

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CAROLYNE CHAVES FONTES

**Aplicação da metodologia PDCA na avaliação da contaminação
microbiológica em defensivo agrícola do tipo suspensão concentrada em uma
indústria agroquímica**

Lorena – SP

2021

CAROLYNE CHAVES FONTES

Aplicação da metodologia PDCA na avaliação da contaminação microbiológica em defensivo agrícola do tipo suspensão concentrada em uma indústria agroquímica

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo como requisito parcial para conclusão da Graduação do curso de Engenharia Bioquímica.

Orientadora: Profa. Dra. Rita de Cássia Lacerda Brambilla Rodrigues

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

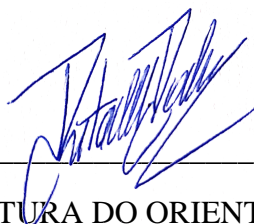
Fontes, Carolyne

Aplicação da metodologia PDCA na avaliação da contaminação microbiológica em defensivo agrícola do tipo suspensão concentrada em uma indústria agroquímica / Carolyne Fontes; orientadora Rita de Cássia Lacerda Brambilla Rodrigues. - Lorena, 2021. 53 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Bioquímica - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2021

1. Controle microbiológico industrial. 2. Gestão da qualidade. 3. Microbiologia industrial. I. Título. II. Rodrigues, Rita de Cássia Lacerda Brambilla, orient.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DO TRABALHO DE
CONCLUSÃO DE CURSO DA CAROLYNE CHAVES FONTES, ORIENTADA PELA
PROF^a. DR^a. RITA DE CÁSSIA LACERDA BRAMBILLA RODRIGUES

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Rita de Cássia Lacerda Brambilla Rodrigues', written over a horizontal line.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me alimentado de fé, fortaleza e sabedoria durante todo esse período da graduação, me permitindo aproveitar ao máximo cada experiência com muito aprendizado.

Agradeço também à minha família, em especial ao meu pai João Alberto e minha mãe Layne, pelo suporte, compreensão e amor, apesar de estarem distante fisicamente, sempre estavam ao meu lado nos momentos mais felizes e nos mais difíceis

Agradeço também à cada colega, amigo e professor que a cidade de Lorena me apresentou, cada ensinamento que contribuiu muito para o meu crescimento pessoal e profissional, tornando-me uma pessoa melhor. Em especial ao meu namorado Paulo Vitor pela paciência e sempre me apoiar em cada sonho para transformá-los em realidade.

Por fim agradeço à empresa que realizei meu estágio, que me proporcionou realizar o presente estudo, como também a Escola de Engenharia de Lorena. Deixo meu agradecimento à minha orientadora Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia pela dedicação e compromisso na orientação deste trabalho.

Muito obrigada!

EPÍGRAFE

“Educação não transforma o mundo.

Educação muda as pessoas.

Pessoas transformam o mundo”

Paulo Freire

RESUMO

FONTES, Carolyne Chaves. **Aplicação da metodologia PDCA na avaliação da contaminação microbiológica em defensivo agrícola do tipo suspensão concentrada em uma indústria agroquímica**. 2021. Projeto de Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso I em Engenharia Bioquímica) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

O Brasil é considerado uma grande potência agropecuária, e, conseqüentemente, possui uma elevada demanda de defensivos agrícolas no país. As formulações de agroquímicos mais empregadas no campo são as veiculadas em meio líquido, tendo em vista a facilidade em sua manipulação, destacando-se a formulação suspensão-concentrada (SC). Entretanto, os defensivos agrícolas à base de água podem ter sua qualidade impactada, devido à contaminação por fungos e, principalmente, bactérias, alterando propriedades físicas e químicas dos princípios ativos e demais ingredientes. Tem-se que as principais origens de contaminação dos produtos acabados à base de água são a limpeza ineficaz de sistemas produtivos e contaminação de matérias-primas críticas, ressaltando-se a contaminação da água de processo, a qual está em maior volume na formulação SC. Para prevenir a contaminação microbiológica dos produtos agroquímicos aquosos há necessidade da adoção de medidas preventivas, como garantir um adequado tratamento da água industrial por meio de métodos de cloração e irradiação UV eficazes, e a manutenção da higiene industrial. Neste contexto, este trabalho avaliou as principais causas da contaminação microbiana em uma formulação do tipo SC, em uma indústria agroquímica localizada na região de Guaratinguetá-SP. Assim, indicou-se planos de melhoria com o intuito de diminuir o índice de contaminação dos produtos, por meio do aprimoramento do controle dos parâmetros de cloro livre durante o tratamento da água de processo, o qual foi possível um aumento para 4,5 ppm de cloro livre médio para o ponto de reciclo. Para isto foi empregada uma pesquisa de natureza aplicada, com objetivos exploratórios, descritivos e explicativos, com abordagem quali-quantitativa com uso de procedimento experimental. Foram avaliadas e implementadas ações pela metodologia PDCA, que colaboram na gestão da contaminação microbiológica na manufatura agroquímica industrial, aumentando o KPI MC da unidade produtiva de 88,8 % para 98,1 %

Palavras-chave: Controle Microbiológico Industrial. Gestão da Qualidade. Microbiologia Industrial

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Formulação Suspensão – Concentrada (SC)	16
FIGURA 2 – Formulação Suspoemulsão (SE)	16
FIGURA 3 – Precipitação de produtos e estufamento de bombonas devido à contaminação microbiológica	17
FIGURA 4 - Intervalo de pH para crescimento de bactérias e fungos e produção de formulações de agroquímicos	18
FIGURA 5 – Esquema representativo dos estágios para a formação de biofilmes.....	19
FIGURA 6 - Fluxograma modelo para tratamento da água de processo para o setor de defensivos agrícolas	20
FIGURA 7 –. Efeito do pH no equilíbrio entre ácido hipocloroso e íon hipoclorito.....	21
FIGURA 8 – Diagrama de dosagem de biocidas durante a produção de formulação suspensão concentrada (SC)	22
FIGURA 9 – Etapas do Ciclo PDCA	24
FIGURA 10 – Processo de produção de defensivo químico suspensão concentrada (SC)	26
FIGURA 11 - Sistema de tratamento de água de processo Livre de Contaminação Microbiológica (LCM)	28
FIGURA 12 – Índice da contaminação microbiológica no inseticida Y nos meses de janeiro e fevereiro de 2020	34
FIGURA 13 – Teor de cloro livre em ppm para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água nos meses de janeiro e fevereiro de 2020	36
FIGURA 14 – Contagem de colônias para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água nos meses de janeiro e fevereiro de 2020	37
FIGURA 15 – pH para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água nos meses de janeiro e fevereiro de 2020	38
FIGURA 16 - Diagrama de Ishikawa para análise da causa raiz das contaminações microbiológicas no produto acabado Y	40
FIGURA 17 – Diagrama de Pareto para análise da causa raiz das contaminações microbiológicas no produto acabado Y	41
FIGURA 18 - Ferramenta os Cinco Porquês sobre a causa raiz das contaminações microbiológicas no produto acabado Y	42
FIGURA 19 – Teor de cloro livre em ppm para os pontos de amostragem na entrada e no reciclo do sistema de tratamento de água de 2020 à fev/2021, após implementação de melhorias	45
FIGURA 20 - Contagem de colônias para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água de 2020 à fev/2021, após implementação de melhorias	46

FIGURA 21 - Fluxograma funcional responsabilidades e atividades no processo de amostragem e análise da água de processo	48
FIGURA 22 - Volume de lotes do inseticida Y produzidos em 2020, após implementação de melhorias	49

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Resultados da identificação bacteriana nos lotes do defensivo químico Y	34
QUADRO 2 - Ferramenta de Gestão de Planos de Ação 5W2H	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	Mercado de Agroquímicos	15
3.2	Tipos de formulações de defensivos agrícolas	15
3.3	Contaminação microbiológica na indústria de defensivos agrícolas	17
3.3.1	Fontes de contaminação microbiológica na indústria de defensivos agrícolas	18
3.4	Prevenção da contaminação microbiológica na indústria de defensivos agrícolas	19
3.5	Garantia da qualidade microbiológica na indústria de defensivos agrícolas	23
3.6	Ciclo PDCA	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	Produção de Agroquímicos do tipo Suspensão Concentrada	25
4.2	Controles de prevenção da contaminação microbiológica	27
4.2.1	Controle tratamento Água de Processo	27
4.2.2	Controle análises microbiológicas de defensivos agrícolas	28
4.3	Metodologia de análise e avaliação de melhorias do processo para serem implementados na indústria de agroquímicos, por meio da ferramenta PDCA	30
4.3.1	Fase 1 do ciclo PDCA: Identificação do problema	30
4.3.1.1	Brainstorming	30
4.3.1.2	Gráfico de Dispersão	30
4.3.1.3	Diagrama de Causa e efeito	31
4.3.1.4	Diagrama de Pareto	31
4.3.2.5	Os Cinco Porquês	31
4.3.2	Fase 2 do ciclo PDCA: Execução das ações	31
4.3.3	Fase 3 do ciclo PDCA: Verificação	32
4.3.4	Fase 4 do ciclo PDCA: Validação	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Aplicação da metodologia PDCA: análise e avaliação de melhorias no processo para implementação na indústria de agroquímicos	33
5.1.1	Identificação e observação do problema	33
5.1.2	Análise da causa raiz	39
5.1.3	Execução dos planos de ação	43
5.1.4	Verificação e padronização	45
6	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado uma das maiores potências agrícolas mundiais, se destacando também pelo seu alto consumo de agrotóxicos. Em 2019, os agricultores utilizaram mais de 620 mil toneladas de ingredientes ativos de defensivos agrícola, segundo dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (Ibama). Estima-se que a comercialização desses produtos movimentou no Brasil em torno de U\$10 bilhões por ano, representando 20 % do mercado global (IBAMA, 2019).

O aumento em larga escala do uso dos agroquímicos, e logo, da sua produção industrial, está relacionada a diversos fatores como o clima tropical do país, que não interrompe o ciclo das pragas durante o período do inverno, evolução da produção agrícola – aumento de 89 milhões de toneladas da safra de grãos entre 2010 e 2017 – e expansão da monocultura no Brasil (LOMBARDI, 2017).

A Lei dos Agrotóxicos nº 7.802, de 1989 sanciona a pesquisa, produção, uso e transporte dos agroquímicos no Brasil, definindo como agrotóxicos e afins (BRASIL, 1989)

- a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento;

Dessa forma, os defensivos agrícolas exercem ação de controle para um determinado organismo, podendo ser fungicidas, inseticidas ou herbicidas, tendo em vista seu princípio ativo. Os principais agentes de controle de insetos podem ser classificados organofosforados, carbamatos e piretróide e pirimétrinas. Ressaltando-se os inseticidas do tipo piretróide com origem de modificações em piretrinas naturais, os quais possuem alta eficiência de controle

e baixa toxicidade para meio ambiente, possuem modo de ação a paralisação de nervos e músculos de pragas (PHILLIPS,2019).

A formulação do agrotóxico pode ser veiculada na forma sólida ou líquida em solventes orgânicos ou água, dependendo do clima, organismo-alvo e princípio ativo (MATUO,1990). Os principais tipos de formulações que utilizam a água como veículo são pó molhável (WP), concentrado emulsionável (EC) e a suspensão concentrada (SC). Destaca-se a suspensão concentrada, em que o ingrediente ativo sólido está insolúvel em meio aquoso. Esse tipo de formulação é composta por uma suspensão estável dos ingredientes ativos no veículo líquido, o que facilita seu manuseio. Cerca de 25% da sua fórmula final é composta por água, sendo também empregados estabilizantes, emulsificantes, antiespumantes, conservantes e inertes (AZEVEDO, 2001).

A formulação de agroquímicos do tipo SC é realizada em 7 macro etapas: dosagem dos ingredientes ativos em pó pelas capelas, dispersão do ativo em água com adição emulsificante, antiespumante, surfactante via recirculação em moinho coloidal, moagem em moinho de esferas, preparação do gel com a adição de biocida e agentes espessantes, adensamento do produto, transferência para tanque pulmão e posterior envase (AENDA,2005).

Neste contexto, a presença de microrganismo em defensivos agrícolas à base de água pode afetar negativamente a qualidade do produto final, causando a degradação de ativos, alteração de pH, sedimentação, formação de gases e estufamento/colapso de embalagens, o que gera uma má reputação para a empresa pelo consumidor final. Dessa forma, são necessárias condições assépticas na manufatura de agroquímicos em todas as etapas do processo, a fim de prevenir o crescimento de microrganismos na produção, garantindo a higiene industrial (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018).

Tendo em vista a importância da prevenção da contaminação microbiológica para a garantia da qualidade nos produtos agroquímicos, o presente projeto de monografia foi desenvolvido com base nas atividades de estágio supervisionado realizadas em uma manufatura de defensivos agrícolas localizada no Vale do Paraíba-São Paulo. Assim, foram identificadas as causas-raízes da contaminação microbiológica em lotes de inseticida Y do tipo suspensão concentrada, visando a indicação de ações corretivas para mitigar tal problemática, por meio da ferramenta PDCA (*Plan; Do; Check; Act*).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar as causas de contaminação microbiológica do produto inseticida Y e contribuir na validação e implementação de ações que possam colaborar na gestão da contaminação microbiológica na manufatura de agroquímicos em uma indústria da região, diminuindo o risco de ocorrer reclamações de clientes devido à desvios de qualidade.

2.2 Objetivos específicos

- a) Analisar as causas da contaminação microbiológica nos lotes de defensivos químicos Y do tipo suspensão concentrada, com base nos resultados das análises microbiológicas, revisão da literatura e estudo *in loco*;
- b) Avaliar procedimentos para serem implementados na indústria de agroquímicos, por meio da ferramenta PDCA, a fim de diminuir o índice de contaminação microbiológica com uso de ferramentas usuais como fluxogramas de processos e gráficos de tendência.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Mercado de Agroquímicos

O aumento da população mundial e a diminuição das terras produtivas foram os principais motivos do alto crescimento da indústria de defensivos químicos, sendo estimada uma receita de US\$ 52 bilhões em 2015 e seu crescimento até 2020 de 4 % por ano. No Brasil, as vendas desse segmento industrial representaram US\$ 9,6 bilhões em 2016 (ABIFINA, 2017)

Além disso, nos últimos 70 anos, os defensivos agrícolas tiveram uma grande contribuição para a produção de alimentos, tendo em vista o manejo de pragas, por exemplo, plantas que competem com a cultura alvo por nutrientes, insetos que se nutrem do vegetal principal e fungos que causam doenças para a lavoura (POPP, 2012). Segundo dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada referente à safra de 2016/2017, o não controle da lagarta-do-cartucho, *Spodoptera frugiperda*, poderia reduzir em 40 % a produção nacional do milho, aumentando os preços do milho em 13,6 %.

Desde 1960, com o desenvolvimento de novas moléculas, foi possível a redução em 50 % da toxicidade dos produtos agroquímicos e a taxa por aplicação em hectare diminuiu em 95 %. Tal desenvolvimento em princípios ativos mais seletivos é de suma importância para a saúde do ser humano e preservação do meio ambiente (SINGH, 2019).

3.2 Tipos de formulações de defensivos agrícolas

Os defensivos químicos, que podem ser utilizados no controle de pragas de insetos (inseticida), ervas daninhas (herbicidas) e fungos (fungicidas), são desenvolvidos em diferentes fórmulas de veiculação do ingrediente ativo. As formulações mais comuns de agrotóxicos devem ser diluídas em água (SINGH, 2019).

Os principais tipos de formulações de defensivos químicos à base de água são classificados em:

- a) Suspensão concentrada (SC): suspensão estável do ingrediente ativo em água, a qual deve ser diluída em água antes da aplicação (FIGURA 1);

FIGURA 1 – Formulação Suspensão – Concentrada (SC).



FONTE: Croda (2020).

- b) Suspoemulsão (SE): dispersão heterogênea e estável do ingrediente ativo na forma de partículas sólidas não miscível em água em uma fase aquosa contínua (FIGURA 2);

FIGURA 2– Formulação Suspoemulsão (SE).



FONTE: Croda (2020).

- c) Solução concentrada (SL): solução transparente do ingrediente ativo em água, após diluição em água;

- d) Suspensão concentrada para tratamento de sementes (FS): suspensão estável para ser utilizada diretamente ou após diluição na aplicação em sementes;
- e) Iscas (RB): Formulação pronta para uso designada para atrair e serem consumidas por pragas.

A formulação SC tem se destacado no mercado devido aos benefícios, como ausência de pó, ausência de inflamáveis, facilidade na manipulação e eficácia no uso pela incorporação de adjuvantes e pequeno tamanho de partícula do ingrediente ativo (CRODA, 2020).

3.3 Contaminação microbiológica na indústria de defensivos agrícolas

Microorganismos, como fungo e bactérias, podem contaminar produtos agroquímicos à base de água, causando degradação de ingredientes ativos e outros componentes, sedimentação, alteração no pH e viscosidade, formação de gases com odor desagradável e colapso de embalagens (FIGURA 3). Tal crescimento de contaminantes impactam negativamente a estabilidade durante o armazenamento e a aplicação do produto, como também a satisfação dos clientes (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018).

FIGURA 3 – Precipitação de produtos e estufamento de bombonas devido à contaminação microbiológica.

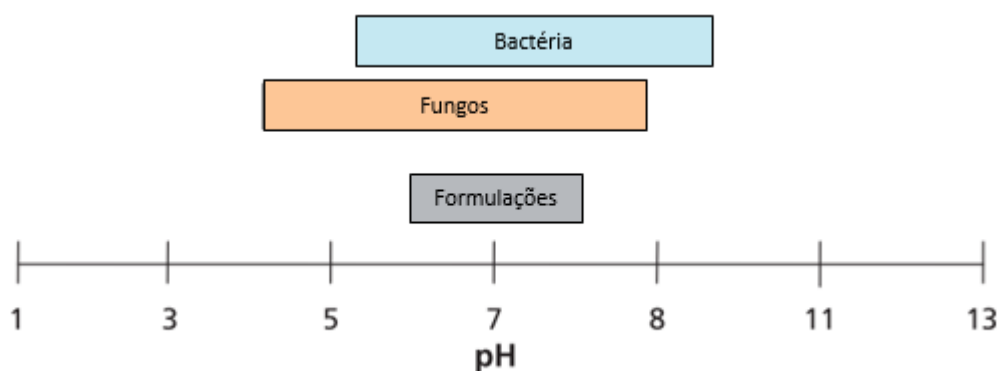


FONTE: Croplife International (2018).

3.3.1 Fontes de contaminação microbiológica na indústria de defensivos agrícolas

Os parâmetros de operação da manufatura de agroquímicos apresentam uma condição favorável de crescimento de microrganismos à temperatura de manufatura entre 10° e 40 °C e pH próximo ao neutro. Para a maioria dos defensivos agrícolas tem-se esta faixa de especificação de pH próxima ao intervalo de pH ótimo para o desenvolvimento de fungos e bactérias (FIGURA 4). Em geral, sabe-se que os fungos crescem em pH mais ácido, enquanto que as bactérias em pH entre 6 e 9, sendo mais sensíveis às mudanças nas condições externas de concentração dos íons H^+ e OH^- (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018).

FIGURA 4: Intervalo de pH para crescimento de bactérias e fungos e produção de formulações de agroquímicos.



Fonte: Croplife International (2018)

Outro fator importante é que bactérias e fungos necessitam de nutrientes para seu metabolismo. Fontes de carbono e nitrogênio são necessários para seu crescimento em grande quantidade, enquanto fósforo e enxofre são necessários em quantidades menores (PELCZAR, 1999). Os microrganismos podem ser introduzidos na manufatura pela contaminação de matérias-primas, as quais são fonte de substrato para tais contaminantes, sendo as mais críticas: açúcares, celulose, amido, argilas, pigmentos naturais, surfactantes, poli glicóis, espessantes e antiespumantes (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018).

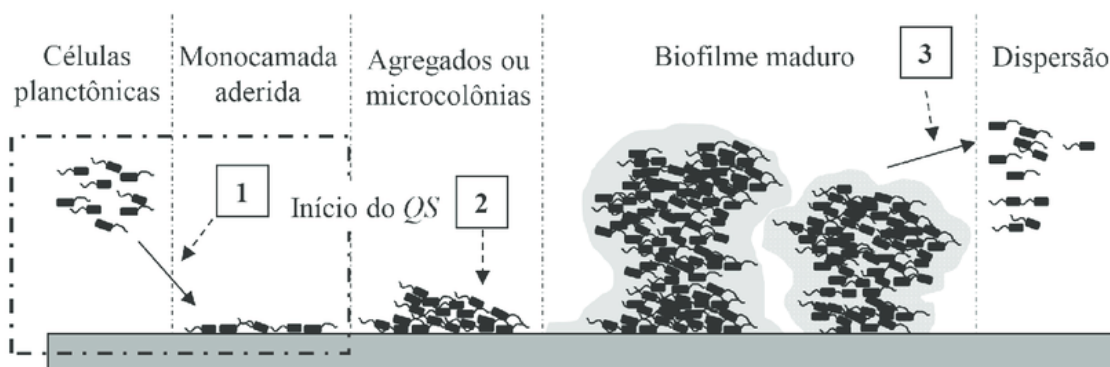
Ressalta-se que a principal fonte de contaminação na indústria de agrotóxicos aquosos é a água de processo, tendo em vista que a maior parte dessas formulações são compostas por água. Idealmente, a água de processo deve estar livre de bactérias e fungos, todavia é um

desafio para a indústria agroquímica garantir que a água utilizada na formulação dos produtos esteja estéril (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018).

Além disso, deve-se atentar para que armazenamento de embalagens e matérias-primas esteja correto, evitando o contato dos produtos com o ar, o qual é fonte de esporos de fungos e bactérias (MONROE, 2007). Outro ponto de contaminação é dado pela limpeza inadequada dos sistemas produtivos ou pelo *design* da planta de processos com pontos mortos, podendo haver a proliferação de biofilme nas tubulações e equipamentos industriais.

O biofilme é definido por um grupo de microrganismos aderidos entre si e uma superfície, formando uma matriz polimérica resistente (MONROE, 2007). Nos estágios iniciais de formação de biofilme, não é possível a detecção visual, enquanto nos estágios mais desenvolvidos é possível a ocorrência de *bio-fouling*, em que há o arraste de aglomerados microbiológicos (FIGURA 5).

FIGURA 5 – Esquema representativo dos estágios para a formação de biofilmes.



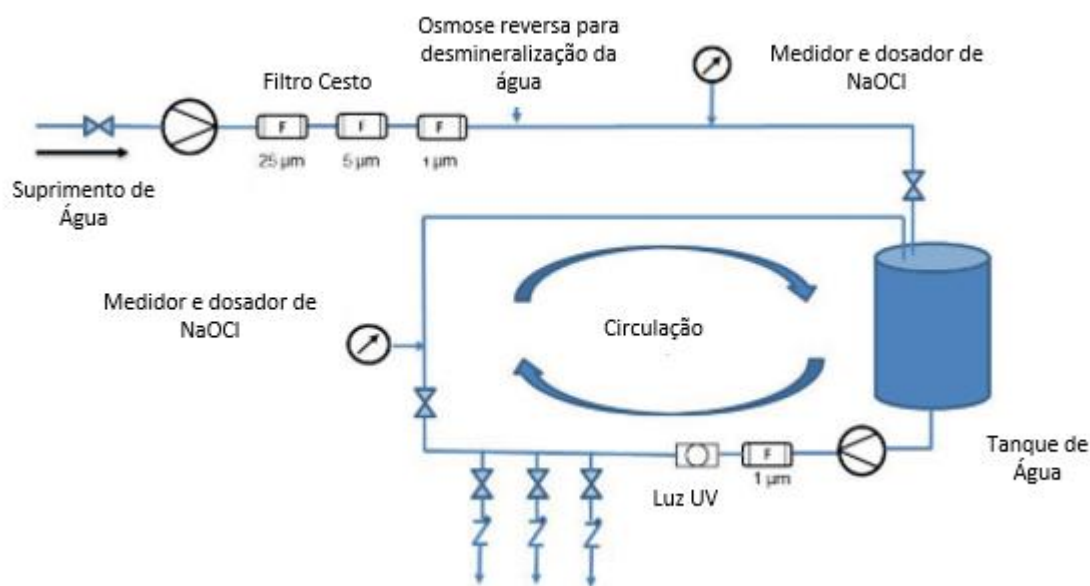
FONTE: Macedo; Abraham (2007).

3.4 Prevenção da contaminação microbiológica na indústria de defensivos agrícolas

Na indústria agroquímica, não há uma legislação vigente quanto ao grau de contaminação microbiológica aceitável ou etapas pré-estabelecidas quanto ao tratamento da água utilizada para processo (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018). Sabendo-se que a água de processo é a matéria-prima que traz maiores problemas microbiológicos ao processo, há necessidade que se proceda etapas para seu tratamento visando a redução de sua carga contaminante. Essa carga contaminante da água do processo pode variar em função da fonte de água empregada como por exemplo água da chuva, água potável, água de resfriamento e

outras. A Cropflife (2018), que é uma associação representante do setor de defensivos agrícolas, recomenda para o tratamento e preparação da água que será utilizada em processo industrial (FIGURA 6) as seguintes etapas:

FIGURA 6 – Fluxograma modelo para tratamento da água de processo para o setor de defensivos agrícolas.

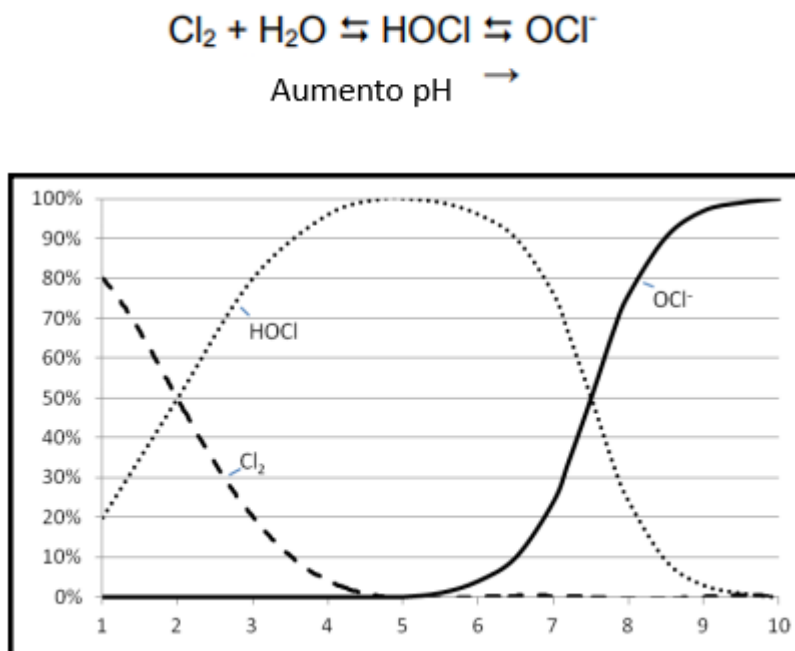


FONTE: Cropflife International (2018).

A Figura 6 mostra que para estas etapas, inicialmente a água de abastecimento passa pelo pré-tratamento em três estágios de filtração a 25 µm, 5 µm e 1 µm, com o intuito de reter também partículas com maior tamanho, como algas e fungos filamentosos. Em seguida, realiza-se a medição *online* do cloro livre na água e sua dosagem em um sistema fechado contínuo.

A cloração da água de processo com hipoclorito de sódio (NaClO) é de suma importância para oxidação de patógenos e redução da carga microbiana, sendo recomendado que o cloro livre (HClO) esteja na faixa entre 1 a 5 ppm (HERSCHY, 2012). Neste caso, o pH da água potável deve estar entre 5 a 7 para a efetividade do tratamento (FIGURA 7), para que o ácido hipocloroso (HClO) esteja em maior proporção, tendo em vista que é mais oxidante que o íon hipoclorito (OCl^-) (OXYCHEM - OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION, 2014)

FIGURA 7 – Efeito do pH no equilíbrio entre ácido hipocloroso e íon hipoclorito



FONTE: Oxychem (2014)

Na sequência, tem-se o tratamento por irradiação por lâmpadas ultravioletas, visando a redução significativa da contagem microbiana e desativação de 4 Log na carga de vírus e patógenos. Esta exposição a intensidade da radiação UV é recomendada entre 0,65 e 230 mJ/cm², para que as ligações entre timinas do material genético dos microrganismos sejam destruídas (AQUAFINE, 2020). Como referência para a água tratada por estas etapas um intervalo de tolerância de contaminação microbiológica entre 1 e 10 UFC/100 mL.

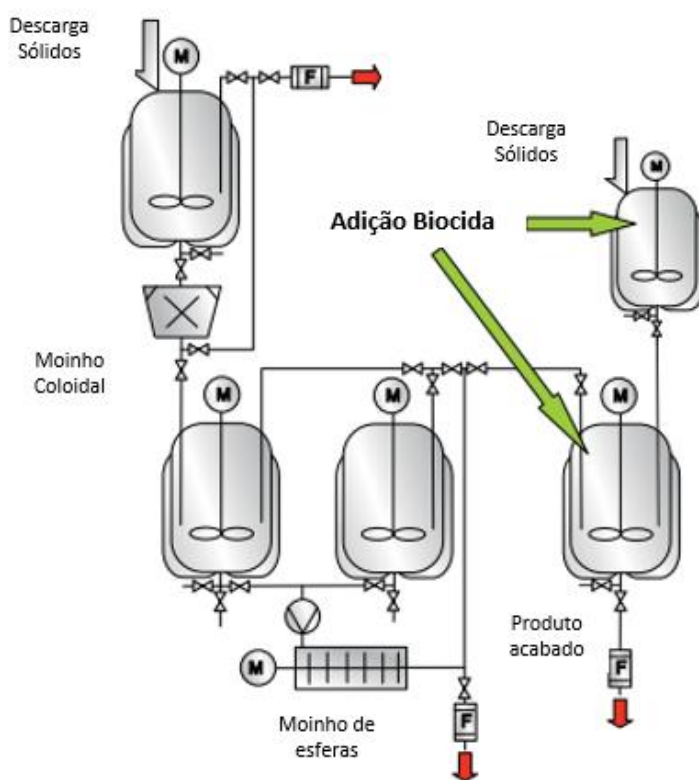
Para a manutenção de níveis adequados da higiene industrial, são necessários procedimentos periódicos de descontaminação, sendo estes (CROPLIFE INTERNATIONAL, 2018) :

- a) Descontaminação mecânica: consiste na limpeza com solução aquosa à alta pressão, sendo usada principalmente na limpeza de locais em que pode haver depósito de produto, como reatores e agitadores. Também são utilizados sistemas de limpeza tipo “pig” para a descontaminação mecânica de tubulações, por meio de esponjas em sistema pressurizado com nitrogênio. Tal método é altamente eficaz para a prevenção da formação de biofilmes;

- b) Descontaminação química: consiste no uso de desinfetantes industriais para a diminuição da carga microbiana, por exemplo, ácido peracético, peróxido de hidrogênio, compostos quaternários de amônia e soluções de glutaraldeído;
- c) Descontaminação térmica: consiste no uso de vapor ou água acima de 80°C em todo sistema por um período de tempo determinado. Não são gerados resíduos, mas há um elevado custo energético.

Além disso, a indústria de defensivos químicos faz o uso de biocidas nas suas formulações, a fim de prevenir a proliferação microbiana nos produtos acabados, sendo adicionados ao processo nas etapas críticas de contaminação, por exemplo durante a preparação de géis à base de espessantes e no armazenamento da formulação no tanque pulmão (FIGURA 8). Os biocidas à base de benzo-isotiazolinona (BIT) são muito empregados nas formulações tipo suspensão concentrada (SC) para a duração à longo prazo, tendo como mecanismo a inativação de enzimas necessárias para o crescimento de microrganismos (SINGER *et al.*, 2010).

FIGURA 8 – Diagrama de dosagem de biocidas durante a produção de formulação suspensão concentrada (SC)



3.5 Garantia da qualidade microbiológica na indústria de defensivos agrícolas

Para o monitoramento da qualidade dos produtos e processos, são necessários métodos de testagem microbiológica. O método padrão de contagem em placa de petri é utilizado para enumerar a presença de bactérias em uma amostra de produto acabado, previamente diluída, em que é inoculada diretamente em meio específico de crescimento e incubada durante 72 horas à 30 °C (FARMACOPEIA EUROPEIA, 2005). Tem-se como especificação de produto acabado, bem como certas matérias-primas críticas, o máximo de 1.000 UFC/g.

Para os produtos acabados com contaminação acima da especificação, é realizada a identificação do microrganismo, por meio, primeiramente, da testagem de gram e, em seguida, é utilizado um kit de identificação bioquímica pelo crescimento em substratos específicos. Esta etapa é necessária para identificação de patógenos e para auxiliar na investigação de fontes de contaminação, pois determinadas espécies são encontradas em habitats específicos, como *Pseudomonas aeruginosa* que são encontradas em solo e águas, e *Staphylococcus aureus* que são encontradas principalmente em humanos (CERRA *et al.*, 2013).

Para o monitoramento da água, o método de filtração por membrana em placa de petri é empregado para as análises microbiológicas de água de processo e resíduos de lavagem industrial, para monitoramento da limpeza das instalações. Tal metodologia consiste na filtração em membrana estéril da amostra, pela sucção de bomba em volume definido. Em seguida a membrana é removida e colocada para incubação em placa de petri durante 72 horas à 30 °C (FARMACOPEIA EUROPEIA, 2005).

Também é necessário o controle dos parâmetros físico-químicos de pH e cloro, para garantir o tratamento adequado da água. Tais análises podem ser realizadas por laboratório, utilizando a metodologia fotométrica com reagente N,N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) para determinação do cloro livre e determinação do potencial hidrogeniônico, via pHmetro (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2004)

3.6 Ciclo PDCA

A ferramenta PDCA foi criada na década de 20 pelo americano Walter Shewart, e, apenas na década de 50, foi popularizada pelo professor William Deming. O Ciclo PDCA é uma ferramenta de gestão utilizada para a melhoria de processos em quatro macro etapas (FIGURA 9) (PASCAL, 2008):

- 1) Planejar (*Plan*): etapa necessária para definir o problema, definir objetivos, planejar ações e identificar recursos necessários
- 2) Fazer (*Do*): etapa necessária para executar o plano e investigar as causas raízes do problema em campo, aplicando ferramentas como os 5 porquês.
- 3) Verificar (*Check*): etapa necessária para identificar e avaliar as possíveis contramedidas, testando sua eficácia.
- 4) Agir (*Act*): etapa necessária para acompanhar as ações estabelecidas, medir os resultados e padronizar

Exemplos da aplicação de tal metodologia em grandes indústrias, como a Ambev e Suzano, ressaltam a importância das etapas de fazer e checar os planos de ação pela alta liderança. A fim de verificar o alcance da meta e execução das ações, em que, para cada fato, deve-se apresentar uma causa e uma ação para sua solução, por meio de um método gerencial (FALCONI, 2009).

FIGURA 9 – Etapas do Ciclo PDCA



FONTE: Carlos Junior (2017)

4 METODOLOGIA

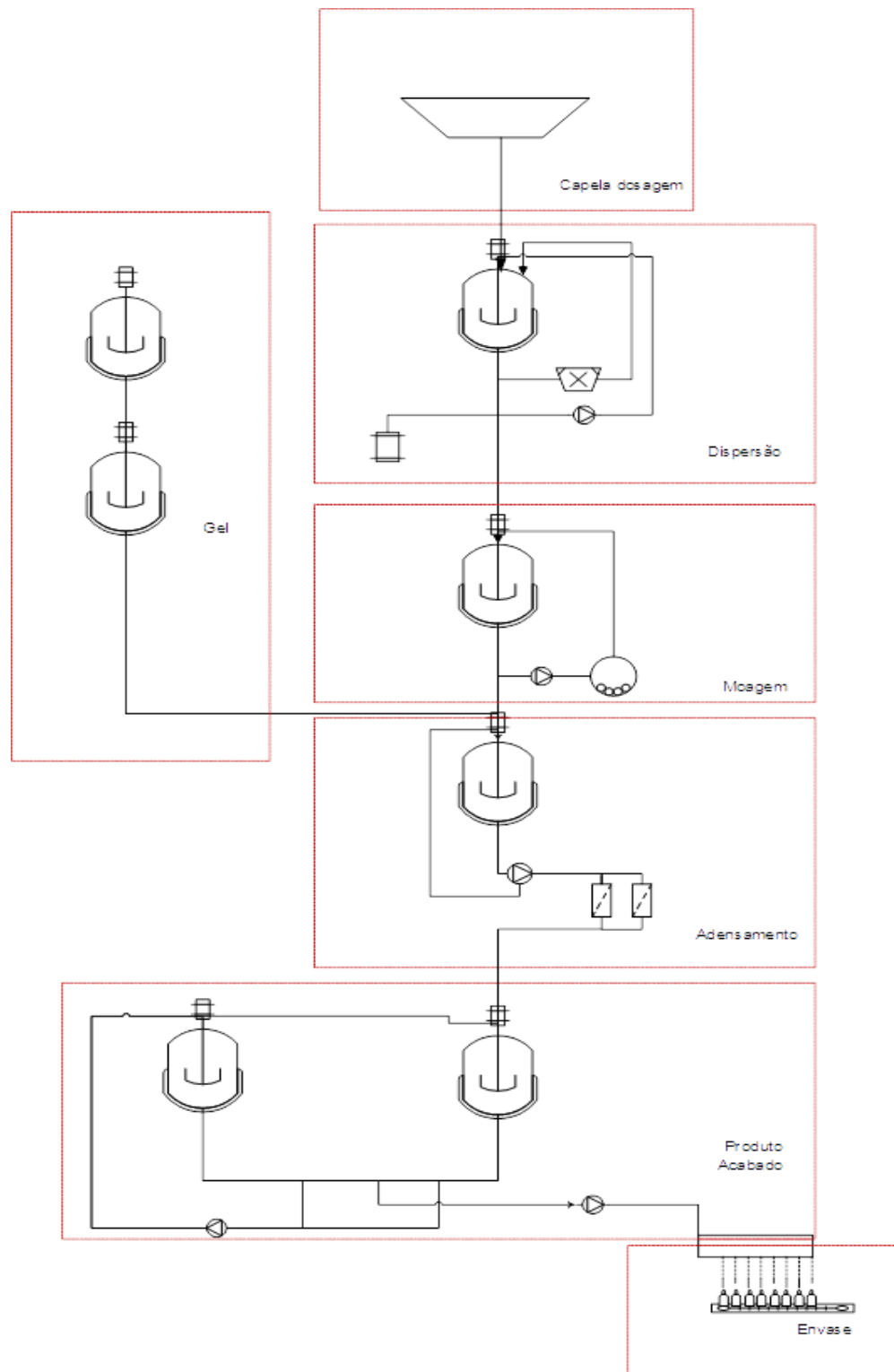
Foi empregada uma pesquisa de natureza aplicada, com objetivos exploratórios, descritivos e explicativos, com abordagem quali-quantitativa com uso de procedimento experimental. A pesquisa experimental é empregada com a experimentação científica a fim de monitorar um determinado fenômeno, analisando as variáveis envolvidas e construindo possíveis hipóteses (CASARIN, 2012). Assim, o presente trabalho foi realizado em uma planta industrial de formulação de agroquímicos na região do Vale do Paraíba, que forneceu recursos para sua elaboração e suporte para coleta de dados e implementação das melhorias no processo.

4.1 Produção de agroquímicos do tipo suspensão concentrada

A formulação de agroquímicos do tipo suspensão concentrada (SC) foi realizada em lotes, ou seja, produção em bateladas de produção por volume definido. Sendo dividida em 7 macro etapas (FIGURA 10), as quais foram de importância para conhecimento de pontos críticos de contaminação microbiológica no processo:

- 1) Dosagem dos ativos – etapa em que foram dosados matérias-primas e ingredientes ativos do produto em capela para o tanque seguinte, via gravidade;
- 2) Dispersão – etapa em que as matérias-primas foram misturadas, o ativo foi homogeneizado em água com adição emulsificante, antiespumante, surfactante via recirculação em moinho coloidal, a fim de remover grumos e estabilizar a mistura;
- 3) Moagem em moinho de esferas – etapa em que a mistura passa pelo processo de cominuição em moinho de esferas, a fim de seja obtido o tamanho de partícula esperado do ativo;
- 4) Preparação do gel – etapa de preparação de agente espessante em pó com adição de biocida e água;
- 5) Adensamento do produto – etapa em que foi adicionado o gel à polpa moída, adição de água e adição de antiespumante. Estando todos os parâmetros de processo conforme, foi feita a transferência para o tanque pulmão via bomba, passando por filtro cesto, a fim de reter possíveis grumos;
- 6) Tanque pulmão – etapa em que foi armazenado o produto acabado em tanques com agitação;
- 7) Envase – o produto acabado é envasado em apresentações de 1L.

FIGURA 10 – Processo de produção de defensivo químico suspensão concentrada (SC).



FONTE: Própria autoria.

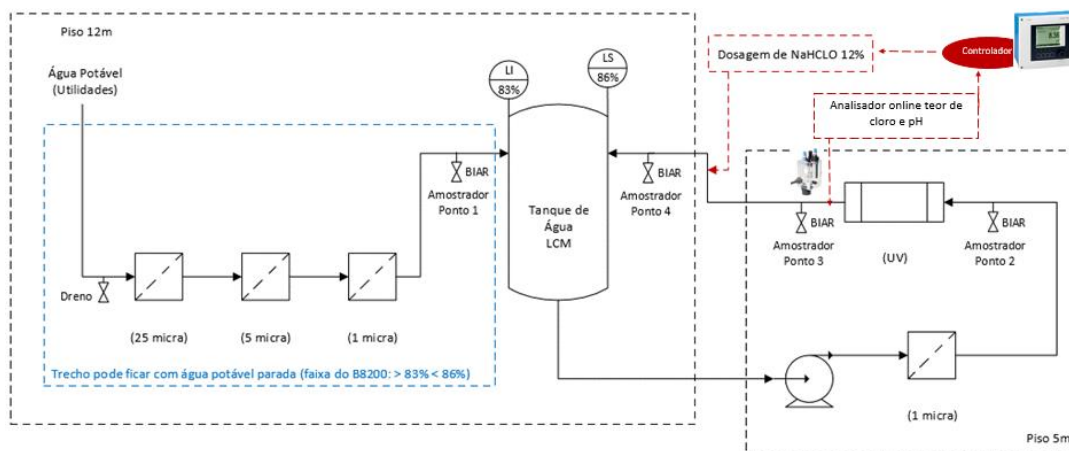
4.2 Controles de prevenção da contaminação microbiológica

Na presente pesquisa, foram descritos os controles internos utilizados na indústria agroquímica, para a prevenção da contaminação microbiológica, desde o tratamento de água de processo até as análises realizadas no produto acabado.

4.2.1 Controle tratamento água de processo

Tendo em vista que a água foi considerada a maior fonte de contaminação microbiológica na indústria de defensivos químicos, foram necessários controles para garantir o eficaz tratamento da água de processo, obtendo-se a água Livre de Contaminação Microbiológica (LCM). O principal tratamento usado para destruição de microrganismos foi a dosagem do hipoclorito de sódio via bomba pneumática, por meio de um controlador do tipo *feedback*, a partir dos resultados *online* de cloro livre em ppm (FIGURA 11). Assim, foram medidos os valores de pH e concentração de cloro livre *online* por meio dos sensores Memosens CPS31D e Chloromax CCS142D, respectivamente, do fabricante Endress+Hauser. Definiu-se valor do limite inferior de 2,5 ppm e limite superior de 3,5 ppm para acionamento da dosagem de cloro, tendo em vista o tempo de resposta necessário para equilíbrio do teor de cloro ativo, após sua dosagem. Os valores de pH entre 7,0 a 7,2 foram considerados ótimos. O pH não foi corrigido *online*. Para garantir eficiência no sistema de tratamento por luz ultravioleta, o qual é responsável também pela eliminação de patógenos da água, mensurou-se a porcentagem de absorção da luz UV. Quando a absorção da luz UV encontrava-se abaixo de 10 % acionava-se um alarma sonoro, que estava indicando algum desvio decorrente provavelmente à queima da lâmpada ou sujidade no tubo de quartzo da lâmpada. Estas variáveis foram monitoradas pelos operadores de processo e, em caso de desvios, foram relatadas no relatório do turno e informadas aos times de supervisão e manutenção para devidas tratativas.

FIGURA 11: Sistema de tratamento de água de processo Livre de Contaminação Microbiológica (LCM).



FONTE: Própria autoria.

Além do monitoramento *online* da água Livre de Contaminação Microbiológica (LCM), também foram realizadas análises semanais pela equipe do laboratório de microbiologia e meio ambiente, localizados no *site* produtivo da indústria. Foram coletadas amostras da água de processo da planta industrial pelos analistas de laboratório de processos, geralmente na parte da manhã, duas vezes por semana, nos seguintes pontos: após filtros (ponto de amostragem 1), após dosagem de HClO (ponto de amostragem 4), antes da luz UV (ponto de amostragem 2) e depois da luz UV (ponto de amostragem 3).

O laboratório de microbiologia foi responsável por analisar semanalmente às terças-feiras a UFC/100ml da água de processo, sendo o resultado divulgado às sextas-feiras, após 72 horas de incubação à 30 °C em meio TSA. Enquanto, a equipe do laboratório de meio ambiente foi responsável por analisar o pH via pHmetro e o teor de cloro livre pelo método DPD nas terças-feiras e sextas-feiras. Estes resultados foram lançados no sistema e divulgados pelo time de garantia de qualidade semanalmente, para as equipes operacionais, manutenção e lideranças.

4.2.2 Controle análises microbiológicas de defensivos agrícolas

Para o monitoramento da qualidade dos defensivos agrícolas, a cada início de lote à base de água coletou-se três amostras de 20 mL cada uma durante o seu envase. Estas amostras de embalagens de defensivos envasados foram colocadas em frascos estéreis e armazenadas em bandejas dentro dos armários do laboratório. O responsável por esta coleta

de amostras foram os técnicos do laboratório de controle de qualidade de processos. O tempo entre a coleta da amostra e início da análise pelo laboratório de microbiologia, localizado dentro do *site* industrial, variou entre 2 a 3 dias com a permanência das amostras nas bandejas dentro dos armários do laboratório. As amostras foram analisadas pelo método padrão de contagem total de bactérias aeróbicas em placa de Petri utilizando diluições de 1:100 e 1:1000. Uma alíquota destas diluições foi inoculada em meio específico de crescimento e incubadas durante 72 horas à 30 °C, conforme procedimento interno do laboratório da indústria. A seguir realizou-se contagem do número de colônias e o resultado foi multiplicado pelo fator de diluição empregado. Para futuras consultas, via sistema de gestão de dados da empresa, os resultados de cada lote foram lançados como a média do número de colônias em cada placa de Petri por grama de amostra. Um lote era considerado contaminado se duas ou mais amostras apresentassem contaminação com resultado maior que 1.000 UFC/g. Em caso de confirmação da contaminação, o laboratório de microbiologia comunicava este resultado ao time de garantia de qualidade para as devidas tratativas.

Quando detectada alguma contaminação microbiológica maior que 1.000 UFC/g em alguma amostra, realizou-se a identificação do microrganismo pela coloração de Gram e identificação bioquímica da colônia bacteriana por meio do *kit* comercial *BD BBL Crystal*, que baseia-se em testes de fermentação, oxidação, degradação e hidrólise, bem como substratos ligados a cromogêneos que indicam as enzimas utilizadas por microrganismos específicos. As placas do *kit* comercial foram incubadas à 36 °C por 18 a 24 horas, sendo analisado o perfil que reagiu em cada poço da placa em comparação à um banco de dados do próprio *kit* comercial. A partir dos resultados, o laboratório confecciona um relatório com a identificação do microrganismo e envia por e-mail para o time de garantia de qualidade, a qual irá avaliar a liberação do lote contaminado.

Além disso, mensalmente é enviado um reporte para os *stakeholders* do processo, contendo as informações sobre lotes, nome dos produtos, tipo de formulação e o respectivo resultado da análise de contagem de colônias dos defensivos químicos à base água que são monitorados para microbiologia. Também são calculados os volumes de produtos conformes e total produzido, sendo divulgado o KPI de microbiologia da seguinte forma, cuja meta é $\geq 99\%$.

$$KPI\ MC = \frac{\text{Volume total de lotes conformes}}{\text{Volume total de lotes produzidos}}$$

4.3 Metodologia de análise e avaliação de melhorias do processo para serem implementados na indústria de agroquímicos, por meio da ferramenta PDCA

4.3.1 Fase 1 do ciclo PDCA: Identificação do problema

A análise das causas e solução de problemas pelo ciclo PDCA em conjunto com as ferramentas da qualidade, foi utilizada na identificação inicial do problema, a partir de informações coletadas, via sistema de dados, dos lotes contaminados com microrganismos (>1.000 UFC/g) de defensivos tipo suspensão concentrada em uma indústria de defensivos agrícolas localizada no Vale do Paraíba - SP, por meio do levantamento das análises microbiológicas realizadas pelo laboratório de microbiologia da fábrica, para os produtos acabados produzidos, seguindo normas internas da indústria e procedimentos contidos na farmacopeia europeia. Além disso, para embasar as possíveis hipóteses de causas de contaminação levantada por meio de reuniões com o time da engenharia e operacional, foi realizada uma breve revisão da literatura, em bases *online* de dados e em sistemas de órgãos federais.

4.3.1.1 *Brainstorming*

Foi utilizada a técnica *Brainstorming* para estimular a criatividade na discussão em equipes, com a contribuição espontânea de ideias sem julgamentos. Na primeira fase foram geradas ideias mais abrangentes e aleatórias, já na segunda fase foi realizado um esclarecimento a mais sobre o tema envolvido, e na terceira foi realizada uma priorização das ideias levantadas (SELEME; STADLER, 2010). Dessa forma, realizou-se o levantamento de ideias das causas de desvios do processo em reuniões de forma remota, sendo envolvidos os times de engenharia de manutenção, processos e qualidade, bem como o time operacional, com a presença dos operadores especialistas e supervisores.

4.3.1.2 Gráfico de dispersão

O gráfico ou diagrama de dispersão foi empregado para representação dos dados de duas variáveis graficamente, sendo exibidos os dados nos eixos X e Y (TAGUE, 2004). Tal ferramenta foi importante para análise inicial de dados de pH, cloro livre (ppm) e contaminação microbiológica da água de processo (UFC/100mL) e produto acabado (UFC/g), compreendendo a relação entre cada variáveis e seu comportamento com o tempo.

4.3.1.3 Diagrama de causa e efeito

O diagrama de causa e efeito, Ishikawa ou espinha de peixe, foi utilizado para identificar as possíveis causas de um problema, pela estratificação das causas raízes em material, método, mão de obra, medida, meio ambiente e máquina. Tal ferramenta de gestão da qualidade auxiliou na visualização das causas principais e secundárias, para a identificação de soluções e geração de melhorias (MARIANI, 2005).

4.3.1.4 Diagrama de Pareto

O gráfico de Pareto foi utilizado a fim de organizar as informações, de modo a tornar evidente e visual a priorização de problemas, sendo uma técnica que classificou os itens com base nos tipos de problemas, por ordem de importância em relação sua gravidade, tendência e urgência da avaliação em estudo, por exemplo. Foi considerado que 80 % dos problemas se concentraram em 20 % das causas, por meio da curva de porcentagens acumuladas (SLACK, 2009).

4.3.1.5 Os Cinco Porquês

A ferramenta dos Cinco Porquês foi de suma importância para identificação da real causa raiz do problema apresentado, onde foram questionados cinco vezes o motivo do seu acontecimento. A partir da identificação da causa raiz, foram elaborados planos de ação para sua resolução, também foram aplicadas contra medidas para causas contribuintes na problemática investigada (GLASSER, 1994).

4.3.2 Fase 2 do ciclo PDCA: Execução das ações

Dessa forma, após o entendimento das causas dos desvios de qualidade, foram implementados planos de ação, para minimizar novos eventos de contaminação microbiológica, para serem executados pelas áreas de manutenção e formulações, sendo detalhadas as ações, responsáveis e prazos. Para isso a ferramenta da qualidade 5H2H auxiliou na atribuição de um plano com ações para resolução da causa raiz já identificada anteriormente, o acrônimo 5W2H derivou das seis perguntas do inglês: *What?*, *Who?*, *When?*, *Where?*, *Why?*, *How?*, *How much?* (O que será feito?, Quem fará?, Qual o prazo?,

Onde será feito? Por que será feito? como será feito? E Quanto custa?). Assim, foram descritas de modo detalhado as ações, prazos, responsáveis e procedimentos para realização de cada plano de ação (SANTOS; GONÇALVES, 2016).

4.3.3 Fase 3 do ciclo PDCA: Verificação

Para a etapa de verificação dos resultados após a implementação das melhorias, as ações foram monitoradas para garantir a eficácia das medidas apresentadas, sendo acompanhado o índice de contaminação do produto acabado e parâmetros microbiológicos e físico-químicos da água de processo, por meio de novos gráficos de dispersão para as variáveis de teor de cloro livre, pH e contaminação microbiana para a água de processo, a fim de se comparar os ganhos obtidos e próximos passos.

4.3.4 Fase 4 do ciclo PDCA: Validação

Por fim, para garantir a padronização nos novos processos validados, foram criados procedimentos operacionais, identificações em campo e realizado o mapeamento por meio de fluxograma funcionais, pela ferramenta Visio da Microsoft, para definição de responsáveis por cada ação dentro do fluxo implementado.

Utilizou-se a ferramenta de fluxograma funcional ou *swinlane*, por meio da criação um tipo de fluxo que determinou com clareza os responsáveis de cada etapa processo, por meio de “raias” verticais ou horizontais (ROZMAN, 2008). Assim, foi aplicada tal ferramenta para o mapeamento dos novos processos implementados, sendo definidos as responsabilidades das áreas de Formulações, Laboratórios de Controle de Qualidade e a Engenharia de Garantia de Qualidade e Manutenção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aplicação da metodologia PDCA: análise e avaliação de melhorias no processo para implementação na indústria de agroquímicos

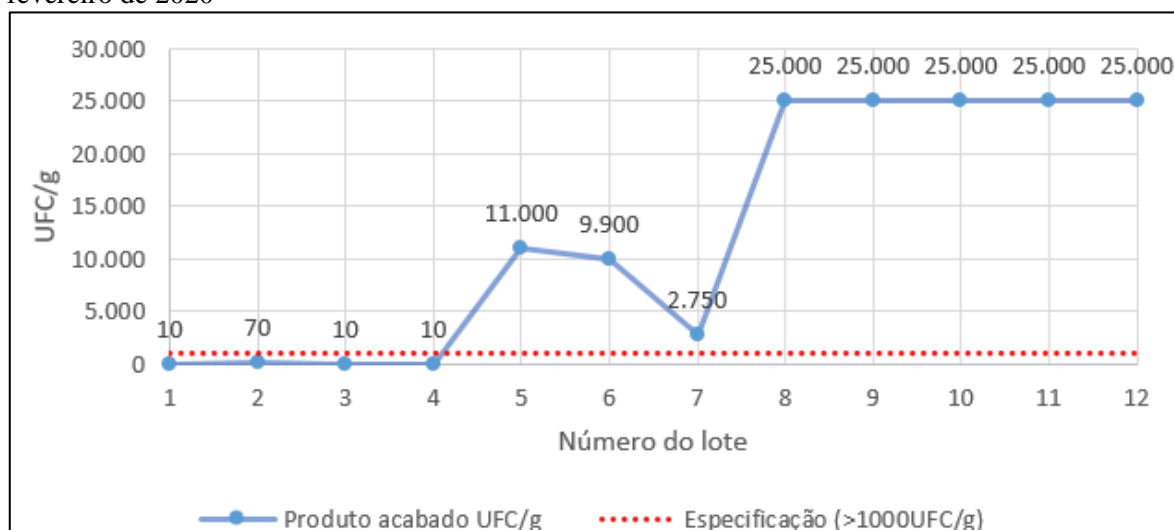
A seguir tem-se os resultados de um estudo referente a um inseticida Y do tipo suspensão concentrada em uma indústria de agroquímica no Vale do Paraíba – SP, visando a redução da contaminação microbiológica (menor que 1.000 UFC/g) para garantir a qualidade de tal defensivo agrícola.

5.1.1 Identificação e observação do problema

Foi observado no reporte de microbiologia dos produtos acabados referente a fevereiro de 2020 contaminação maior que 1.000 UFC/g em oito lotes do inseticida Y, perfazendo um total de 209.150 L de tal defensivo fora de especificação. Tal resultado impactou negativamente para que o KPI MC das unidades produtivas estivesse abaixo da meta (< 99 %) com 88,8 % do volume de produto acabado dentro da especificação “contaminação microbiológica”.

Na Figura 12, tem-se os valores em UFC/g do inseticida Y produzido em janeiro e fevereiro de 2020 com seus respectivos números de lotes. Os lotes de número 1 a 3 foram produzidos em janeiro 2020 e os lotes, a partir do número 4, produzidos entre os dias 9 e 17 de fevereiro de 2020. Na Figura 12, observa-se que o parâmetro de contaminação microbiológica para todos os lotes a partir do lote 5 estão acima do limite de 1.000 UFC/g. O nível mais elevado nível de contaminação (25.000 UFC/g) foi constatado a partir do lote 8 (FIGURA 12). Estes dados mostraram que somente 32,5 % dos lotes produzidos de defensivos agrícolas estavam dentro da especificação microbiológica permitida apresentando um alto risco de ocorrer uma reclamação por partes dos clientes.

FIGURA 12: Índice da contaminação microbiológica no inseticida Y nos meses de janeiro e fevereiro de 2020



FONTE: Própria autoria.

Para os lotes que apresentaram contaminação maior que 1.000 UFC/g, o laboratório de microbiologia realizou a identificação das bactérias contaminantes (QUADRO 1) por meio do *kit* comercial *BD BBL Crystal* para auxiliar na investigação da fonte de contaminação e monitorar a presença de algum patógeno. O Quadro 1 apresenta os resultados da identificação bacteriana nos lotes do defensivo químico Y.

QUADRO 1: Resultados da identificação bacteriana nos lotes do defensivo químico Y

Número do lote	Bactéria	Testagem Gram
5	Não identificada	Bactéria Gram-positiva
6	<i>Corynebacterium species</i>	Bactéria Gram-positiva
7	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bactéria Gram-negativa
8	Não identificada	Bactéria Gram-negativa
9	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bactéria Gram-negativa
10	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bactéria Gram-negativa
11	Não identificada	Bactéria Gram-negativa
12	<i>Kytococcus sedentarius</i>	Bactéria Gram-positiva

FONTE: Própria autoria.

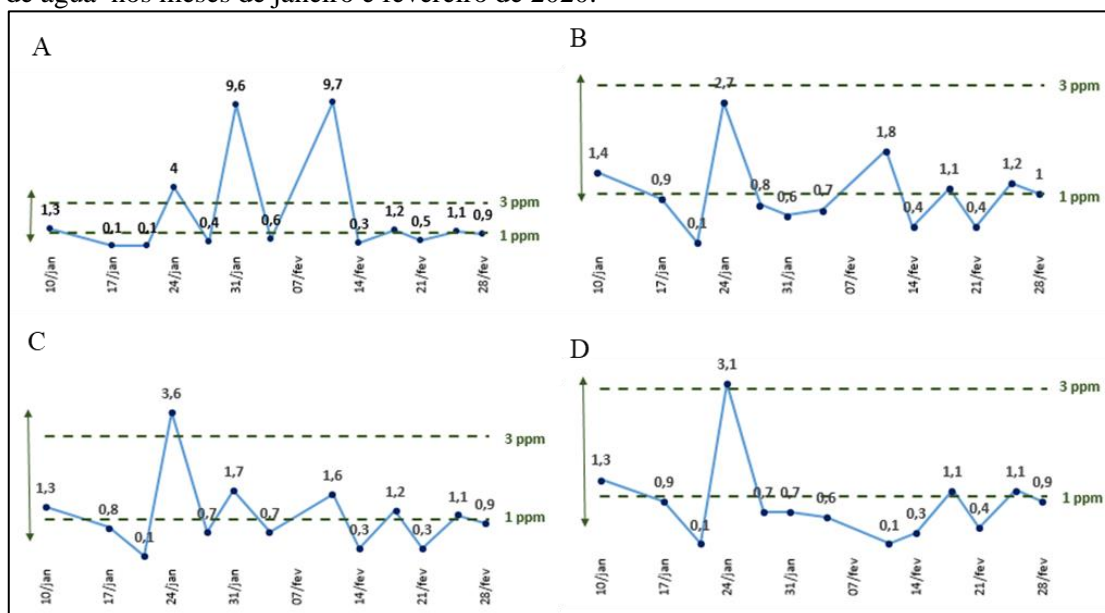
No Quadro 1 observa-se que a maioria dos lotes contaminados foram identificados com bactérias do tipo Gram negativa, sendo a bactéria de gênero *Pseudomonas aeruginosa*

identificada nos lotes 7, 9 e 10. Também se constatou que apenas três lotes foram identificados com contaminação proveniente de bactérias gram-positiva, sendo bactéria do gênero *Corynebacterium species* (lote 6) e a *Kytococcus sedentarius* (lote 12). Nos lotes 5, 8 e 11 não se conseguiu identificar o gênero da bactéria contaminante devido ao perfil de crescimento nos kits enzimáticos de caracterização não estar mapeado no kit comercial.

A bactéria *Pseudomonas aeruginosa* foi classificada como Gram negativa, baciloforme e aeróbica. Esta bactéria pode ser encontrada principalmente em solo e águas, como também em animais e ambientes hospitalares, porém raramente ocasiona doenças a humanos saudáveis (LEDERBERG, 2000). A bactéria *Kytococcus sedentarius*, considerada um patógeno oportunista, classifica-se como Gram positiva, esférica e aeróbica estrita, sendo encontrada em ambientes variados como mar, água de poço e pele humana (SIMS, 2009). A bactéria *Corynebacterium* foi classificada como Gram positiva, baciloforme e aeróbica ou anaeróbica facultativa podendo ser encontrada em variados habitats como água, solo e pele humana e algumas linhagens são consideradas patógenas para humanos. Estes resultados de identificação do microrganismo contaminante do produto acabado Y indicam que a água pode ter sido o veículo destas bactérias devido ao volume de água empregado na formulação do tipo SC.

Em paralelo, avaliou-se alguns parâmetros da água de processo LCM, como teor de cloro livre (FIGURA 13A a FIGURA 13D), contagem de unidades formadoras de colônias (FIGURA 14A a FIGURA 14D, e pH (FIGURA 15A a FIGURA 15D). Estas amostras foram obtidas no período de janeiro e fevereiro de 2020 coletadas em quatro pontos do processo: 1 - entrada da água no sistema, 2 – antes tratamento UV, 3 – depois tratamento UV e 4 – reciclo da água. O período destas análises de contaminação bacteriana foi quinzenalmente, com ressalva para as análises de pH e teor de cloro livre que foram realizadas semanalmente. Os resultados destas análises não foram divulgados para as partes interessadas das áreas de produção e manutenção.

FIGURA 13: Teor de cloro livre em ppm para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água nos meses de janeiro e fevereiro de 2020.

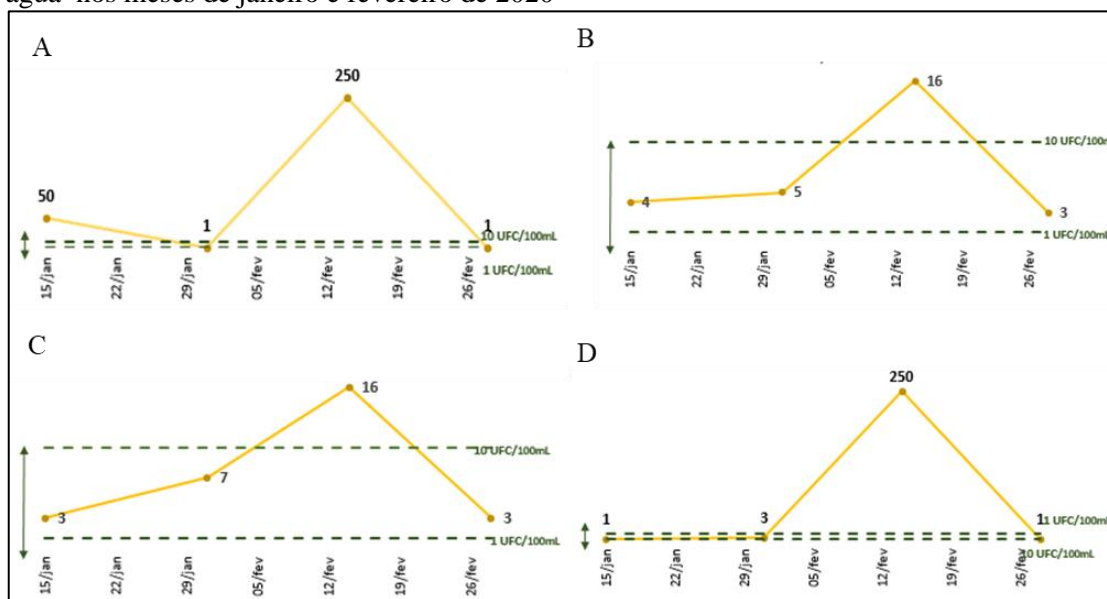


Legenda: A) Teor de Cloro entrada B) Teor de cloro antes UV C) Teor de cloro depois UV D) Teor de cloro reciclo

FONTE: Própria autoria

Na Figura 13A observa-se que entre os dias 14 e 28 de fevereiro, houve uma redução na média de teor de cloro livre para 0,8 ppm na água de entrada (Ponto 1) no sistema de tratamento proveniente das utilidades do *site* industrial, ficando abaixo do limite inferior esperado de 1 ppm. Neste mesmo período de amostragem, observa-se que houve uma redução na média de teor de cloro livre para 0,76 ppm na água no ponto de reciclo (Ponto 4) (FIGURA 14D) após as etapas de tratamento indicando que possivelmente o sistema automático de dosagem de hipoclorito estava apresentando irregularidades.

FIGURA 14: Contagem de colônias para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água nos meses de janeiro e fevereiro de 2020



Legenda: A) Contagem de colônias entrada B) Contagem de colônias antes UV C) Contagem de colônias depois UV D) Contagem de colônias reciclo

FONTE: Própria autoria

Neste mesmo dia de amostragem (14/02/2020) observou-se uma redução de teor de hipoclorito em média de 0,35 ppm para os quatro pontos analisados (FIGURA 13A a FIGURA 13D), concomitantemente a esta observação notou-se que a água de processo apresentou contaminação microbiológica maior que 10 UFC/100mL em todos os quatro pontos analisados (FIGURA 14A A FIGURA 14D). Este fato pode ter sido recorrente da constatação que neste mesmo dia a água de processo que entrou no sistema estava com elevada carga de contaminação (250 UFC/100mL) no ponto 1 (FIGURA 14A), contribuindo para uma redução de 16 UFC/mL nos pontos antes (FIGURA 14B) e depois (FIGURA 14C) do tratamento de UV. Este resultado foi um indicativo de que o tratamento físico pela radiação e cloração não foi eficaz, pois as amostras de reciclo (Ponto 4), apresentaram uma elevada carga contaminante de 250 UFC/100mL (FIGURA 14D). Dessa forma, tal contaminação da água de processo relatada no dia 14/02/2020 coincide com início da alta contaminação do produto acabado Y, confirmando a hipótese que a água de processo possa ter colaborado para sua contaminação, devido ao baixo teor de cloro livre na água.

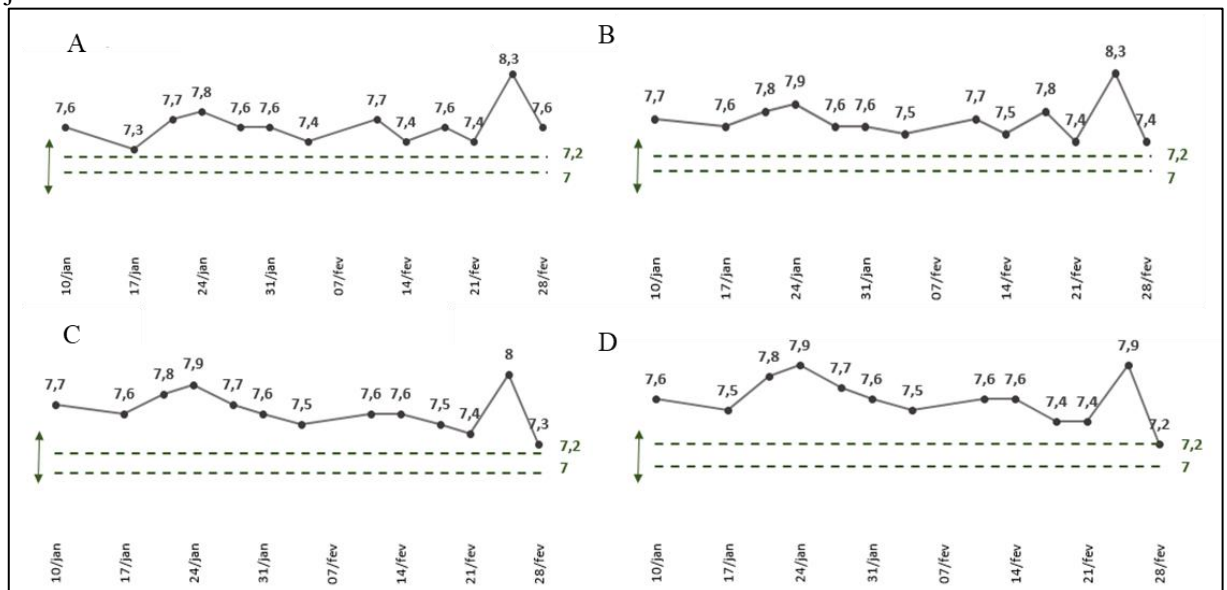
Além disso, outro fator que reforça esta hipótese é que no dia de produção do produto Y (10/01/2020) os lotes produzidos de 1 a 3 apresentaram contaminação microbiológica abaixo da especificada. Neste caso, os parâmetros de teor de cloro livre estavam em média para os quatro pontos em torno de 1,32 ppm, ou seja, acima do limite de 1 ppm, indicando

que nesta carga de cloro livre o sistema foi capaz de reduzir a contaminação microbiológica na entrada do sistema (FIGURA 14A) de 50 UFC/100ml para 4 UFC/100ml (FIGURA 14B), 3 UFC/100ml (FIGURA 14C) e 1 UFC/100ml (FIGURA 14D).

O pH apresentou perfil semelhante nos quatro pontos (FIGURA 15A a FIGURA 15D), ou seja, apresentando valores acima do limite de 7,2. Neste caso, a água potável de entrada no sistema, antes do início do tratamento, apresentou valor de pH médio de 7,61 (FIGURA 15A) e, apresentou valor médio de pH de 7,59 unidades após seu tratamento no ponto de reciclo (FIGURA 15D).

Estas faixas observadas de pH são favoráveis para o crescimento bacteriano e coincide com o valor aceitável para a produção do produto acabado. Todavia, quanto maior o valor do pH, menor a ação do ácido hipocloroso (HCl). Este fato pode ser constatado nas observações referentes ao dia 21/0/2020 em que o pH médio referente aos quatro pontos de amostragem foi de 7,8 unidades e teor de cloro livre médio foi de 0,1 ppm, proporcionando um índice contaminação microbiológica da água de processo menor que 10 UFC/100mL.

FIGURA 15: pH para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água nos meses de janeiro e fevereiro de 2020



Legenda: A) pH entrada B) pH antes UV C) pH depois UV D) pH reciclo

FONTE: Própria autoria

Salienta-se que a não padronização das coletas de amostras de água de processo para as análises de microbiologia duas vezes ao mês e as análises de pH e cloro livre duas vezes na semana, como também a realização de poucas análises para a contagem de unidade formadora de colônia podem ter dificultado uma interpretação mais profunda dos dados.

5.1.2 Análise da causa raiz

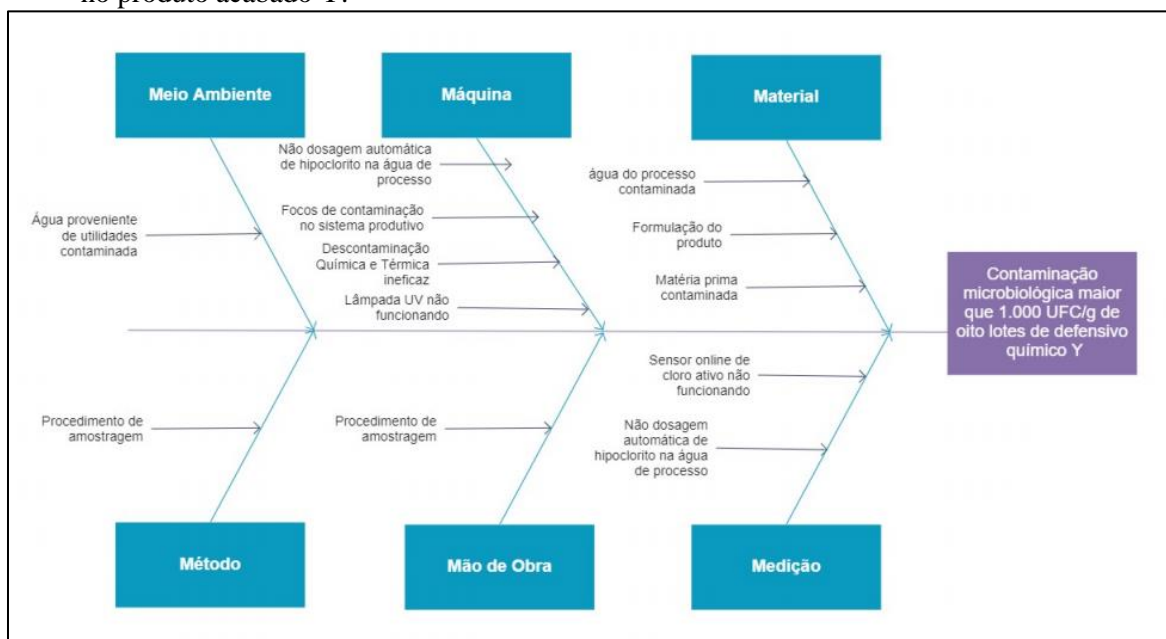
A partir da análise dos dados referente à água de processo e identificação da contaminação do produto acabado Y realizou-se a análise da causa raiz das contaminações dos oito lotes do inseticida, por meio de um *brainstorming* envolvendo as equipes de garantia de qualidade, produção e manutenção. Nesta discussão, foi apontado que no período do final do mês de fevereiro a lâmpada ultravioleta do sistema de tratamento da água de processo encontrava-se queimada e o eletrodo do sensor que realiza as medições *online* do cloro ativo não estava funcionando da maneira correta, ou seja, estava descalibrado, e assim a dosagem automática de hipoclorito de sódio estava inoperante. Todas possíveis causas que poderiam afetar o problema de contaminações microbiológicas foram organizadas em um diagrama de Ishikawa (FIGURA 16).

Desta forma, identificou-se possíveis causas da contaminação do inseticida Y (FIGURA 16) como por exemplo relacionadas à água do processo e água proveniente das utilidades do *site* industrial (antes do tratamento) relacionadas a uma causa do tipo ambiental, tendo em vista que esta contaminação vem da água de captação do rio, e material, sendo a água de processos tratada considerada uma matéria-prima utilizada na produção.

Também foi constatado que outras matérias-primas poderiam contaminar o produto, por exemplo, a goma xantana, que é um polissacarídeo utilizado na formulação do gel, ou até mesmo o ingrediente ativo presente na formulação pode ser facilmente degradado por microrganismos. Apesar de alguns insumos não serem analisados pela indústria, seus parâmetros microbiológicos são enviados pelos fornecedores para a empresa.

As causas referentes às máquinas indicaram que mal funcionamento dos sensores de teor de cloro livre na água, contribuiu para a não dosagem automática de cloro pelo controlador *online*. Também constatou que a luz ultravioleta não estava funcionando de forma correta ou por estar queimada ou por apresentar alguma sujidade no tudo quartzo protetor da lâmpada.

FIGURA 16: Diagrama de Ishikawa para análise da causa raiz das contaminações microbiológicas no produto acabado Y.



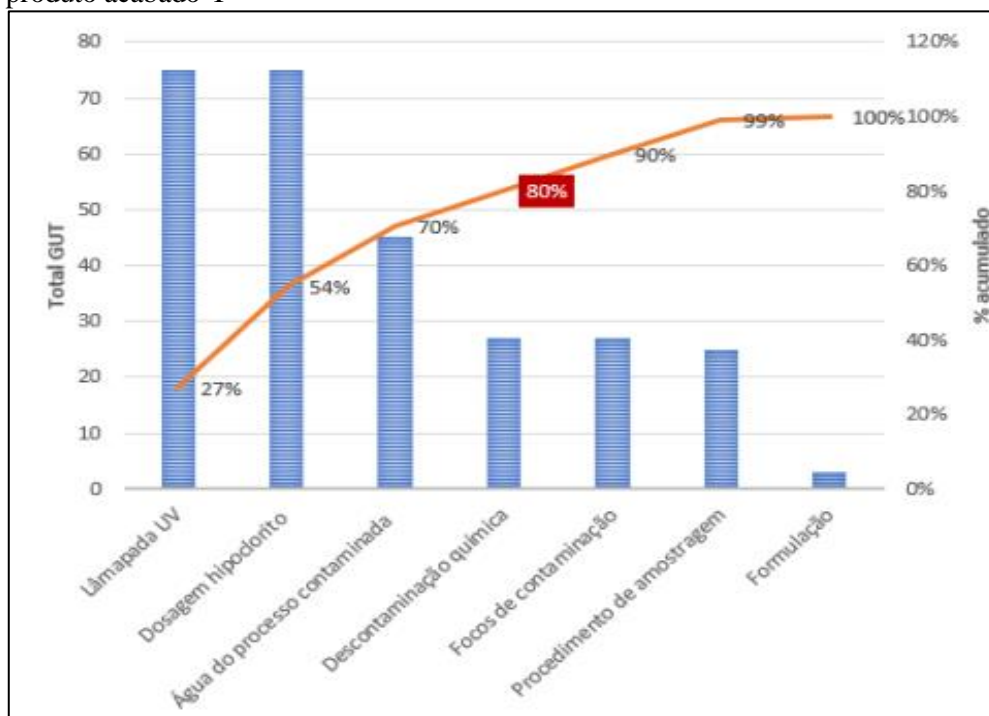
FONTE: Própria autoria.

Além destes postos apresentados de causa raiz do problema de contaminação microbiológica do produto acabado, tem-se a falta da garantia da eficácia da descontaminação química mensal e térmica anual. Fatos estes, detectados por meio da revisão dos procedimentos e análises microbiológicas após a desinfecção com o intuito de compreender se há focos de contaminação no sistema produtivo em algum ponto morto ou equipamento industrial, por exemplo.

Por fim, discutiu-se também sobre o procedimento de amostragem onde pode ocorrer a contaminação microbiológica da amostra devido a inversão da bombona de produto nos frascos estéreis, a utilização de EPIs não adequados, falta de assepsia com etanol etílico 70 % ou até mesmo devido a contaminação pelo ar atmosférico.

Cada causa detectada que contribuiu para o problema avaliado, foi classificada com base na priorização GUT, que avalia a gravidade, urgência e a tendência de cada causa contribuinte pode afetar a problemática, sendo atribuídas notas de 1 a 5, do cenário menos para mais agravante. Para cada causa multiplicou-se os valores na priorização GUT e foram calculadas as porcentagens acumuladas, para a construção do Diagrama de Pareto (FIGURA 17).

FIGURA 17: Diagrama de Pareto para análise da causa raiz das contaminações microbiológicas no produto acabado Y

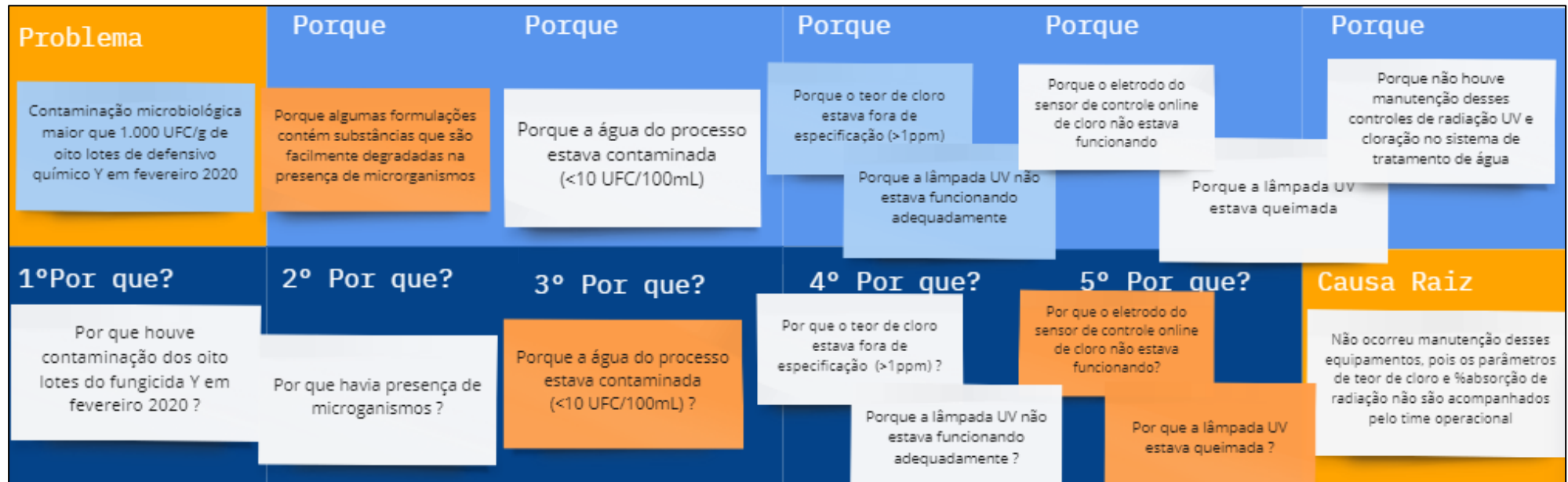


FONTE: Própria autoria.

A Figura 17 mostra que a falha na lâmpada UV e a dosagem de hipoclorito de sódio, contribuíram para 70 % dos problemas de contaminação da água, tendo em vista a ineficiência da radiação ultravioleta e cloração da água de processo. Os demais 30 % das causas relacionadas aos procedimentos de descontaminação dos sistemas produtivas e amostragem dos defensivos agrícolas finais mostraram baixa influência no problema observado, tendo em vistas os controles adotados.

Com base na análise dos 80 % das causas do problema de contaminação, foi construída a ferramenta dos Cinco Porquês para entendimento de qual seria a causa raiz e efeitos do problema abordado. Assim, constatou-se que algumas formulações de defensivos químicos (FIGURA 18) apresentaram degradação microbiológica. Tais bactérias presentes nos lotes do inseticida foram identificadas como microrganismos presentes em água e coincidindo com a data onde houve contaminação da água de processo, tendo em vista que os parâmetros de controle de teor de cloro livre e emissão da luz UV estavam abaixo do esperado. Cabe aqui salientar que estes parâmetros não foram monitorados em decorrência de falta de manutenção corretiva dos equipamentos que contribuindo para a descalibração do sensor de cloro livre e a queima da lâmpada ultravioleta.

FIGURA 18: Ferramenta os Cinco Porquês sobre a causa raiz das contaminações microbiológicas no produto acabado Y



FONTE: Própria autoria.

5.1.3 Execução dos planos de ação

Com base na causa raiz identificada, foi montado o plano de ação para modificação dos principais processos que estavam influenciando a contaminação microbológica dos inseticidas Y na indústria agroquímica (QUADRO 2).

QUADRO 2: Ferramenta de Gestão de Planos de Ação 5W2H.

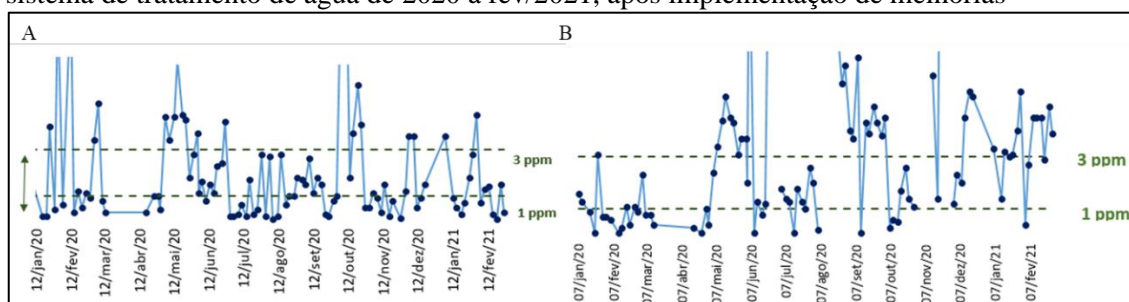
O que?	Quem?	Onde?	Porquê?	Quando?	Como?	Quanto?
Alinhamento com os laboratórios de Microbiologia, Meio Ambiente e Controle de Qualidade sobre novo plano de amostragem da água de processo	Analistas Laboratório	Nos quatro pontos de coleta de amostras da água de processo (entrada, reciclo e antes e depois UV)	Para que os resultados do laboratório possam ser melhor interpretados	15/05/2020	Foi definido uma novo plano de coletas da amostra de água de processo semanal, sendo as análises de pH e cloro livre coletadas às terças e quintas –feiras e as análises de microbiologia às sextas-feiras	R\$800/mês
Mapeamento do novo fluxo amostragem da água de processo	Setor de Garantia de Qualidade	Ferramenta Visio	Para que esteja documentada a modificação e definidos os responsáveis e prazos do processo	01/05/2020	Foi realizado o mapeamento em fluxograma funcional das atividades de amostragem e divulgação dos resultados, por meio da ferramenta da Microsoft Visio	-
Reporte semanal sobre qualidade água de processo (UFC/pH/Cloro)	Setor de Garantia de Qualidade	E-mail	Para que as equipes de manutenção, operação, garantia de qualidade e lideranças acompanhem a performance do tratamento de água	01/06/2020	Iniciou-se um reporte semanal com os resultados de microbiologia e físico químico da água de processo, a fim de que qualquer desvio seja reportado e corrigido pela operação em conjunto com a manutenção	-
Alinhamento com o time operacional para acompanhamento de parâmetros teor de cloro livre e % de absorção luz UV	Time operacional da formulação	Sala de Controle	Para que, em casos de algum desvio, seja feito o relato no turno e acionamento da manutenção para tratativa	30/04/2020	Foi definido que seja monitorado os parâmetros de teor de cloro e % de absorção luz UV no painel de controle em todos os turnos	-
Criação de plano de manutenção para troca das lâmpadas UV e calibração do sensor de cloro livre	Setor de manutenção em automação	Sistema de Tratamento de Água de Processo	Para que seja feita a manutenção preventiva e corretiva dos equipamentos do sistema de tratamento de água	30/06/2020	Foi criado um plano de manutenção preventiva para troca da luz UV e calibração do eletrodo do sensor de cloro livre	R\$2.500

FONTE: Própria autoria.

5.1.4 Verificação e padronização

Após a execução dos planos de ação propostos, foi realizado um comparativo dos resultados de cloro para os pontos de amostragem de entrada da água e reciclo (FIGURA 19A e FIGURA 19B). Pois espera-se que após a dosagem de hipoclorito de sódio o teor de cloro esteja dentro da especificação de processo. Também se realizou um comparativo dos resultados de contaminação microbiológica da água de processo dentro do período de janeiro de 2020 até fevereiro de 2021 (FIGURA 20A a FIGURA 20D).

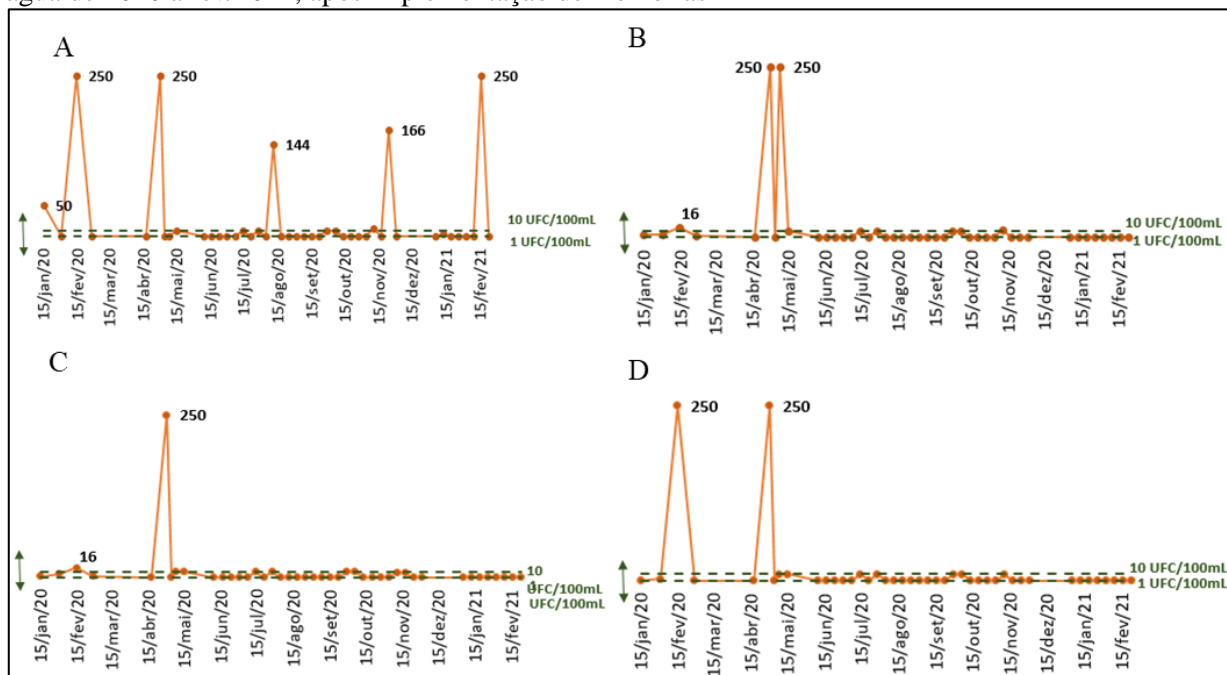
FIGURA 19: Teor de cloro livre em ppm para os pontos de amostragem na entrada e no reciclo do sistema de tratamento de água de 2020 à fev/2021, após implementação de melhorias



Legenda: A) Teor de cloro entrada B) Teor de cloro reciclo

FONTE: Própria autoria.

FIGURA 20: Contagem de colônias para os pontos de amostragem no sistema de tratamento de água de 2020 à fev/2021, após implementação de melhorias



Legenda: A) Contagem de colônias entrada B) Contagem de colônias antes UV

C) Contagem de colônias depois UV D) Contagem de colônias reciclo

FONTE: Própria autoria.

Após o início da implementação dos planos de ação pelo laboratório e time operacional, observou-se aumento significativo na média do teor de cloro livre de 0,86 ppm no período de janeiro a abril de 2020 e de 4,13 ppm no período de maio de 2020 a fevereiro de 2021 (FIGURA 19B).

Destaca-se também que houve alguns *outliers* para o resultado de teor de cloro livre acima de 3 ppm no início das coletas em junho, agosto e novembro, pois os analistas do laboratório de processo estavam coletando as amostras sem avisar a equipe da sala de controle, assim a bomba dosadora de hipoclorito de sódio estava ligada durante a amostragem. Após estes eventos, foi alinhado com os analistas para que estes, antes de realizar a coleta das amostras, solicitassem ao operador especialista na sala de controle o desligamento da bomba dosadora, a fim garantir a estabilização do teor de cloro livre no painel *online*.

Também se observou a ocorrência de desvios no teor de cloro livre em valores abaixo do esperado que é de 1 ppm. Neste caso, foi necessária a atuação da equipe de manutenção em automação para a calibração *online* do sensor, bem como proceder a limpeza do mesmo. Esta atuação foi rápida não evidenciando contaminação maior que 10 UFC/100 mL na água

de processo para os pontos antes da luz UV (FIGURA 20B), depois da luz UV (FIGURA 20C) e reciclo (FIGURA 20D).

Apesar da água proveniente de utilidades entrar no sistema de tratamento com contaminação maior que 100 UFC/100mL (FIGURA 20A) devido ao teor de cloro livre estar abaixo de 1 ppm (FIGURA 19A), o sistema automático de dosagem de cloro foi capaz de corrigir tal parâmetro pela dosagem de hipoclorito. Neste caso, teve-se também a contribuição adequada do uso da luz UV. Como resultado a amostra coletada no ponto 4 referente ao reciclo não apresentou contaminação microbiológica maior que 1 UFC/100ml (FIGURA 20D).

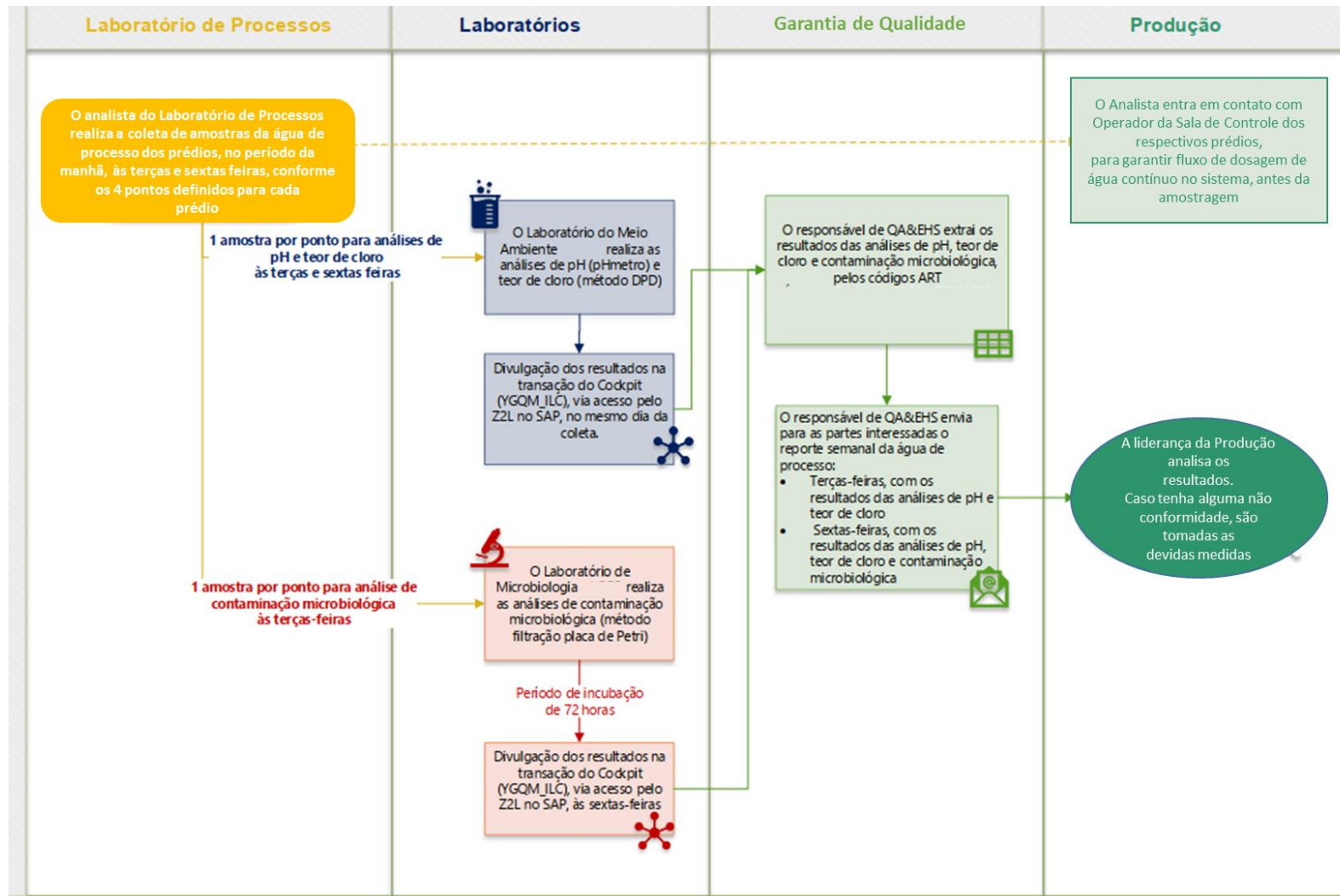
Em outro ponto amostral (dia 16/02/2021) referente ao ponto 1, o teor de cloro livre apresentou valor de 0,2 ppm (FIGURA 19A) e contaminação de 250 UFC/100mL (FIGURA 20A). Neste caso, após o tratamento, o teor de cloro livre foi para 4,5 ppm (FIGURA 19B) apresentando contaminação microbiológica dentro da especificação de 1UFC/100mL (FIGURA 20D). Apesar do teor de cloro livre se encontrar acima de 3 ppm em algumas coletas, pode-se atingir valor máximo de 5 ppm, segundo Herschy, 2012 tendo em vista do risco de corrosão das tubulações e aumento de vazamentos.

Dessa forma, foi um desafio o controle *online* do teor de cloro livre na água de processo, tendo em vista que as águas provenientes das utilidades da fábrica possuíram uma elevada quantidade de sais, apresentando aspecto turvo. Tais partículas proveniente da água se acoplavam em alguns equipamentos, como os tubos de quartzo e eletrodo do sensor de cloro livre, interferindo em algumas medições e necessitando de limpezas periódicas o sistema.

Para etapas futuras há previsão de aprofundar os estudos sobre os filtros cestos utilizados no tratamento da água de processo, bem como entender melhor o comportamento das variáveis porcentagem de absorção UV e teor de cloro livre *online* pela equipe de automação. Estes estudos poderá contribuir para redução da variabilidade dos dados por meio da ação de uma manutenção preditiva.

Também foi possível construir um fluxograma (FIGURA 21) funcional apresentando as responsabilidades de cada área do processo desde a amostragem, análise e divulgação dos dados para garantir melhorias contínuas no processo de coleta de amostras de água de processo.

FIGURA 21: Fluxograma funcional responsabilidades e atividades no processo de amostragem e análise da água de processo

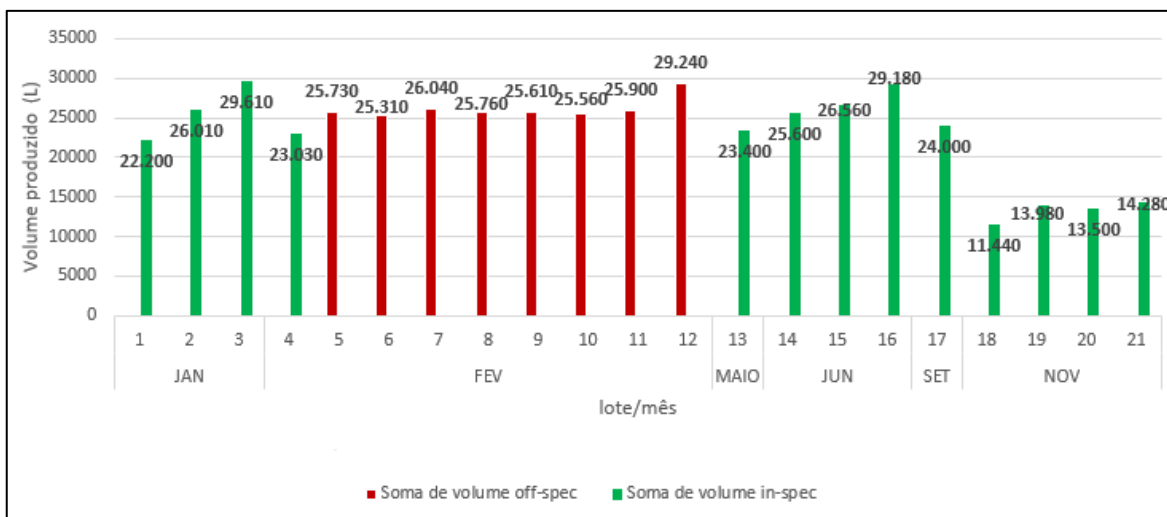


FONTE: Própria autoria.

A partir da implementação dos planos de ação, realizou-se também o acompanhamento dos resultados das análises microbiológicas para o inseticida Y no ano de 2020. Resultados mostraram que em fevereiro de 2020, com a produção de 209.150L de produto acabado a contaminação microbiológica foi maior que 1.000 UFC/L e que após a implementação do plano de ação para uma produção de 181.940 L no período de maio a novembro de 2020 (FIGURA 22) a contaminação microbiológica estava dentro do limite esperado.

Além disto constatou grande redução de volume de contaminação nos novos lotes produzidos que variou de 32 % para os inseticidas Y livre contaminação microbiológica em fevereiro 2020 para 57,5 % acumulado até o final de 2020 (FIGURA 22). Estes resultados mostram possível redução no risco de tais bactérias presentes no produto acabado venham a degradar os ativos e ocasionar reclamação de clientes, devido ao estufamento/colapso de embalagens, sedimentação ou formação de odores desagradáveis.

FIGURA 22: Volume de lotes do inseticida Y produzidos em 2020, após implementação de melhorias



FONTE: Própria autoria.

Além disso, as medidas adotadas no presente trabalho colaboraram sinergicamente para a redução da contaminação microbiológica dos demais fungicidas e inseticidas produzidos na unidade produtiva. Assim, valor do KPI MC acumulado para 2020 foi de 98,1 % do volume de produto acabado dentro da especificação, aproximando muito da meta estipulada de 99 %.

6 CONCLUSÃO

A aplicação da metodologia PDCA em conjunto com aplicação das ferramentas da qualidade contribuíram para a identificação da causa raiz e resolução da problemática de contaminação microbiológica do produto acabado Y, aumentando o KPI MC da unidade produtiva de 88,8 % para 98,1 %. Foi possível constatar que um dos maiores problemas encontrados se relacionava com o acompanhamento dos parâmetros de pH, teor de cloro livre e contaminação microbiológica da água de processo, e logo falta de ações da manutenção nos desvios acometidos.

Assim, por meio da criação de novos planos de amostragem, planos de manutenção preventiva dos equipamentos e reporte dos parâmetros da água de processo, observou-se, para o ponto de reciclo, teor de cloro livre médio em 4,5 ppm e contaminação microbiológica dentro da especificação de 10 UFC/100mL, a partir de maio 2020 até fevereiro 2021. Como resultado, foram produzidos 181.940 L do inseticida Y, no período de maio a novembro de 2020, na qual a contaminação microbiológica estava dentro do limite esperado menor que 1000 UFC/g.

Destaca-se também que em todas as ações executadas ocorreram envolvimento dos gerentes responsáveis por cada área, como também foram documentadas por procedimentos, instruções e fluxogramas funcionais. Essas informações foram disponibilizadas para serem compartilhadas com todas as áreas e informadas em reunião com o time operacional e administrativo.

Dessa forma, conclui-se que por meio de um estudo exploratório descritivo foi possível aprofundar conhecimentos sobre o controle de prevenção à contaminação microbiológica em uma indústria de defensivos químicos, por meio do entendimento de técnicas microbiológicas, correlação entre variáveis do processo e conhecimento das etapas do processo produtivo.

REFERÊNCIAS

- ABIFINA, Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades. **Situação atual e perspectivas da indústria de defensivos agrícolas nacional**, 2017. Disponível em:
http://www.abifina.org.br/revista_facto_materia.php?id=655#:~:text=Estima%2Dse%20que%20o%20mercado,uma%20parcela%20significativa%20do%20mercado. Acesso em: 15 maio 2021
- AENDA, **Associação Brasileira dos Defensivos Genéricos**. Disponível em:
http://www.aenda.org.br/index.php?option=com_content&view=article&id=146:su
 sponsibilidade&catid=37:2005&Itemid=159. Acesso em: 08 abril 2020
- AQUAFINE. **Soluções ultravioleta de confiança para aplicações de tratamento de líquidos industriais**. 2020.
- AZEVEDO, L. A. S. de. **Proteção integrada de plantas com fungicidas: teoria, prática e manejo**. São Paulo: [s.n.], 2001. 230 p.
- BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia**. São Paulo: Laboratório de Geografia Agrária – FFLCH-USP, 2017.
- BRASIL. IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em:
<https://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 17 outubro 2020.
- BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Disponível em:
<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/lei-7802-1989-lei-dos-agrotoxicos>. Acesso em: 17 outubro 2020.
- CASARIN, Helen de Castro S.; CASARIN, Samuel S. **Pesquisa científica: da teoria à prática**. Curitiba: Ed. Intersaberes, 2012.
- CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Disponível em:
<https://www.cepea.esalq.usp.br/br>. Acesso em: 08 abril 2021
- CERRA, Héctor *et al.* **Manual de Microbiología aplicada a las Industrias Farmacéutica, Cosmética y de Productos Médicos**. [S.l: s.n.], 2013.
- CRODA. **Suspensão Concentrada (SC)**. Disponível em:
[https://www.crodacropcare.com/ptbr/productsandapplications/suspensionconcentrate#:~:text=Formula%C3%A7%C3%B5es%20de%20suspens%C3%A3o%20concentrada%20\(SC,ingrediente%20ativo%20disperso%20em%20%C3%A1gua](https://www.crodacropcare.com/ptbr/productsandapplications/suspensionconcentrate#:~:text=Formula%C3%A7%C3%B5es%20de%20suspens%C3%A3o%20concentrada%20(SC,ingrediente%20ativo%20disperso%20em%20%C3%A1gua). Acesso: 21 outubro 2020.
- CROPLIFE. **Catalogue of pesticide formulation types and international coding system**. Technical Monograph, v. 2, n. March, p. 1–8, 2017. Disponível em:
 <<https://croplife.org/wpcontent/uploads/2017/04/Technical-Monograph-2-7th-Edition-Revised-March-2017.pdf>>.
- CROPLIFE INTERNATIONAL. **Prevention and Control of Microbiological Contamination in Crop Protection Products**. 2018.
- FALCONI, Vicente. **O verdadeiro poder**. FALCONI Consultores de Resultado, 2009
- FARMACOPEA EUROPEA. **Examination of Non-Sterile Products (Total Viable Aerobic Count)**. Farmacopeia europeia, v. 2.6.12, n. 1, p. 11–12, 2005.

- GLASSER, William. **Administração de liderança: qualidade e eficácia com uma moderna técnica de gerenciamento: a teoria do controle**. Editora Best Seller, 1. ed., 1994.
- HERSCHY, Reginald W. **Water quality for drinking: WHO guidelines**. Encyclopedia of Earth Sciences Series, p. 876–883, 2012.
- JUNIOR, Carlos. Ciclo PDCA, uma ferramenta imprescindível ao gerente de projetos. ProjectBuilder, 2019. Disponível em: <https://www.doxplan.com/Noticias/Post/Ciclo-PDCA,-uma-ferramenta-imprescindivel-ao-gerente-de-projetos>. Acesso em: 14 maio 2021
- LEDERBERG, Joshua et al. *Pseudomonas*. Encyclopedia of Microbiology. Second Edition. Volume 3. San Diego. p. 876-891, 2000
- MACEDO A.J., ABRAHAM W. R. **Can infectious biofilm be controlled by blocking bacterial communication? Medicinal Chemistry**. 5: 517-528, 2009.
- MARIANI, C. A. **Método Pdca E Ferramentas Da Qualidade No Gerenciamento De Procesos Industriais: Um Estudo De Caso**. RAI - Revista de Administração e Inovação, v. 2, p. 110–126, 2005.
- MATUO, T. **Técnicas de aplicação de defensivos**. Jaboticabal: Funep, p. 139. 1990.
- MONROE; D. **Looking for Chinks in the Armor of Bacterial Biofilms**. PLoS Biol.2007, 5(11): e307
- PASCAL, Denis. **Produção Lean Simplificada: um guia para entender o sistema de produção mais poderoso do mundo**. Porto Alegre, 2º Ed., 2008
- PELCZAR JR., M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia, Conceitos e Aplicações**. Makron Books do Brasil Editora Ltda, 2ª ed., vol. 1, 1999.
- PHILLIPS, M W A, **Agrochemical industry development, trends in R&D and the impact of regulation**. Pest Management Science, 2019
- POPP, J. et al., **Pesticide productivity and food security**. A review, Agronomy for Sustainable Development. 2012.
- ROZMAN, Tomislav; POLANČIČ, Gregor; HORVAT, Romana Vajde. **Analysis of Most Common Process Modelling Mistakes in BPMN Process Models**. In: FISCHER, Layna. 2008
- SANTOS, Milton Crispim dos; GONÇALVES, Anderson Tiago Peixoto. **Application of the method for analysis and solution of problems – MASP in the logistics of a big network of the retail**. Revista Gestão da Produção Operações e Sistemas, [s.l.], v. 11, n. 4, p.21-44, 1 nov. 2016.
- SLACK, Nigel; CHAMBERS, Stuart; JOHNSTON, Robert. **Administração da produção**. 3 ed. São Paulo: Atlas, 2009
- SIMS, David et al. **Complete genome sequence of Kytococcus sedentarius type strain (541)**. Stand. Genomic Sci. 1:12-20, 2009.
- SINGER, Heinz *et al.* **Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water**. Environmental Pollution, v. 158, n. 10, p. 3054–3064, 2010.
- SINGH A, et al. **Advances in controlled release pesticide formulations: prospects to safer integrated pest management and sustainable agriculture**. Journal of Hazardous

Materials, 2019.

SELEME, Robson; STADLER, Humberto. **Controle da qualidade: As ferramentas essenciais**. Curitiba: 2. ed. Ibplex, p.27- 56, 2010.

TAGUE, N. **Seven Basic Quality Tools**. Milwaukee, Wisconsin: American Society for Quality. p. 15, 2004.