN n° 102952159. Depósito: 14 nov 2012. Concessão: 06 mar 2013. Disponível em:

<<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/047761594/publication/CN102952159A?q=pn%3DCN102952159A>>

Jun, W.; Hui, M. P.; Fa, Z. J.; Huafeng, L.; Ke, K. **Method for preparing**

iminodiacetic acid from iminodiacetic acid disodium salt. Depositante:

Guangxi Research Institute of Chemical Industry. CN n° 101445464. Depósito: 25 dez 2012. Concessão 03 jun 2009. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/CN101445464A>>

Kniss, A.R. **Long-term trends in the intensity and relative toxicity of herbicide**

use. Nature communications, v. 8, art. n° 4865, Abril de 2017. Disponível em:

<<https://www.nature.com/articles/ncomms14865#MOESM2948>>. Acesso em 25 de Julho de 2022;

Krüger, M.; Schledorn, P.; Schrödl, W.; Hoppe, H.W.; Lutz, W.; Shehata, A.A.;

Detection of glyphosate residues in animals and humans. Journal of Environmental & Analytical Toxicology, v. 4, ed. 2, art. n° 1000210, 2014.

Disponível em:

<<https://www.hilarispublisher.com/open-access/detection-of-glyphosate-residues-in-animals-and-humans-2161-0525.1000210.pdf>>. Acesso em 20 de Julho de 2022;

Kruse, N. D.; Trezzi, M. T. Vida, R. A. **Herbicidas Inibidores Da EPSPS: Revisão De Literatura**. Revista Brasileira de Herbicidas, v.1, ed.2, 2000. Disponível em: < <https://doi.org/10.7824/rbh.v1i2.328>>

Lajmanovich, R.C.; Attademo, A.M.; Peltzer, P.M.; Junges, C.M.; Cabagna, M.C. **Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *Rhinella arenarum* (anura: bufonidae) tadpoles: B-esterases and glutathione S-transferase inhibitors**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 60, ed. 4, p. 681-9, Julho de 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00244-010-9578-2>>. Acesso em: 06 de Outubro de 2022;

Lerbs, W.; Stock, M.; Parthier, B. **Physiological aspects of glyphosate degradation in *Alcaligenes spec. strain GL***. Archives of Microbiologu, v. 153, ed. 2, p. 146-150, Janeiro de 1990. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00247812>>

Li, Q; Lambrechts, M.J.; Zhang, Q.; Liu, S.; Ge, D.; Yin, R.; Xi, M.; You, Z. **Glyphosate and AMPA inhibit cancer cell growth through inhibiting intracellular glycine synthesis**. Drug Design, Development and Therapy, v.7, julho de 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.2147/DDDT.S49197>>

Liu, C.M.; McLean P. A.; Sookdeo, C. C.; Cannon, F.C. **Degradation of the Herbicide Glyphosate by Members of the Family Rhizobiaceae**. Applied and Environmental Microbiology, v. 57, ed. 6, p. 1799-1804, 1991. Disponível em: <<https://journals.asm.org/doi/10.1128/aem.57.6.1799-1804.1991>>

Liu, S. H.; Campbell, R. A.; Studens, J. A.; Wagner, R.G. **Absorption and Translocation of Glyphosate in Aspen (*Populus tremuloides* Michx.) as Influenced by Droplet Size, Droplet Number, and Herbicide Concentration**. Weed Science, v. 44, ed. 3, p. 482-488, 1996. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/4045624>>

Mac Isaac, S.A.; Paul, R.N.; Devine, M. **A scanning electron microscope study of glyphosate deposits in relation to foliar uptake.** Pesticide Science, Oxford, v. 31, ed. 1, p. 53-64, 1991. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1002/ps.2780310107>>

Marc, J.; Le Breton, M.; Cormier, P.; Morales, J.; Bellé, R.; Mulner-Lorillon, O. **A glyphosate-based pesticide impinges on transcription.** Toxicology and Applied Pharmacology, v. 203, ed. 1, p. 1-8, Fevereiro de 2005. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041008X04003527>>. Acesso em: 20 de Julho de 2022;

Mattei, L. **Produtos transgênicos: problemas e incertezas para a segurança alimentar.** Economia Ensaios, Periódicos de Minas, vol. 15, ed. 1, Dezembro de 2009. Disponível em:
<<https://seer.ufu.br/index.php/revistaeconomiaensaios/article/view/1188>>. Acesso em: 13 de Junho de 2022;

Medina, G.S. **Economia do agronegócio no Brasil: participação brasileira na cadeia produtiva da soja entre 2015 e 2020.** Novos Cadernos NAEA, v. 24, ed. 1, p. 231-54, Abril de 2021. Disponível em:
<[file:///C:/Users/gusta/Downloads/8521-33934-2-PB%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/gusta/Downloads/8521-33934-2-PB%20(1).pdf)>. Acesso em 12 de Setembro de 2022;

Mello, F.H. **Simulação de Sistema de Absorção, Stripping e Reabsorção de Óxido de Etileno.** 2010. 108p. Mestrado em Engenharia Química – Faculdade de Engenharia Química/Unicamp, São Paulo, 2010;

Mesnage, R.; Bernay, B.; Séralini, G.E. **Ethoxylated adjuvants of glyphosate-based herbicides are active principles of human cell toxicity.** Toxicology, vol. 313, ed. 2-3, p. 122-28, Novembro de 2013. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0300483X12003459>>. Acesso em 15 de Junho de 2022;

Mi. **Brazil crop protection chemical market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2022-2027)**. Mordor Intelligence (MI), 2022. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/brazil-crop-protection-pesticides-market>>. Acesso em: 25 de Maio de 2022;

MiC. **Cotação da Amônia**. Made-in-China (MiC), 2022. Disponível em: <<https://aricen.en.made-in-china.com/product/DJeRCVhyCUWz/China-High-Purity-Ammonia-Gas-for-Industrial-Use.html>>. Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MiC. **Cotação da DEA**. Made-in-China (MiC), 2022. Disponível em: <<https://johnsonlucn.en.made-in-china.com/product/dFXAcLQxgSrm/China-Dea-2-6-Ethylaniline.html>>. Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MiC. **Cotação do Formaldeído**. Made-in-China (MiC), 2022. Disponível em: <<https://f6a3c5969a36b56c.en.made-in-china.com/product/QFbtARJVulpP/China-Hot-Sale-Best-Price-Formaldehyde-Solution-37-Formalin-Preservative-CAS-50-00-0.html>>. Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MiC. **Cotação do IDA**. Made-in-China (MiC), 2022. Disponível em: <<https://binarui.en.made-in-china.com/product/VmcreouvgPkA/China-Bulk-Selling-Quality-Fine-Chemical-Iminodiacetic-Acid-CAS-142-73-4.html>>. Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MiC. **Cotação do Ácido Clorídrico**. Made-in-China (MiC), 2022. Disponível em: <<https://sincerechemical01.en.made-in-china.com/product/rOSTvRDyLbpK/China-Industrial-Grade-Hydrochloric-Acid-HCl-7647-01-0.html>>. Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MiC. **Cotação do Hidróxido de Sódio**. Made-in-China (MiC), 2022. Disponível em:

<<https://xilongchemical.en.made-in-china.com/product/GOhAodsWLHVp/China-Manufactory-Top-Quality-Chemical-High-Purity-Material-98-99-Caustic-Soda-Sodium-Hydroxide.html>>. Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MiC. **Cotação do Sulfato Ferroso N-hidratado**. Made-in-China (MiC), 2022.

Disponível em:

<<https://binarui.en.made-in-china.com/product/cEureSBYJPVQ/China-Wholesale-Factory-Sale-Iron-III-Sulfate-N-Hydrate-CAS-15244-10-7.html>>.

Acesso em 13 de Dezembro de 2022;

MS. **Crise dos insumos agrícolas já afeta safra 2022/23 e pode ser agravada devido aos impactos dos conflitos na Europa**. Mais Soja (MS), 2022.

Disponível em: <<https://maissoja.com.br/crise-dos-insumos-agricolas-ja-afeta-safra-2022-23-e-pode-ser-agravada-devido-aos-impactos-dos-conflitos-na-europa/>>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Myers, J.P.; Antoniou, M.N.; Blumberg, B.; Carroll, L.; Colborn, T.; Everett, L.G.; Hansen, M.; Landrigan, P.J.; Lanphear, B.P.; Mesnage, R.; Vandenberg, L.N.; vom Saal, F.S.; Welshons, W.V.; Benbroo, C.M. **Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement**. Environmental Health, vol. 15, art. nº 19, Fevereiro de 2016. Disponível em:

<<https://ehjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12940-016-0117-0>>.

Acesso em: 14 de Junho de 2022;

Nakano, K.; Sayama, S.; Hirayama, Y.; Ohashi, N. **Process for preparing N-phosphonomethylglycine**. Depositante: Sankyo Co Ltd. US nº 5948938^a.

Depósito: 29 ago 1997. Concessão: 7 set 1999. Disponível em:

< <https://patents.google.com/patent/US5948938A>>

NZ EPA. **Review of the Evidence Relating to Glyphosate and Carcinogenicity**.

NZ EPA, Agosto de 2016. Disponível em:

< <https://www.epa.govt.nz/assets/Uploads/Documents/Everyday-Environment/Publications/EPA-glyphosate-review.pdf>>. Acesso em 27 de Julho de 2022;

OEC. **Fertilizers**. OEC, 2020. Disponível em:

<<https://oec.world/en/profile/hs/fertilizers>>. Acesso em: 13 de Junho de 2022;

OEC. **Pesticides**. OEC, 2020. Disponível em:

< <https://oec.world/en/profile/hs/pesticides>>. Acesso em: 13 de Junho de 2022;

Ogata, Y.; Kawasaki, A.; Goto, T. **Kinetics of the reaction of chloroacetic acid with ammonia in an aqueous solution**. The Journal of Organic Chemistry, v. 33, ed. 3, p. 1107, Março de 1968. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo01267a039>>

OSAV. **Étude de l'impact du glyphosate en Suisse**. Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV), Novembro de 2015. Disponível em:

<https://www.blv.admin.ch/dam/blv/fr/dokumente/lebensmittel-und-ernaehrung/lebensmittelsicherheit/stoffe-im-fokus/glyphosat-bericht-bundesrat.pdf.download.pdf/Glyphosat_Bericht_Bundesrat_FR.pdf>. Acesso em: 26 de Julho de 2022;

Padgett, S.R.; Re, D.B.; Barry, G.F.; Eichholtz, D. E.; Xavier, D.; Fuchs, R.L.; Kishore, G. M.; Fraley; R. T. New weed control opportunities: development of soybeans with a roundup ready gene. In: Duke,S.O. **Herbicide-resistant crops: agricultural, economic, environmental, regulatory, and technological aspects**. Boca Raton, FL.: CRC Press, p. 53-84, 1996.

Parvez, S.; Gerona, R.R.; Proctor, C.; Friesen, M.; Ashby, J.L.; Reiter, J.L.; Lui, Z.; Winchester, P.D. **Glyphosate exposure in pregnancy and shortened gestational length: a prospective Indiana birth cohort study**. Environmental

Health, v. 17, ed. 1, art. nº 23, Março de 2018. Disponível em:
<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5844093/>>. Acesso em: 21 de
Julho de 2022;

Pereira, J.L.; Antunes, S.C.; Castro, B.B.; Marques, C.R.; Gonçalves, A.M.;
Gonçalves, F.; Pereira, R. **Toxicity evaluation of three pesticides on non-target
aquatic and soil organisms: commercial formulation versus active ingredient.**
Ecotoxicology, vol. 18, ed. 4, p.455-63, Fevereiro de 2009. Disponível em:
<<https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-009-0300-y>>. Acesso em 03
de Outubro de 2022;

Pernak, J.; Niemczak M.; Giszter R.; Shamshina, J. L.; Gurau, G.; Cojocar, O. A.;
Praczyk, T.; Marcinkowska, K.; Rogers, R. D. **Glyphosate-Based Herbicidal Ionic
Liquids with Increased Efficacy.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 2,
ed. 4, p. 2845–2851, 2014. Disponível em: <[https://pubs-acsc-
org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/sc500612y](https://pubs-acsc-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/sc500612y)>

Pernak, J.; Czerniak, K.; Niemczak, M.; Chrzanowski, L.; Ławniczak, L.; Fochtman,
P.; Marcinkowska, K.; Praczyk, T. **Herbicidal ionic liquids based on
esterquats.** New Journal of Chemistry, v. 39, ed. 7, p. 5715-24, Maio de 2015.

Peruzzo, P.J.; Porta, A.A.; Ronco, A.E. **Levels of glyphosate in surface waters,
sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in
North Pampasic region of Argentina.** Environmental Pollution, vol. 156, ed. 1,
p. 61-66, Novembro de 2008. Disponível em:
<[https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749108000110?vi
a%3Dihub](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749108000110?via%3Dihub)>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Peters, M.; Timmerhaus, R. **Plant Design and Economics for Chemical
Engineers.** 4. ed. New York: McGraw-Hill Education, 1991;

Peters, M.; Timmerhaus, K.; West, R. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2003;

Petrobras. **Fertilizantes Nitrogenados**. Audiência Pública - Comissão de Agricultura e Reforma Agrária do Senado Federal, Abril de 2009. Disponível em:

<https://www.senado.leg.br/comissoes/CRA/AP/AP20090414_Dr_Fernando_Fernandes_Martinez.pdf>. Acesso em: 03 de Dezembro de 2022.;

PMRA. **Glyphosate**. Pest Management Regulatory Agency Health Canada (PMRA), Proposed Re-evaluation Decision – PRVD2015-01, Abril de 2015. Disponível em:

<https://publications.gc.ca/site/archived-archived.html?url=https://publications.gc.ca/collections/collection_2015/sc-hc/H113-27-2015-1-eng.pdf>. Acesso em: 27 de Julho de 2022;

Pine, S.H., Sanchez, B.L. **The Formic Acid-Formaldehyde Methylation of Amines**. The Journal of Organic Chemistry, v. 36, ed. 6, p. 829, 1971.

Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo00805a022>>

Pinel C.; Landrison, E.; Lini, H.; Gallezot, P. **Effect of the nature of carbon catalysts on glyphosate synthesis**. Journal of Catalysis, v. 182, ed. 2, p. 515-519, Março de 1999. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798923740#previe-w-section-cited-by>>

Piola, L.; Fuchs, J.; Oneto, M.L.; Basack, S.; Kesten, E.; Casabé, N. **Comparative toxicity of two glyphosate-based formulations to Eisenia andrei under laboratory conditions**. Chemosphere, vol. 91, ed. 4, p.545-51, Abril de 2013.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653512015378?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

Porciuncula, L. M. **Síntese de novos análogos graxos do 2,4-D e Propanil e avaliação da atividade herbicida**. 2019. 109 p. Mestrado em Química – Escola de Química e Alimentos/FURG, Rio Grande do Sul, 2019;

Porto, E. L. **Nova crise mundial de fornecimento de Glifosato?** Notícias Agrícolas, 2022. Disponível em:
<<https://www.noticiasagricolas.com.br/artigos/artigos-geral/309837-nova-crise-mundial-de-fornecimento-de-glifosato-por-eduardo-lima-porto.html#.Yqntz3bMKUk>>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Powles, S.B. **Gene amplification delivers glyphosate-resistant weed evolution**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 107, ed. 3, p. 955-56, Janeiro de 2010. Disponível em:
<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2824278/>>. Acesso em: 14 de Junho de 2022;

PubChem. Glyphosate. PubChem CID 3496, 2023. Disponível em:
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3496>>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2023;

Rebsdats, S.; Mayer, D. **Ethylene Oxide**. Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, p. 215-21, março de 2001. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_117>. Acesso em: 12 de Dezembro de 2022;

Ren, X.; Li, R.; Liu, J.; Huang, K.; Wu, S.; Li, Y.; Li, C. **Effects of glyphosate on the ovarian function of pregnant mice, the secretion of hormones and the sex ratio of their fetuses**. Environmental Pollution, Volume 243, parte B, p. 833-41, Dezembro de 2018. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749118330197>>. Acesso em: 01 de Agosto de 2022;

RM. **Glyphosate Market - Forecasts from 2022 to 2027**. Research and Markets (RM), Março de 2022. Disponível em:
<[https://www.researchandmarkets.com/reports/5576420/glyphosate-market-forecasts-from-2022-to-2027?utm_source=GNOM&utm_medium=PressRelease&utm_code=q5w8vp&utm_campaign=1691958+-+Global+Glyphosate+Market+Report+\(2022+to+2027\)+-+by+Production+Application%2c+Crop+Type+and+Geography&utm_exec=jam+u273prd](https://www.researchandmarkets.com/reports/5576420/glyphosate-market-forecasts-from-2022-to-2027?utm_source=GNOM&utm_medium=PressRelease&utm_code=q5w8vp&utm_campaign=1691958+-+Global+Glyphosate+Market+Report+(2022+to+2027)+-+by+Production+Application%2c+Crop+Type+and+Geography&utm_exec=jam+u273prd)>. Acesso em: 22 de Outubro de 2022;

Richardson, J.; Frans, R.; Talbert, R. **Reactions of *Euglena gracilis* to Fluometuron, MSMA, Metribuzin, and Glyphosate**. Weed Science, vol. 27, ed. 6, p. 619-24, Novembro de 1979. Disponível em:
<<https://www.cambridge.org/core/journals/weed-science/article/abs/reactions-of-euglena-gracilis-to-fluometuron-msma-metribuzin-and-glyphosate/34A990DFD6C77C06019D2CBED49BDCBE>>. acesso em: 30 de Setembro de 2022;

Robertson, G.R. **The reaction of chloro-acetic acid with ammonia and the preparation of glycine**. Journal of the American Chemical Society, v49, ed. 11, p. 2889-2894, Novembro de 1927. Disponível em:
<<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01410a040>>

Rogacz, D.; Lewkowskib, J.; Calb, D.; Rychtera, P. **Ecotoxicological effects of new C-substituted derivatives of phosphonomethylglycine (glyphosate) and their preliminary evaluation towards herbicidal application in agriculture**. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 194, art. nº 11033, Maio de 2020. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651320301706?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 de Junho de 2022;

Romero, D.M.; de Molina, M.C.R.; Juarez, A.B. **Oxidative stress induced by a commercial glyphosate formulation in a tolerant strain of *Chlorella kessleri***. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 74. ed. 4, p. 741–47, Maio de 2011. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651310003398?via%3Dihub>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

RR. **Monsanto - Governo Baiano garante apoio à produção do glifosato.**

Revista Rural (RR), Junho de 2010. Disponível em:

<https://www.revistarural.com.br/Edicoes/2010/Artigos/rev148_monsanto.htm>.

Acesso em: 15 de Outubro de 2022;

Rural Development Administration of South Korea (RDA). **Confirmation of safety of pesticides containing glyphosate and diazinon.** RDA, Outubro de 2017.

Disponível em:

<https://www.rda.go.kr/board/board.do?mode=view&prgId=day_farmprmninfoEntry&dataNo=100000731828>. Acesso em: 27 de Julho de 2022;

Sáenz, M.; Di Marzio, W.; Alberdi, J. **Effects of technical grade and a commercial formulation of glyphosate on algal population growth.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 59, p. 638–44, Outubro de

1997. Disponível em:

< <https://link.springer.com/article/10.1007/s001289900527>>. Acesso em: 04 de Outubro de 2022;

SAG. **Resolución 5328 exenta, de 13 de Setembro de 2022.** Ministério de

Agricultura, Subsecretaría de Agricultura, Servicio Agrícola y Ganadero (SAG), Setembro de 2022. Disponível em:

<<https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1181813&idParte=0>>. Acesso em: 15 de Novembro de 2022;

Sherrick, S.L.; Holt, H.A.; Hess, F.D. **Effects of adjuvants and environment during plant development on glyphosate absorption and translocation in field bind weed (*Convolvulus arvensis*)**. *Weed Science*, v. 34, n. 5, p. 811-816, 1986. Disponível em:
<<https://www.jstor.org/stable/4044480>>

Silva, V.; Montanarella, L.; Jones, A.; Fernández-Ugalde, O.; Mol, H.G.J.; Ritsema, C.J.; Geissen, V. **Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union**. *Science of The Total Environment*, vol. 621, p. 1352–59, Abril de 2018. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717327973>>. Acesso em: 30 de Setembro de 2022;

Sindiveg. **Mercado total de Defensivos Agrícolas por produto aplicado**. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (Sindiveg), 2022. Disponível em:
<<https://sindiveg.org.br/mercado-total/>>. Acesso em: 22 de Outubro de 2022;

Singh, S.; Kumar, V.; Datta, S. **Glyphosate uptake, translocation, resistance emergence in crops, analytical monitoring, toxicity and degradation: a review**. *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, p. 663–702, Fevereiro de 2020. Disponível em:
<<https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-020-00969-z>>. Acesso em: 03 de Outubro de 2022;

Su, J-L; Sherwin, M. B. **Process for the production of iminodiacetonitrile**. Depositante: Hampshire Chemical Corp. US nº4895971. Depósito: 31 out 1988. Concessão: 23 jan 1990. Disponível em:
<<https://patents.google.com/patent/US4895971A>>

Tanney, J.B.; Hutchison, L.J. **The effects of glyphosate on the in vitro linear growth of selected microfungi from a boreal forest soil**. *Canadian Journal of Microbiology*, vol. 56, ed. 2, p. 138-44, Fevereiro de 2010. Disponível em:

< <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20237575/>>. Acesso em 14 de Junho de 2022;

Tarazona, J. V.; Court-Marques, D.; Tiramani, M.; Reich, H.; Pfeil, R.; Istace, F.; Crivellente, F. **Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC**. Archives of Toxicology, vol. 91, ed. 8, p. 2723–43, Abril de 2017. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5515989/>>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

TESOURO NACIONAL. **Tudo o que você precisa saber sobre o tesouro**. 2023. Disponível em: <<https://www.tesourodireto.com.br/conheca/conheca-o-tesouro-direto.htm>>

Tian, J.; Shi, H.; Li, X.; Yin, Y.; Chen, L. **Coupling mass balance analysis and multi-criteria ranking to assess the commercial-scale synthetic alternatives: a case study on glyphosate**. Green Chemistry Journal, v. 14, ed. 7, p. 1990, Junho de 2012. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/GC/C2GC35160A>>

Tian, Y. S.; Xiong, A. S.; Xu J.; Zhao, W.; Gao, F.; Fu, X. Y.; Xu, H.; Zheng, J. L.; Peng, R. H., Yao, Q. H. **Isolation from Ochrobactrum anthropi of a novel class II 5-enopyruvylshikimate-3-phosphate synthase with high tolerance to glyphosate**, v.6, ed.17, p. 6001-6005, Julho de 2010. Disponível em: <<https://journals.asm.org/doi/10.1128/AEM.00770-10>>

Torretta, V.; Katsoyiannis, I.A.; Viotti, P.; Rada, E.C. **Critical review of the effects of glyphosate exposure to the environment and humans through the food supply chain**. Sustainability, vol. 10, ed. 4, p. 950, Março de 2018. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/4/950>>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Towler, G.; Sinnott, R. **Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design**. Waltham (EUA): Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2012;

TMR. **Glyphosate Market**. Transparency Market Research (TMR), Fevereiro de 2022. Disponível em:
<<https://www.transparencymarketresearch.com/glyphosate-market.html>>.
Acesso em: 22 de Outubro de 2022;

Tsui, M.T.K; Chu, L.M. **Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors**. Chemosphere, v. 52, ed. 7, p. 1189-97, Agosto de 2003. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503003060>>.
Acesso em: 18 de Julho de 2022;

Usda. **Agricultural Chemical Usage - Field Crops and Potatoes**. United States Department of Agriculture (NASS/USDA), Maio de 2013. Disponível em:
<<https://usda.library.cornell.edu/concern/publications/2n49t1699?locale=en>>.
Acesso em: 03 de Agosto de 2022;

US EPA. **Evaluation of the Carcinogenic potential of Glyphosate, Final Report**. Washington: US EPA. p. 77-78, Outubro de 2015. Disponível em:
< <https://src.bna.com/eAi>>. Acesso em: 15 de Junho de 2022;

US EPA. **Releases Draft Risk Assessments for Glyphosate**. EPA, Dezembro de 2017. Disponível em:
< <https://www.epa.gov/pesticides/epa-releases-draft-risk-assessments-glyphosate>>.
Acesso em: 15 de Junho de 2022;

Vanlaeys, A.; Dubuisson, F.; Seralini, G.E.; Travert, C. **Formulants of glyphosatebased herbicides have more deleterious impact than glyphosate on TM4 Sertoli cells**. Toxicology in Vitro, vol. 52, p.14-22, Outubro

de 2018. Disponível em:

< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S088723331830002X>>.

Acesso em 15 de Junho de 2022;

Vera, M.S.; Lagomarsino, L.; Sylvester, M.; Pérez, G.L.; Rodríguez, P.; Mugni, H.; Pizarro, H. **New evidences of Roundup (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems**. *Ecotoxicology*, vol. 19, 710-21, 2010. Disponível em:

< <https://link.springer.com/article/10.1007/s10646-009-0446-7>>. Acesso em: 14 de Junho de 2022;

Worden, S. K.; Herbert, M. W. ; Charles, F. J. **Process for the preparation of iminodiacetonitrile**. Depositante: Wyeth Holdings LLC. US nº3167580.

Depósito: 12 abr 1962. Concessão: 26 jan 1965. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/US3167580A>>

Xu, J.; Smith, S.; Smith, G.; Wang, W.; Li, Y. **Glyphosate contamination in grains and foods: An overview**. *Food Control*, v. 106, art. 106710, Dezembro de 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956713519302919>>.

Acesso em: 03 de Agosto de 2022;

Yushchenko, D. Yu; Khlebnikova, T. B.; Pai, Z. P.; Bukhtiyarov, V. I. **Glyphosate: Methods of Synthesis**. *Kinetics and Catalysis*, vol. 62, ed. 3, p. 331–341.

Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1134/S0023158421030113>>

Zhongliang, C. **Process for preparing N,N-diacetate aminomethylene phosphoric acid (diglycerophosphine)**. Depositante: Kaipu Fine Chemical Industry Co Ltd. CN nº 1329006^a. Depósito: jun 2000. Concessão: 02 jan 2002. Disponível em:

<<https://patents.google.com/patent/CN1329006A>>

Zhou, J.; Li, J.; An, R.; Yuan, H.; Yu, F. **Study on a New Synthesis Approach of Glyphosate**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 60, ed. 25, p. 6279, Janeiro de 2012. Disponível em:
< <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf301025p>> .

APÊNDICE A — PLANILHA COMPARATIVA DAS ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS PARA A SÍNTESE DE GLIFOSATO

Rota tecnológica	Matéria-prima	Rendimento	Complexidade tecnológica	Severidade do processo	Geração de resíduos	Vantagens	Desvantagens
Glicina	Glicina, Trietilamina, Paraformaldeído, Metanol, PCI3, HCl (aq.)	85%-95%	6 etapas	Utiliza Trietilamina e PCI3, componentes tóxicos	Águas residuais com alta concentração de sal e contaminação com formaldeído	Baixa taxa de emissão de CO2; Tecnologia consolidada; Altos rendimentos	Necessidade de recuperação e tratamento da trietilamina, CH ₄ e cloreto de metilo antes do reciclo; Exige purificação adicional do glifosato; Utiliza componentes tóxicos, trietilamina e PCI3, contudo, menos tóxicos que o HCN
DEA	Óxido de etileno, Amônia, NaOH (aq.), Cu - Cat., PCI3, Formaldeído, NaMO4 - Cat, FeSO4 H2O2	>90%	5 etapas com 4 intermediários	Utiliza PCI3, componente tóxico	Águas residuais com alta concentração de sal e contaminação com formaldeído	Baixa taxa de emissão de CO2; Pouca geração de resíduos; Menos tóxico ; Altos rendimentos	Utiliza um componente tóxico, PCI3, contudo, menos tóxico que o HCN; Síntese de MEA e TEA simultaneamente com DEA, fazendo necessária a retificação da mistura
HCN	Metano, Amônia, Formaldeído, NaOH (aq.), PCI3, NaMO4 - Cat, FeSO4 H2O2	>80%	7 etapas	Processo envolve um intermediário (HCN) altamente tóxico	Águas residuais de cianeto do processo HCN apresentam um grave risco ambiental	Tecnologia consolidada	Utiliza HCN, altamente tóxico; Necessidade de produção do intermediário IDA na mesma planta de produção de HCN; Alta taxa emissão de CO2

APÊNDICE B — PLANILHA COM OS BALANÇOS DE MASSA

Tabela B.1. Planilha com o BM da etapa de desidrogenação catalítica da DEA

Entrada	C (% m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de reagente /ciclo	kg de reag. após o reciclo
DEA	0,990	1,00	344852,91	0,11	36624,08	34829,50
NaOH	0,960	2,14	737985,22	0,04	30747,08	27088,18
Cat. (Cu-Pt)	-	-	-	-	14370,02	0,00
Água 1	1,000	-	-	0,02	67789,93	52034,72
Água 2	1,000	-	-	0,02	11245,65	27000,86
Saída	C (%m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de produto /ciclo	
DEA	1,000	-	16897,79	0,1051	1776,63	
NaOH	1,000	-	87820,24	0,0400	3512,55	
Cat. (Cu-Pt)	-	-	-	-	14370,02	
H2	1,000	4,00	1311820,46	0,0020	2636,76	
DSIDA	1,000	1,00	327955,12	0,1771	58071,01	
Água	1,000	-	-	-	79035,58	
Subprodutos	-	-	-	-	16965,11	

Tabela B.2 Planilha com o BM da etapa de fosfonometilação do DSIDA

Entrada	C (% m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de reagente /ciclo	kg de reag. após o reciclo
DSIDA	0,431	1,00	338098,06	0,18	138902,61	134735,53
PCI3	0,980	1,05	355002,96	0,14	49747,51	49747,51
Formaldeído	0,370	1,05	355002,96	0,03	28812,81	26507,78
Saída	C (%m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de produto /ciclo	
DSIDA	1,000	-	10142,94	0,1771	1796,01	
PCI3	1,000	-	28400,24	0,1373	3900,20	*degradado
Formaldeído	1,000	-	28400,24	0,0300	852,86	
PMIDA	0,950	1,00	327955,12	0,2271	78401,99	
Subprodutos	-	-	-	-	134959,90	

Tabela B.3 Planilha com o BM da etapa de oxidação do PMIDA

Entrada	C (% m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de reagente /ciclo	kg de reag. após o reciclo
PMIDA	0,950	1,00	351883,17	0,2271	84122,30	78401,99
H2O2	0,500	1,17	411703,31	0,0370	30478,15	30478,15
NaWO4	0,990	-	-	-	211,13	211,13
FeSO4	0,990	-	-	-	84,45	84,45
Água	1,000	-	-	0,0180	99895,23	0,00
Saída	C (%m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de produto /ciclo	
PMIDA	0,950	-	23928,06	0,2271	5720,32	
H2O2	1,000	-	97985,39	0,0370	3626,899734	*degradado
NaWO4	1,000	-	-	-	0,00	
FeSO4	1,000	-	-	-	0,00	
Água	1,000	-	-	0,0180	99895,23	
Glifosato	0,950	1,00	327955,12	0,1691	64850,73	
Subprodutos	-	-	-	-	50810,07	

Tabela B.4 Planilha com o BM da etapa de desidrogenação catalítica da DEA

Entrada	C (% m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de reagente /ciclo	kg de reag. após o reciclo
Glifosato	0,950	1,00	364394,57	0,1691	64850,73	58365,65
Etanol	0,996	3,30	1202502,09	0,0461	55621,76	44497,41
SOCl ₂	0,996	3,00	1093183,72	0,1190	130578,38	130578,38
Saída	C (%m/m)	esteq.	mol/ciclo	MM (kg/mol)	kg de produto /ciclo	
Glifosato	0,950	-	36439,46	0,1691	6485,07	
Etanol	1,000	-	240500,42	0,0461	11079,85	
SOCl ₂	1,000	-	109318,37	0,1190	13005,61	
H ₂ O	1,000	3,00	874546,97	0,0180	15755,21	
Éster derivado . HCl	0,950	1,00	327955,12	0,2897	100012,50	
SO ₂	1,000	-	109318,37	0,064066	7003,59	
HCl	1,000	-	218636,74	0,036458	7971,06	
Subprodutos	-	-	-	-	117673,73	

APÊNDICE C — PLANILHA COM O FC e DRE DO PRIMEIRO CENÁRIO PARA AS DUAS PLANTAS

Tabela C.1 Planilha com FC e DRE (milhões US\$) para o cenário sem financiamento da planta de produção do éster derivado de glifosato

DRE	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12
Receita líquida	-	-	-	1.650,0	1.760,0	1.870,0	1.980,0	2.090,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0
Custos Variáveis	-	-	-	853,5	910,4	967,3	1.024,2	1.081,1	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0
Custos fixos	-	-	-	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1
Lucro operacional bruto	-	-	-	394,4	447,5	500,6	553,7	606,8	659,9	659,9	659,9	659,9	659,9
Despesas operacionais	-	-	-	165,0	176,0	187,0	198,0	209,0	220,0	220,0	220,0	220,0	220,0
Lucro operacional	-	-	-	229,4	271,5	313,6	355,7	397,8	439,9	439,9	439,9	439,9	439,9
Despesas financeiras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Depreciação	-	-	-	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5
Lucro antes do IR	-	-	-	155,0	197,1	239,2	281,3	323,4	365,5	365,5	365,5	365,5	365,5
Impostos	-	-	-	52,7	67,0	81,3	95,6	109,9	124,3	124,3	124,3	124,3	124,3
Lucro depois do IR	-	-	-	102,3	130,1	157,9	185,6	213,4	241,2	241,2	241,2	241,2	241,2

Fluxo de caixa	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Entradas	-	0,0	0,0	1.650,0	1.760,0	1.870,0	1.980,0	2.090,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.529,9
Receitas operacionais líquidas	-	-	-	1.650,0	1.760,0	1.870,0	1.980,0	2.090,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0
Financiamento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Capital de giro recuperado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	143,7
Valor residual	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	185,1
Receitas financeiras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Saídas	279,2	372,3	423,0	1.473,3	1.555,5	1.637,7	1.719,9	1.802,1	1.884,3	1.884,3	1.884,3	1.884,3	1.884,3
Custos de produção	-	0,0	0,0	1.255,6	1.312,5	1.369,4	1.426,3	1.483,2	1.540,1	1.540,1	1.540,1	1.540,1	1.540,1
Variáveis	-	-	-	853,5	910,4	967,3	1.024,2	1.081,1	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0
Fixos	-	-	-	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1
Despesas operacionais	-	-	-	165,0	176,0	187,0	198,0	209,0	220,0	220,0	220,0	220,0	220,0
Juros do financiamento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Investimento total	279,2	372,3	423,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fixo	279,2	372,3	279,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Capital de giro	-	-	143,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amortização da dívida	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Impostos	-	-	-	52,7	67,0	81,3	95,6	109,9	124,3	124,3	124,3	124,3	124,3
FC	-279,2	-372,3	-423,0	176,7	204,5	232,3	260,1	287,9	315,7	315,7	315,7	315,7	605,6
FC descontado	-279,2	-327,3	-326,9	120,1	122,2	122,0	120,1	116,8	112,6	99,0	87,0	76,5	137,6
FC acumulado	-279,2	-606,5	-933,4	-813,3	-691,1	-569,2	-449,1	-332,3	-219,6	-120,6	-33,6	42,9	180,5

Tabela C.2 Planilha com o FC e DRE (milhões US\$) para o cenário sem financiamento da planta de produção de glifosato

DRE													
	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12
Receita líquida	-	-	-	1.072,5	1.144,0	1.215,5	1.287,0	1.358,5	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0
Custos Variáveis	-	-	-	713,2	760,8	808,3	855,9	903,4	951,0	951,0	951,0	951,0	951,0
Custos fixos	-	-	-	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0
Lucro operacional bruto	-	-	-	27,2	51,2	75,1	99,1	123,0	147,0	147,0	147,0	147,0	147,0
Despesas operacionais	-	-	-	107,3	114,4	121,6	128,7	135,9	143,0	143,0	143,0	143,0	143,0
Lucro operacional	-	-	-	-80,0	-63,2	-46,4	-29,6	-12,8	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Despesas financeiras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Depreciação	-	-	-	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5
Lucro antes do IR	-	-	-	-137,5	-120,7	-103,9	-87,1	-70,3	-53,5	-53,5	-53,5	-53,5	-53,5
Impostos	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lucro depois do IR	-	-	-	-137,5	-120,7	-103,9	-87,1	-70,3	-53,5	-53,5	-53,5	-53,5	-53,5

Fluxo de caixa														
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Entradas	-	0,0	0,0	1.072,5	1.144,0	1.215,5	1.287,0	1.358,5	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.684,7	
Receitas operacionais líquidas	-	-	-	1.072,5	1.144,0	1.215,5	1.287,0	1.358,5	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	
Financiamento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Capital de giro recuperado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111,0	
Valor residual	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	143,7	
Receitas financeiras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Saídas	215,6	287,5	326,6	1.152,5	1.207,2	1.261,9	1.316,6	1.371,3	1.426,0	1.426,0	1.426,0	1.426,0	1.426,0	
Custos de produção	-	0,0	0,0	1.045,3	1.092,8	1.140,4	1.187,9	1.235,5	1.283,0	1.283,0	1.283,0	1.283,0	1.283,0	
Variáveis	-	-	-	713,2	760,8	808,3	855,9	903,4	951,0	951,0	951,0	951,0	951,0	
Fixos	-	-	-	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	
Despesas operacionais	-	-	-	107,3	114,4	121,6	128,7	135,9	143,0	143,0	143,0	143,0	143,0	
Juros do financiamento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Investimento total	215,6	287,5	326,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Fixo	215,6	287,5	215,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Capital de giro	-	-	111,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Amortização da dívida	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Impostos	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
FC	-215,6	-287,5	-326,6	-80,0	-63,2	-46,4	-29,6	-12,8	4,0	4,0	4,0	4,0	258,7	
FC descontado	-215,6	-252,7	-252,4	-54,4	-37,8	-24,4	-13,7	-5,2	1,4	1,2	1,1	1,0	55,1	
FC acumulado	-215,6	-468,4	-720,8	-775,2	-812,9	-837,3	-851,0	-856,2	-854,8	-853,5	-852,4	-851,5	-796,4	

APÊNDICE D — PLANILHA COM O FC e DRE DO SEGUNDO CENÁRIO PARA AS DUAS PLANTAS

Tabela D.1 Planilha com o FC e DRE (milhões US\$) para o cenário com financiamento da planta do éster derivado de glifosato

Financiamento	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12
Saldo Devedor	859573789,9	859573789,9	859573789,9	773616410,9	687659031,9	601701652,9	515744273,9	429786894,9	343829516	257872137	171914758	85957378,99	-
Prestação	-	-	-	158,2	151,0	143,8	136,6	129,3	122,1	114,9	107,6	100,4	93,2
Amortização	-	-	-	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0
Juros	-	-	-	72,3	65,1	57,8	50,6	43,4	36,1	28,9	21,7	14,5	7,2

DRE	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12
Receita líquida	-	-	-	1.650,0	1.760,0	1.870,0	1.980,0	2.090,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0
Custos Variáveis	-	-	-	853,5	910,4	967,3	1.024,2	1.081,1	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0
Custos fixos	-	-	-	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1
Lucro operacional bruto	-	-	-	394,4	447,5	500,6	553,7	606,8	659,9	659,9	659,9	659,9	659,9
Despesas operacionais	-	-	-	165,0	176,0	187,0	198,0	209,0	220,0	220,0	220,0	220,0	220,0
Lucro operacional	-	-	-	229,4	271,5	313,6	355,7	397,8	439,9	439,9	439,9	439,9	439,9
Despesas financeiras	-	-	-	72,3	65,1	57,8	50,6	43,4	36,1	28,9	21,7	14,5	7,2
Depreciação	-	-	-	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5
Lucro antes do IR	-	-	-	82,7	132,0	181,3	230,7	280,0	329,3	336,6	343,8	351,0	358,2
Impostos	-	-	-	28,1	44,9	61,7	78,4	95,2	112,0	114,4	116,9	119,3	121,8
Lucro depois do IR	-	-	-	54,6	87,1	119,7	152,2	184,8	217,4	222,1	226,9	231,7	236,4

Fluxo de caixa	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Entradas	257,9	343,8	257,9	1.650,0	1.760,0	1.870,0	1.980,0	2.090,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.529,9
Receitas operacionais líquidas	-	-	-	1.650,0	1.760,0	1.870,0	1.980,0	2.090,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0	2.200,0
Financiamento	257,9	343,8	257,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Capital de giro recuperado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	143,7
Valor residual	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	186,1
Receitas financeiras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Saídas	279,2	372,3	423,0	1.606,9	1.684,4	1.761,8	1.839,3	1.916,7	1.994,1	1.989,4	1.984,6	1.979,8	1.975,1
Custos de produção	-	0,0	0,0	1.255,6	1.312,5	1.369,4	1.426,3	1.483,2	1.540,1	1.540,1	1.540,1	1.540,1	1.540,1
Variáveis	-	-	-	853,5	910,4	967,3	1.024,2	1.081,1	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0	1.138,0
Fixos	-	-	-	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1	402,1
Despesas operacionais	-	-	-	165,0	176,0	187,0	198,0	209,0	220,0	220,0	220,0	220,0	220,0
Juros do financiamento	-	-	-	72,3	65,1	57,8	50,6	43,4	36,1	28,9	21,7	14,5	7,2
Investimento total	279,2	372,3	423,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fixo	279,2	372,3	279,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Capital de giro	-	-	143,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amortização da dívida	-	-	-	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0	86,0
Impostos	-	-	-	28,1	44,9	61,7	78,4	95,2	112,0	114,4	116,9	119,3	121,8
FC	-21,3	-28,5	-165,1	43,1	75,6	108,2	140,7	173,3	205,9	210,6	215,4	220,2	554,8
FC descontado	-21,3	-25,0	-127,6	29,3	45,2	56,8	65,0	70,3	73,4	66,1	59,4	53,4	118,2
FC acumulado	-21,3	-46,4	-174,0	-144,7	-99,5	-42,7	22,3	92,6	166,0	232,1	291,5	344,9	463,1

Tabela D.2 Planilha com o FC e DRE (milhões US\$) para o cenário com financiamento da planta do glifosato

Financiamento	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12
Saldo Devedor	663790723	663790723	663790723	597411651	531032578	464653506	398274434	331895361	265516289	199137217	132758145	663790723	-
Prestação	-	-	-	122,2	116,6	111,0	105,5	99,9	94,3	88,7	83,1	77,5	72,0
Amortização	-	-	-	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4	66,4
Juros	-	-	-	55,8	50,2	44,7	39,1	33,5	27,9	22,3	16,7	11,2	5,6

DRE	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10	Ano 11	Ano 12
Receita líquida	-	-	-	1.072,5	1.144,0	1.215,5	1.287,0	1.358,5	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0
Custos Variáveis	-	-	-	713,2	760,8	806,3	855,9	903,4	951,0	951,0	951,0	951,0	951,0
Custos fixos	-	-	-	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0
Lucro operacional bruto	-	-	-	27,2	51,2	75,1	99,1	123,0	147,0	147,0	147,0	147,0	147,0
Despesas operacionais	-	-	-	107,3	114,4	121,6	128,7	135,9	143,0	143,0	143,0	143,0	143,0
Lucro operacional	-	-	-	-80,0	-63,2	-46,4	-29,6	-12,8	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Despesas financeiras	-	-	-	55,8	50,2	44,7	39,1	33,5	27,9	22,3	16,7	11,2	5,6
Depreciação	-	-	-	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5	57,5
Lucro antes do IR	-	-	-	-193,4	-171,0	-148,6	-126,2	-103,8	-81,4	-75,9	-70,3	-64,7	-59,1
Impostos	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lucro depois do IR	-	-	-	-193,4	-171,0	-148,6	-126,2	-103,8	-81,4	-75,9	-70,3	-64,7	-59,1

Fluxo de caixa	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Entradas	199,1	265,5	199,1	1.072,5	1.144,0	1.215,5	1.287,0	1.358,5	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.684,7
Receitas operacionais líquidas	-	-	-	1.072,5	1.144,0	1.215,5	1.287,0	1.358,5	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0	1.430,0
Financiamento	199,1	265,5	199,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Capital de giro recuperado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111,0
Valor residual	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	143,7
Receitas financeiras	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Saídas	215,6	287,5	326,6	1.152,5	1.207,2	1.261,9	1.316,6	1.371,3	1.426,0	1.426,0	1.426,0	1.426,0	1.426,0
Custos de produção	-	0,0	0,0	1.045,3	1.092,8	1.140,4	1.187,9	1.235,5	1.283,0	1.283,0	1.283,0	1.283,0	1.283,0
Variáveis	-	-	-	713,2	760,8	806,3	855,9	903,4	951,0	951,0	951,0	951,0	951,0
Fixos	-	-	-	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0	332,0
Despesas operacionais	-	-	-	107,3	114,4	121,6	128,7	135,9	143,0	143,0	143,0	143,0	143,0
Juros do financiamento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Investimento total	215,6	287,5	326,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fixo	215,6	287,5	215,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Capital de giro	-	-	111,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amortização da dívida	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Impostos	-	-	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FC	-16,5	-22,0	-127,5	-80,0	-63,2	-46,4	-29,6	-12,8	4,0	4,0	4,0	4,0	258,7
FC descontado	-16,5	-19,3	-98,5	-54,4	-37,8	-24,4	-13,7	-5,2	1,4	1,2	1,1	1,0	55,1
FC acumulado	-16,5	-35,8	-134,3	-188,7	-226,5	-250,9	-264,5	-269,7	-268,3	-267,1	-266,0	-265,0	-209,9