



CATOLICA
ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

PORTO

EVOLUÇÃO DA PRESENÇA DE PESTICIDAS EM HORTOFRUTÍCOLAS

por

Tiago Xavier Costa Tavares

07/2023



CATOLICA
ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA
PORTO

EVOLUÇÃO DA PRESENÇA DE PESTICIDAS EM HORTOFRUTÍCOLAS

Relatório de Estágio apresentado à Escola Superior de Biotecnologia da
Universidade Católica Portuguesa para obtenção do grau de Mestre em
Biotecnologia e Inovação alimentar

por

Tiago Xavier Costa Tavares

Tutor: Prof. Doutor Rui Morais

Orientadora: Eng^a Sara Bernardes Silva

07/2023

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, Eng^a Sara Bernardes Silva e Eng^a Susana Maria Sousa, pela oportunidade que me foi dada, pela orientação, pelo conhecimento partilhado, pela disponibilidade e pelo apoio.

A todos os membros da equipa da Direção de Qualidade com quem tive oportunidade de dialogar, pela partilha de conhecimento e experiências, pela simpatia, carinho e disponibilidade que sempre demonstraram.

Ao meu co-orientador Prof. Doutor Rui Morais pelos conselhos de carácter científico, dicas, supervisão e disponibilidade.

Aos meus colegas de escritório André Monteiro, António Sousa e João Matos pela amizade, por estarem sempre presentes e por toda a partilha de conhecimento.

Ao meu amigo André Correia por todo o apoio durante o período de realização da tese.

À Universidade Católica do Porto pela experiência académica proporcionada e apoio logístico.

Aos meus pais que sempre me incentivaram incondicionalmente durante todo o meu percurso.

Resumo

Os pesticidas são produtos aplicados em culturas com o objetivo de evitar e minimizar efeitos provocados por pragas. Estes produtos têm vindo a ser cada vez mais controlados e sujeitos a regras gradualmente mais restritas, tanto por razões alimentares como ambientais, especialmente na Europa.

Atualmente, o método de análise mais utilizado para deteção e quantificação destes compostos em hortofrutícolas é o método QuEChERS, que consiste na extração e separação das substâncias ativas das respetivas amostras, seguindo-se uma análise em GC-MS/MS ou LC-MS/MS.

A nível europeu, são definidos os produtos fitofarmacêuticos que podem ser utilizados e os respetivos Limites Máximos de Resíduos (LMR) para cada cultura. Valores detetados acima do LMR ou produtos não permitidos para determinada cultura estão em incumprimento legal.

Tendo em conta as preocupações com a saúde dos consumidores e com o impacto que os fitofármacos provocam no meio ambiente, têm surgindo cada vez mais técnicas agrícolas e outros tipos de métodos inovadores, como é o caso do “Resíduo Zero” (já explorado por alguns produtores nacionais), cujo objetivo é minimizar o uso de pesticidas utilizando outras alternativas mais benéficas para o consumidor e para o meio ambiente.

Este trabalho tem como principal objetivo, analisar os resultados de pesticidas determinados em produtos hortofrutícolas, no âmbito do plano de controlo analítico de uma empresa nacional, no período de 2019 a 2022 e avaliar se existe algum padrão ou tendência ao longo dos anos.

Palavras chave: Pesticidas; Agricultura; Hortofrutícolas; Não Conformidades

Abstract

Pesticides are products applied to crops in order to avoid and minimize effects caused by pests. These products have been increasingly controlled and subject to gradually stricter rules, both for food and environmental reasons, especially in Europe.

Currently, the most used analysis method for detection and quantification of these compounds in fruit and vegetables is the QuEChERS method, which consists of extracting and separating the active substances from the respective samples, followed by an analysis in GC-MS/MS or LC-MS/MS.

At European level, the plant protection products that can be used and the respective Maximum Residue Limits (MRL) for each crop are defined. Values detected above the MRL or products not allowed for a given crop are in legal breach.

Taking into account the concerns with the consumers health and the impact that phytopharmaceuticals have on the environment, more and more agricultural techniques and other types of innovative methods have emerged, such as “Zero Waste” (already explored by some national producers) whose objective is to minimize the use of pesticides, using other alternatives that are more beneficial for the consumer and the environment.

The main goal for this work is to analyze the results of pesticides determined in fruit and vegetable products, within the scope of the analytical control plan of a national company, in the period from 2019 to 2022 and to assess whether there is any pattern or trend over the years.

Keywords: Pesticides; Agriculture; Fruits & Vegetables; Nonconformities

Índice geral

Agradecimentos	VIII
Resumo	IX
Abstract	X
Índice geral.....	1
Índice de figuras	2
Lista de Tabelas.....	4
Lista de Abreviaturas.....	5
1. Introdução.....	6
1.1 História e evolução no uso de fitofarmacêuticos.....	6
1.2. Frutas & Legumes.....	8
1.2.1 Expressão dos produtos hortofrutícolas em Portugal e na Europa	9
1.3. Entidades reguladoras: Europa e Portugal.....	10
1.3.1. EFSA.....	10
1.3.2. DGAV	11
1.4. Tipos de agricultura e suas características	12
1.4.1 Processo de evolução da agricultura – Proteção Integrada	13
1.4.2. Modo de Produção Biológico.....	15
1.4.3 Resíduo Zero.....	17
2. Materiais e Métodos	18
2.1. Métodos de análise de pesticidas em hortofrutícolas	18
2.2. Preparação da amostra – QuEChERS	18
2.3. Análise da amostra	19
3. Análise de Resultados.....	21
4. Conclusão	48
5. Trabalho Futuro.....	50
6. Bibliografia	51

Índice de figuras

Figura 1 – Fórmula química do DDT.....	11
Figura 2 – Fórmula química do glifosato.....	11
Figura 3 – Logótipo biológico da EU.....	21
Figura 4 – % de NC no ano de 2019 distinguidas pela sua causa.....	28
Figura 5 – Resultados >LMR de 2019 consoante a sua gravidade.....	29
Figura 6 - % de NC distinguidas pela sua causa para frutas (2020).....	30
Figura 7 - % de NC distinguidas pela sua causa para legumes (2019).....	30
Figura 8 – Resultados >LMR de 2019 consoante a sua gravidade (frutas).....	31
Figura 9 – Resultados >LMR de 2019 consoante a sua gravidade (legumes).....	31
Figura 10 - Total de NC no ano de 2020 distinguidas pela sua causa.....	33
Figura 11 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade.....	34
Figura 12 - % de NC distinguidas pela sua causa para frutas (2020).....	34
Figura 13 – % de NC distinguidas pela sua causa para legumes (2020).....	35
Figura 14 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade em frutas.....	36
Figura 15 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade em legumes.....	36
Figura 16 - Total de NC no ano de 2021 distinguidas pela sua causa.....	38
Figura 17 – Resultados >LMR de 2021 consoante a sua gravidade	39
Figura 18 - % de NC distinguidas pela sua causa para frutas (2021).....	39
Figura 19 - % de NC distinguidas pela sua causa para legumes (2021).....	40
Figura 20 - Resultados >LMR de 2021 consoante a sua gravidade em frutas.....	41
Figura 21 - Resultados >LMR de 2021 consoante a sua gravidade em legumes.....	41
Figura 22 - Total de NC no ano de 2022 distinguidas pela sua causa.....	43
Figura 23 - Resultados >LMR de 2022 consoante a sua gravidade.....	44

Figura 24 - % de NC no ano de 2022 distinguidas pela sua causa para as frutas.....	44
Figura 25 – % de NC no ano de 2022 distinguidas pela sua causa para legumes.....	45
Figura 26 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade em frutas.....	45
Figura 27 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade em legumes.....	46
Figura 28 - Evolução dos resultados nas diferentes NC em frutas (2019-2022).....	48
Figura 29 - Evolução dos resultados nas diferentes NC em legumes (2019-2022).....	48
Figura 30 - Evolução da presença de fungicidas e inseticidas em amostras não conformes de frutas (2019-2022).....	49
Figura 31 - Evolução da presença de fungicidas e inseticidas em amostras não conformes de legumes (2019-2022).....	50
Figura 32 - Evolução da % de utilização das SA mais usadas (2019-2022).....	51
Figura 33 – Evolução da % das SA mais frequentes na alface.....	53

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Características dos diferentes tipos de agricultura.....	17
Tabela 2 – Tipologias de fitofármacos detetados em resultados não conformes.....	27
Tabela 3 – Diferenciação dos resultados não conformes (2019-2022).....	28
Tabela 4 – Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2019 por ordem decrescente (de cima para baixo).....	32
Tabela 5 - Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2020 por ordem decrescente (de cima para baixo).....	37
Tabela 6 - Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2021 por ordem decrescente (de cima para baixo).....	42
Tabela 7 - Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2022 por ordem decrescente (de cima para baixo).....	47

Lista de Abreviaturas

LMR – Limite Máximo de Resíduos

SA – Substância Ativa

DEET - N,N-dietilmetatoluamida

TFNG - N-(4-trifluorometilnicotinil)glicina

TFNA - Ácido 4-trifluorometil-nicotínico

DDT - Dicloro-difenil-tricloroetano

F - Fungicida

I – Inseticida

H – Herbicida

1. Introdução

Entende-se por pesticidas todas as substâncias químicas sintéticas ou naturais utilizadas com a finalidade de evitar, prevenir ou eliminar todo o tipo de espécies nocivas e que impeçam o crescimento saudável de plantações. Entre estas espécies indesejadas podem estar ervas daninhas, insetos, pássaros, bactérias, roedores e muitos outros seres vivos, sendo que existem diferentes tipos de pesticidas consoante o tipo da praga e o tipo de cultura (FAO, 2022).

A presença destes compostos foi gerando uma gradual preocupação ao longo dos anos, tanto do ponto de vista da segurança alimentar como também do meio ambiente. Para fazer face a este problema, foram criadas entidades reguladoras com o objetivo de controlar o uso de pesticidas. Muitos países implementaram regras estabelecendo Limites Máximos de Resíduos (LMR) e usos permitidos de substâncias ativas para cada tipo de cultura (Bozzini, 2017).

1.1 História e evolução no uso de fitofarmacêuticos

O uso de compostos químicos para controlo de pragas na agricultura é uma realidade já conhecida há largos anos (~4500). Inicialmente, não havendo conhecimento e tecnologia para se perceber fórmulas e composições químicas, foram-se descobrindo compostos que eliminariam pragas pelo método de tentativa-erro. Os primeiros compostos a serem utilizados como inseticidas foram o enxofre, o arsénio, o mercúrio e o chumbo, que, ao longo do tempo, foram sendo eliminados pela sua fraca eficiência e alta toxicidade (Gonçalves, 2016).

Com o avanço científico, em 1939 surge a segunda geração de pesticidas com a chegada do DDT (D'Amato et al., 2002), um componente com baixa solubilidade em água e elevada lipossolubilidade (Burgos-Aceves et al., 2021).

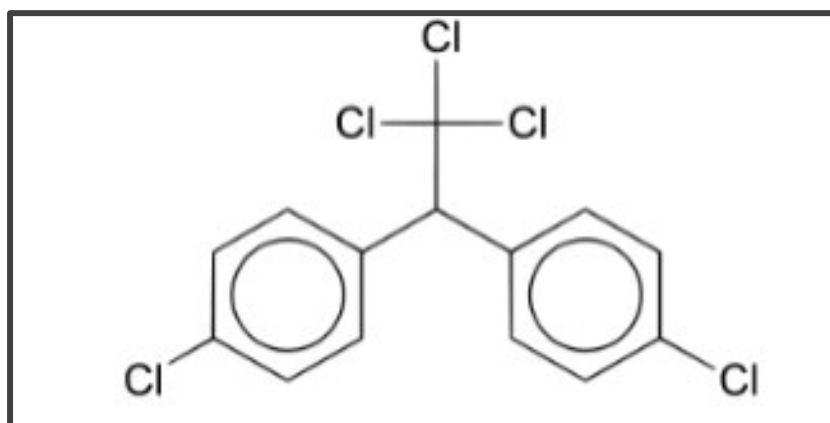


Figura 1 – Fórmula química do DDT

A chegada deste produto ao mercado dos pesticidas trouxe um aumento nas variedades deste composto com a mesma base estrutural química (organoclorados). Este tipo de produtos acabaria por ser descontinuado por provocar graves problemas de saúde, o que estimulou a procura de alternativas, surgindo o glifosato (N-fosfometil-glicina). Comercializado até aos dias de hoje, este é um produto inodoro e solúvel em água, produzido pela primeira vez em 1950, sendo só descoberta a sua utilidade para repelir pragas em 1970 (Rodrigues, 2022). Sendo este um herbicida capaz de matar qualquer espécie de planta, foram até surgindo Organismos Geneticamente Modificados – a soja modificada e o milho são exemplos de plantações onde este composto é usado frequentemente - com o objetivo de tornar as plantas resistentes ao glifosato, eliminando apenas as ervas daninhas. No entanto, existem vários estudos realizados em torno deste produto que provam que este mesmo pode ser um perigo para a saúde humana, inclusive até um possível causador de cancro (da Monsanto, 2004).

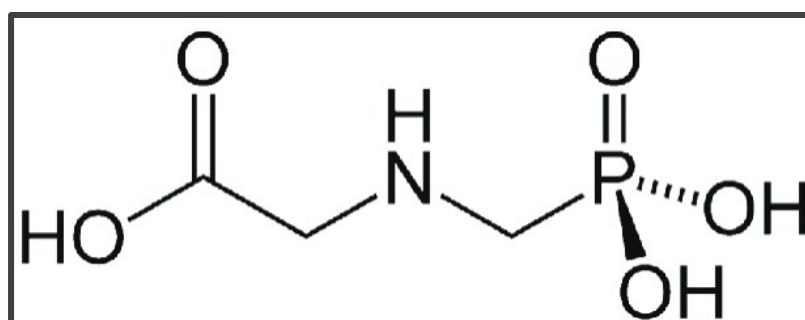


Figura 2 – Fórmula química do glifosato

Atualmente, existe uma enorme variedade de substâncias químicas para todos os tipos de inimigos das culturas e a tendência é continuar-se a inovar neste tipo de produtos, visto que as próprias pragas vão-se tornando cada vez mais resistentes aos mesmos produtos ao longo das suas gerações. Por outro lado, existe cada vez mais preocupação na procura de produtos que não prejudiquem nem a saúde humana nem o meio ambiente (Waquil, 2002)

O uso de pesticidas sempre foi necessário na produção de hortofrutícolas e continua a ser indispensável, uma vez que os modos de produção alternativos ainda são um nicho de mercado. Neste contexto, foi necessário estabelecer cada vez mais regras, sendo que em 2005, depois de várias diretivas e regulamentos, surgem regras aplicadas para cada tipo de fitofarmacêutico. A 23 de fevereiro de 2005, como proposta do Parlamento Europeu, nasce o Regulamento (CE) nº 396/2005 onde foram definidos Limites Máximos de Resíduos (LMR): “relativo aos limites máximos de resíduos de pesticidas no interior e à superfície dos géneros alimentícios e dos alimentos para animais, de origem vegetal ou animal”, que define para cada cultura, qual o LMR de cada substância ativa.

1.2. Frutas & Legumes

As frutas e os legumes são alimentos conhecidos pela humanidade desde tempos antigos. Com o passar do tempo, foram surgindo formas de manipular o seu crescimento através da agricultura, passando estes a serem cultivados de forma intencional e de acordo com as necessidades alimentares, atingindo-se um ponto em que nos tornámos capazes de os modificar para favorecer o seu crescimento e as suas características.

A ingestão destes alimentos está associada a um estilo de alimentação saudável e a vários benefícios, sobretudo por apresentarem na sua constituição cerca de 75%-95% de água, uma boa variedade de micronutrientes importantes para a saúde humana, como é o caso das vitaminas (principalmente hidrossolúveis) e minerais, contendo ainda fibras alimentares (solúveis) (Associação Portuguesa de Nutrição, 2017), elementos estes que fazem das frutas e legumes alimentos funcionais (Raud, 2008).

1.2.1 Expressão dos produtos hortofrutícolas em Portugal e na Europa

Através de dados noticiados pela European Supermarket Magazine, estudos mostram que o consumo médio de frutas e vegetais na UE cresceu para cerca de 365 gramas por dia per capita em 2021, o que revela um aumento de 2,19% comparativamente a 2020 e 1,27% acima da média dos cinco anos anteriores. Entre todos os países da UE, Portugal ocupa a segunda posição na lista de maiores consumidores de frutas e legumes (Anónimo, 2023). As frutas de eleição dos portugueses são as laranjas, maçãs, bananas e morangos. Já no que toca aos legumes, os mais populares são o tomate, batatas, cebola e cenouras.

Como produtor de frutas e vegetais, Portugal ocupa a 7ª posição no ranking dos países da UE em ambas as categorias. Segundo o estudo realizado pela European Statistics, as principais frutas produzidas em território português são, essencialmente, a laranja, que no período entre os anos 2019-2022 teve uma produção a rondar sempre as 350 000 toneladas, e as maçãs, que nesse intervalo de tempo tiveram uma produção mais irregular, com um máximo de 371 000 toneladas produzidas em 2019. No ano de 2020 este número desceu para as 287 000 toneladas devido a fatores climáticos inesperados (European Statistics Book, 2022) e voltou a subir em 2021 atingindo as 341 000 toneladas produzidas. A pera é também um fruto cuja produção é significativa para o país, ocupando a 3ª posição dos mais produzidos no nosso país.

A classe dos legumes tem menos expressão que a das frutas na produção nacional. O tomate e a cenoura são os líderes dos mais produzidos em território nacional (European Statistics Handbook, 2022), com quantidades de produção muito idênticas. Em 2019 foram extraídas 91 000 toneladas de tomate da agricultura portuguesa e 86 000 toneladas de cenoura. Números que, em 2020, subiram para ambos os vegetais, no tomate para as 144 000 toneladas e 134 000 toneladas para as cenouras. Em 2021 houve uma descida de 4 000 toneladas para os dois tipos de legumes. As couves e abóboras foram alimentos cuja quantidade produzida teve também uma expressão relevante, ocupando a 3ª e 4ª posição dos legumes mais produzidos, respetivamente.

Constata-se que Portugal produz um volume total de 1 260 000 toneladas de fruta e 1 100 000 toneladas de legumes, o que representa cerca de 3,1% e 2,3%, respetivamente, do total produzido em toda a UE. Espanha é o país com maior quota de produção para estas duas categorias, com uma expressão de aproximadamente 32% nas frutas e 22% nos legumes (European Statistics Handbook, 2022).

1.3. Entidades reguladoras: Europa e Portugal

1.3.1. EFSA

A EFSA (European Food Safety Authority) é uma agência independente criada pela União Europeia em 2002, com o objetivo de fornecer dados científicos e promover informação atualizada para a formulação de leis e regulamentos para proteger os consumidores europeus dos riscos que podem estar associados à alimentação (Keleman, 2011). Ao implementar estas regras, garante-se o cumprimento de vários requisitos relacionados com todos os géneros alimentícios (incluindo hortofrutícolas), como por exemplo, a validação sobre os efeitos que determinado alimento tem na saúde, perfis nutritivos, aditivos de alimentos, conteúdo em OGM e avaliações de pesticidas e níveis máximos de resíduos (EFSA, 2009).

1.3.1.1. Resultados EFSA – 2019, 2020 & 2021

Relativamente ao controlo, todos os anos a Autoridade Europeia de Segurança Alimentar examina uma série de amostras recolhidas nos estados-membros da União Europeia, incluindo também a Noruega e a Islândia.

Durante os anos de 2019, 2020 e 2021 foram analisados vários tipos de amostra, incluindo frutos e legumes. Os resultados expostos referem-se apenas a produtos de uma agricultura não orgânica (Carrasco Cabrera et al., 2021) (Carrasco Cabrera et al., 2022) (Di Piazza et al., 2023).

Para as frutas, em 2019, a percentagem de resultados acima do LMR foi de 4%, passou para 5,4% em 2020 e caiu para 4,1% em 2021. Esta comparação mostra que houve um pequeno aumento na percentagem de resultados acima do LMR de 2019 para 2020, mas voltou a cair em 2021. Entre os pesticidas mais utilizados em 2019 estão o clorpirifos, o glifosato e tiacloprida (neonicotinóide). Apesar de ter sido anunciada a sua proibição em 2020 (European Commission, 2019), o clorpirifos manteve-se na lista dos

pesticidas encontrados mais frequentemente nas frutas, a par dos neonicotinóides (imidacloprida e tiacloprida) e do glifosato. Em 2021 a tendência manteve-se, com o glifosato, clorpirifos e os neonicotinóides entre os mais utilizados.

No que toca aos legumes, em 2019, a percentagem de resultados acima do LMR foi de 5,6%, enquanto que em 2020 teve um máximo de 6,8% e registou uma descida para os 4,9% em 2021. Entre os fitofarmacêuticos detetados com maior frequência nos legumes no ano de 2019 estão o clorpirifos, o tiabendazol e o imazalil. No ano seguinte, o clorato, clorpirifos, glifosato e tiametoxame foram os mais utilizados. Em 2021, mantiveram-se no topo da lista o clorpirifos e o glifosato, sendo o clorato e o tiametoxame também muito utilizados.

1.3.2. DGAV

A Direção Geral de Alimentação e Veterinária, conhecida como DGAV, é a entidade estatal portuguesa que, atualmente, tem a função de definir, gerir e avaliar as políticas de segurança alimentar e de proteção animal, desta forma incluindo o controlo de produtos fitossanitários (Ministério da Agricultura e do Mar, 2014). Antes de surgir, estas funções eram desempenhadas por um conjunto de entidades do governo. O Decreto-Lei nº7/2012 de 17 de janeiro veio para atribuir todas essas funções a uma só entidade do governo, cuja estrutura é composta por 7 unidades orgânicas centralizadas, 5 de âmbito regional e um total de 39 unidades orgânicas flexíveis (DGAV, 2015).

Através do SIFITO (plataforma disponibilizada pela própria DGAV), os agricultores podem consultar as autorizações de venda para produtos fitofarmacêuticos e as respetivas condições de utilização. Este documento vai sendo atualizado sempre que surgem alterações a nível europeu ou necessidades agrícolas maiores.

1.4. Tipos de agricultura e suas características

Tabela 1 – Características dos diferentes tipos de agricultura

Agricultura convencional	- Não sustentável - Processo mais fácil e menos honoroso - Crescimento rápido e com rendimento elevado - Monoculturas - Solos sobrecarregados, deteriorados e dependentes de produtos devido ao uso de fitofarmacêuticos e fertilizantes - Tendência para as pragas resistirem às substâncias ativas
Proteção Integrada	- Recorre controladamente e de forma sustentável a meios químicos, biológicos, culturais e biotécnicos - Monitorização de culturas de modo a evitar que o inimigo ultrapasse o nível de referência - Intervém priorizando sempre meios de luta indiretos - Rotação de culturas - Técnicas culturais: sementeira diferida, enrelvamento, mobilização mínima, sementeira direta e poda - Equilíbrio entre não criar tolerância ao maior número de invasores possíveis e a preocupação com o ambiente (Nível Económico de Ataque) - Produção sem perdas significativas e com o menor número de tratamentos possível
Modo de Produção Biológico	- Conserva e concede biodiversidade ao solo - sustentável - Utiliza biocompostos e adubos orgânicos - Privilegia a proteção preventiva - Forte restrição a compostos nitrogenados: mais ecológico mas com colheitas mais reduzidas - Cultivos adequados ao solo e plantações rotativas - Assegura alta qualidade nutricional ao produto e, consequentemente, um maior valor de mercado
Resíduo Zero	- Sustentável no sentido em que são utilizados menos recursos - Se necessário, são aplicados pesticidas de baixo impacto na fase inicial do cultivo de modo a que o produto final cumpra com o limite máximo de resíduos da substância ativa (0,01ppm) - Produto final com elevado valor de mercado - Requer alto nível de qualificação técnica - Método aplicável a qualquer tipo de cultura, independentemente da sua extensão - Combina fitofármacos químicos e biológicos, fauna auxiliar e controlo biotecnológico priorizando sempre métodos de produção biológica

Fonte: (DGADR et al., 2022) (DGAV, 2020) (Sumberg et al, 2022)

1.4.1 Processo de evolução da agricultura – Proteção Integrada

O tipo de agricultura que mais se aplica em Portugal e na União Europeia atualmente rege-se pelos princípios da Proteção Integrada. Estas regras surgiram primeiro na Europa aquando da publicação da Diretiva 2009/128/CE pela grande necessidade de fazer frente aos impactes ambientais provocados pelo uso indiscriminado de pesticidas que foram causados ao longo dos anos, assunto que já viera a ser discutido desde a década de 70 (Amaro, 2003), mas que só teve a primeira onda de promoção por parte das entidades responsáveis por volta da década de 80. Esta prática estendeu-se até Portugal pela necessidade do país de corrigir erros cometidos até à data por utilização irracional e excessiva da luta química e dos estragos causados pela industrialização da agricultura. Assim, em setembro/outubro de 1980 e abril de 1981, realizou-se “O Curso de Proteção Integrada FAO/DGPPA”, uma colaboração entre a entidade europeia responsável pela alimentação e agricultura – FAO (Food and Agriculture Organization) - e a entidade portuguesa – DGPPA (Direção Geral de Proteção da Produção Agrícola), que resultara na publicação em português de um livro já existente noutras línguas – “Introdução à Proteção Integrada” (Amaro, 2005).

De uma forma geral, podem definir-se duas eras de aproximadamente 20 anos cada no período de 1959 a 2003. Os dois anos de elaboração desse projeto assinalam um marco e um ponto de partida para a evolução na história da proteção fitossanitária e na evolução das regras para a sua aplicação na agricultura. Apesar de em 1967 já existirem pesticidas agrícolas homologados em Portugal (Amaro, 2003) e em alguns países da Europa, havia a necessidade de criar regras para que o seu uso se tornasse sustentável e de caracterizar as substâncias ativas no intuito de regular o seu manuseamento de forma proporcional aos potenciais danos. Desde a data em que surge a primeira definição de proteção integrada (Amaro, 2007) até 1980, foram emergindo ideias sobre formas mais sustentáveis de agricultura nos EUA e na Europa, ideias estas que até à data eram praticamente desconhecidas na agricultura portuguesa. Só nos anos posteriores ao lançamento da “Introdução à Proteção Integrada” até 2003 (1983-2003) é que começou a existir uma maior consciencialização geral sobre os perigos do uso de fitofármacos e, consequentemente, das várias formas de tornar a agricultura em Portugal mais sustentável.

Durante todo este processo de reconhecimento e oficialização da Proteção Integrada como um modelo de agricultura foram surgindo várias leis e diretivas de adaptação. Entre elas, realça-se a Diretiva do Conselho 91/414/CEE (julho de 1991), diretiva esta que permitiu finalmente efetivar regras de homologação de pesticidas nos países da UE, sendo também

impostas exigências toxicológicas no sentido de aumentar a segurança no uso de pesticidas (Stern et al., 1959). Sete anos depois surge a Diretiva 98/8/CE, que marcou por estabelecer um sistema organizado de reavaliação de fitofármacos já existentes no mercado por um período de 14 anos, tendo também como finalidade a inclusão das substâncias ativas permitidas numa lista partilhada entre todas as autoridades competentes envolvidas (Zabala et al., 2011). Com igual importância, a 21 de outubro 2009 foi criado o Regulamento nº 1107/2009 (entrada em vigor em junho de 2011), com a intenção categorizar e dividir as substâncias ativas em 4 diferentes tipos: substâncias ativas de baixo risco, substâncias ativas candidatas a substituição, substâncias ativas de base e substâncias ativas consideradas comuns. estabelecer medidas ainda mais adaptadas a procedimentos e regras dos estados da UE, fomentando também a partilha de recursos entre os mesmos e entre as respetivas autoridades e agências de mercado. Este regulamento foi também marcante por assinalar 3 diferentes regiões uniformes da UE para efeitos de colocação de fitofármacos no mercado: Zona Norte, Zona Centro e Zona Sul (onde Portugal está inserido) (de Carvalho, 2012).

Durante o período de estágio, em visitas em que foi possível o contacto com alguns fornecedores de frutas e legumes foi possível perceber diretamente alguns exemplos das mudanças que foram sendo efetuadas neste modo de produção aplicando-se as regras da Proteção Integrada (DGADR, 2021), e perceber também a influência prática que as Diretivas, Regulamentos e Leis podem ter sobre a produção.

Exemplo 1: Numa visita ao Produtor A (29 de março de 2023) foi relatado que a *Cydia pomonella*, uma das pragas que provocavam estragos nas maçãs, era antigamente afastada com a utilização de um fitofármaco inseticida (não especificado). Esta técnica fora substituída por um método de confusão sexual utilizando feromonas que, confundem os machos, impedindo a reprodução. Utilizam-se ainda ninhos de pássaros que contribuem para o combate aos insetos e abelhas que ajudam a manter o equilíbrio entre a fauna e a flora (melhoram a polinização).

Exemplo 2: Numa visita ao Produtor B (11 de abril de 2023) foi relatado que há cerca de 20 anos eram utilizadas aproximadamente 55 substâncias ativas para as culturas e que foram sendo retiradas as autorizações ao longo do tempo. Atualmente usam-se apenas 10. Houve relatos de perdas na produção devido à proibição do clorpirifos em 2019 após a divulgação do Regulamento de Execução (UE) nº 2020/17.

Exemplo 3: Numa visita ao Produtor C (16 de abril de 2023) foi referido que as alterações climáticas foram o principal fator no aparecimento de novas pragas nas suas culturas. Foi relatado que as perdas de produto causadas por pragas aumentaram significativamente desde que surgiu a *Candidatus Liberibacter* (bactéria que afeta o desenvolvimento da cenoura), estimando-se esta tenha provocado perdas na ordem dos 50% face ao que se conseguiria obter antes do seu aparecimento. A sua prevenção passou pela aplicação de deltametrina e cipermetrina, medida que resultara apenas parcialmente.

1.4.2. Modo de Produção Biológico

Antes da descoberta de métodos e de compostos químicos que favorecessem a produção, a “Produção Biológica” era, naturalmente, o tipo de agricultura mais adotado, visto que as soluções encontradas passavam sempre por incluir escolhas de produtos e mecanismos naturais (Pinto, 2020).

O Modo de Produção Biológica, é um tipo de agricultura que permite a produção de alimentos com base na sustentabilidade e que está a ter cada vez mais procura, por parte dos consumidores. Os alimentos provenientes deste modo de produção são obtidos utilizando (Official Journal of the European Union, 2007) boas práticas ambientais favorecendo um elevado nível de biodiversidade, a preservação dos recursos naturais, a aplicação de normas exigentes em matéria de bem-estar dos animais e recorrendo sempre a substâncias e processos naturais, com a finalidade de obter produtos agrícolas de elevada qualidade.

Inicialmente, os regulamentos oficializados relativamente a este modo de produção fizeram mais referência aos animais. O primeiro regulamento a surgir na Europa a respeito do Modo de Produção Biológico foi em 1991. Este foi estabelecido a partir do Conselho Europeu (Regulamento (CEE) nº 2092/1991) e inclui regras gerais que se aplicam aos países da União Europeia, mais tarde completado pelo Regulamento (CE) nº 1804/1999 (Fernández et al., 2010). Só no ano de 2007, com o Regulamento (CE) nº 834/2007, é que surgem as primeiras referências precisas sobre este método aplicado às culturas agrícolas e à rotulagem dos produtos por ele originados.



Figura 3 - Logótipo biológico da UE

Na Figura 3 está representado o logótipo criado a 24 de março de 2010 através do Regulamento (UE) nº 271/2010, este que altera o Regulamento (CE) nº 889/2008 e estabelece normas de execução do Regulamento (CE) nº 834/2007. Este símbolo é utilizado e apresentado ao consumidor na embalagem que envolve do produto biológico e só pode ser usado em produtos que sejam certificados por uma entidade de controlo autorizada (European Commission, 2022). Todos os produtores e comerciantes que pretendam comercializar este tipo de produtos devem estar registados por um organismo de controlo público ou privado que tem a responsabilidade de garantir o cumprimento das regras da União Europeia (DGADR, 2022).

1.4.3. Resíduo Zero

Até hoje ainda não existe uma descrição concreta do que significa este tipo de agricultura. Este método é relativamente recente e surge como resposta à necessidade de se cuidar cada vez mais do ambiente e à crescente preocupação do consumidor no que toca aos químicos utilizados nos alimentos que ingerem e à sua sustentabilidade.

De um modo geral, quando as substâncias ativas permitidas para uma determinada cultura se encontram abaixo do (Limite de Quantificação - $LQ < 0,01\text{ppm}$) poderá considerar-se como “Resíduo Zero”. O protocolo a seguir por cada empresa/agricultor deste tipo de agricultura depende sempre da entidade que assegura e monitoriza o seu cumprimento deste modo de produção.

A produção de frutas e legumes baseada nesta metodologia, assenta na utilização moderada de pesticidas essencialmente na fase inicial da cultura até determinado tamanho do fruto/legume. Estão definidos critérios inerentes a este modo de produção, que têm de ser cumpridos pelos produtores e que são acompanhados por uma empresa certificadora.

No âmbito do estágio, foi possível consultar um Protocolo deste modo de produção, onde se verificou a existência de Obrigações Maiores e de Recomendações, sendo necessário cumprir 100% das Obrigações Maiores e pelo menos 50% das Recomendações, para se considerar a cultura com “Resíduo Zero”. Estas Obrigações e Recomendações são, de uma forma geral focadas na biodiversidade e na aplicação de pesticidas, nutrientes e adubos. O incumprimento do protocolo implica que o produto em causa não seja considerado “Resíduo Zero” e passe automaticamente a ser associado a produto convencional (Proteção Integrada). Os produtores devem ainda possuir certificados (reconhecidos internacionalmente) de Boas Práticas Agrícolas e de Boas Práticas de Higiene no Armazém e devem ser acompanhados por um técnico experiente com formação específica. A aplicação de fitofármacos deve ser justificada manifestando-se a sua necessidade, sendo apenas utilizados os que são permitidos no país de produção e deve recorrer-se a metodologias alternativas à luta química que favoreçam o ecossistema. Anualmente, os produtores são submetidos a auditorias por parte da entidade certificadora e a um controlo analítico (análises multi-resíduos), sendo que os resultados destas análises têm obrigatoriamente que ser $<0,01\text{ppm}$.

2. Materiais e Métodos

2.1. Métodos de análise de pesticidas em hortofrutícolas

Tal como a própria indústria fitofarmacêutica, também os métodos de deteção e análise para estes tipos de produto foram evoluindo ao longo do tempo. Métodos esses que nos últimos anos têm sido alvo de uma crescente exploração científica, com o objetivo de tornar o processo mais rápido, mais eficaz e mais económico (Anastassiades et al., 2007).

Para a identificação e quantificação de pesticidas nas amostras de hortofrutícolas foram usados os métodos de Cromatografia Gasosa – Espectrometria de massa (GC-MS/MS) e Cromatografia Líquida – Espectrometria de massa (LC-MS/MS), ambos os processos antecidos de uma extração pelo método QuEChERS.

2.2. Preparação da amostra – QuEChERS

A primeira fase de preparação da amostra passa pela extração do analito da mesma. Para este efeito mistura-se uma porção de fruta/legume pré-refrigerada por 12 horas (porção que represente a amostra por completo) com gelo seco e é feita uma homogeneização desta mistura com o objetivo de aumentar a área de contacto e quebrar ligações que constituem as estruturas celulares. Do produto homogeneizado são pesados e transferidos 10g para um tubo de centrifugação (50 ml). É importante que, depois deste processo, a amostra se mantenha fria de modo a prevenir a decomposição do analito. Nesta altura do processo são adicionados 10 ml de acetonitrilo para extrair os pesticidas do alimento, formando-se um solvente apolar (éter de petróleo). São adicionados também 100 µl de solução ISTD (4-metil-2-pentanol), um solvente com uma limitada solubilidade em água, mas miscível com grande parte dos compostos orgânicos, característica esta que facilita o manuseamento da amostra, torna os resultados mais precisos e minimiza possíveis erros na transferência de líquidos. Para concluir esta primeira fase de extração, agita-se vigorosamente a amostra durante 1 minuto.

No passo posterior é adicionada uma mistura de sais composta por 4g de $MgSO_4$, 1g de NaCl, 1g de Na_3 Citrato desidratado e 0,5g de Na_2H Citrato, que separa o acetonitrilo da fase aquosa, ajustando também o pH para 5-5,5 (valor para o qual grande parte dos pesticidas estão estabilizados). Para concluir este passo, agita-se novamente a amostra por 1 minuto e

centrifuga-se por 5 minutos (3000 U/min) para permitir uma eficiente separação líquido-líquido entre compostos da amostra e da matriz.

Existem algumas exceções no procedimento para frutos/legumes com teores de gorduras mais elevados (recomendada a aplicação de padrão interno no fim do procedimento), para amostras com uma composição em água de 25-80% (necessária adição de água para perfazer as 10g de água – $X = 10g$ - quantidade de água em 10g de amostra) ou <25% (adição de água a <4°C para compensar o aumento de temperatura causada pela adição de sais), para amostras com pH<3 (necessário proteger os compostos que tornam o meio ácido com uma solução de NaOH – concentração da solução depende da matriz em causa) (Anastassiades, 2003).

2.3. Análise da amostra

Depois de extraídos os analitos é necessária uma análise de cromatografia GC-MS/MS ou LC-MS/MS, dependendo do composto que se pretende analisar. Ambos os tipos de cromatografia são capazes de indicar os dados referentes ao peso molecular, à estrutura, identidade e quantidade dos seus constituintes.

A GC-MS/MS é uma ferramenta comumente usada para analisar produtos químicos voláteis ou termicamente estáveis. Ao utilizar esse método, a amostra é vaporizada e injetada num cromatógrafo gasoso – fase móvel (tempo de retenção – é uma característica única de cada composto, o que torna possível a sua identificação), onde é separada e os seus compostos ficam retidos por uma coluna cromatográfica. Em seguida, os compostos separados são detetados por um espectrofotómetro.

A LC-MS/MS, por outro lado, é mais apropriada para análise de fitofármacos solúveis em solventes orgânicos e termicamente instáveis. Neste método, dissolve-se a amostra utilizando um solvente adequado e injeta-se no cromatógrafo líquido, onde ocorre a separação de compostos (fase móvel). Compostos estes que são posteriormente detetados na fase estacionária, através de uma coluna cromatográfica capaz de reter (fase estacionária) e são depois identificados e quantificados pelo espectrofotómetro.

No espectrofotómetro (MS/MS) é a fase de identificação dos compostos, onde os analitos são ionizados. É fornecida energia às moléculas para se conseguir identificar o

composto e é ainda medida a intensidade com que são fragmentados os iões presentes para a quantificação.

3. Análise de Resultados

De acordo com o plano anual de controlo de análises de rotina da empresa, foram recolhidas amostras de frutas e legumes para a identificação e quantificação de fitofármacos ao longo do período compreendido entre os anos de 2019 e 2022. De mais de 2000 análises realizadas (63% em legumes e 37% em frutas), em 3,3% do total de análises foram identificadas anomalias no que toca ao conteúdo em pesticidas. A partir dos resultados obtidos foi possível identificar e quantificar todos os fitofármacos presentes em cada amostra, tendo em conta a não conformidade detetada (substância ativa não permitida para a cultura em Portugal ou acima do Limite Máximos de Resíduos – LMR legislado).

Do total de amostras analisadas nos 4 anos, 2% encontravam-se acima do LMR e 1,3% continham substâncias não permitidas para a cultura em questão.

Dentro dos resultados não conformes, 18% correspondiam a produtos de origem estrangeira, todos por apresentarem uma ou mais substâncias ativas com concentrações acima ao valor de LMR estipulado. Desses resultados, 8,3% foram provenientes de culturas europeias (6 de Espanha e 1 de França) e 9,5% com origem fora da Europa (3 do Brasil, 2 da Argentina, 1 da Costa Rica, 1 da China e 1 das Ilhas Maurícias).

Os regulamentos e legislações em relação a produtos fitofarmacêuticos variam de país para país, isto significa que, para que um país possa exportar o seu produto, é sempre necessário ter em conta as substâncias ativas permitidas e os LMR's impostos pelo país que os está a importar (Martins, 2021).

Tabela 2 – Tipologias de fitofármacos detetados em resultados não conformes

Fitofármacos (Tipologias)				
Fungicidas	Inseticidas	Herbicidas	Nematodocidas	Acaricidas
64%	29%	6%	0,05%	0,05%

Na Tabela 2 encontram-se diferenciadas todas as tipologias de fitofármacos identificados e quantificados nos resultados não conformes (num só resultado podem ser identificados vários pesticidas, mas só haver não conformidade relativamente a um deles). No total de amostras não conformes entre 2019 e 2022, detetou-se um total de 225 fitofármacos, dos quais a maior parte foram fungicidas, representando esta tipologia cerca de 64% das deteções. Os inseticidas foram a segunda categoria mais frequentemente detetada com uma fatia de aproximadamente 29%. Para além destas duas categorias que, em conjunto representam 93% dos pesticidas detetados, foram ainda detetados, com uma expressão muito menor, herbicidas, nematodocidas e acaricidas. Estas 3 categorias representam, aproximadamente, os restantes 7%, tendo os herbicidas uma parte substancial dessa percentagem com 6%.

De acordo com a literatura, em 2020, de 9 715 929 kg de fitofármacos vendidos em Portugal, os fungicidas representaram cerca de 65% do total de vendas de fitofármacos. No ano seguinte a quantidade de pesticidas vendidos diminui ligeiramente (9 608 978 kg), havendo um aumento de 1 ponto percentual para a venda de fungicidas (66%). Portugal tem um clima mediterrânico, que é caracterizado por ter invernos frios e húmidos e verões quentes e secos, condições que são favoráveis ao crescimento de fungos (DGAV, 2014). Num estudo realizado por Amaro em 1982 foi possível concluir que as pragas mais frequentes na agricultura portuguesa são fungos (46%), insetos (46%). As alterações climáticas e o consequente aumento da temperatura favorecem o aparecimento de fungos e vírus e estimulando também o aparecimento de outras espécies exóticas (aplicável também aos insetos), sendo os insetos também infetados, tornam-se num vetor para estas doenças.

Tabela 3 – Diferenciação dos resultados não conformes (2019-2022)

Substância(s) ativa(s) não permitida(s) (em Portugal)	Substância(s) ativa(s) acima do LMR	Ambas as irregularidades
42%	57%	1%

A partir da tabela 3 é possível identificar que, dos resultados não conformes, a maioria estão relacionados com a transposição do Limite Máximo de Resíduos definido para as culturas em questão, representando assim cerca de 57% das anomalias.

Das não conformidades, em 42% foram detetadas substâncias ativas não permitidas (em Portugal) para as respetivas culturas. Em 1% das incidências ocorreram os dois tipos de irregularidade.

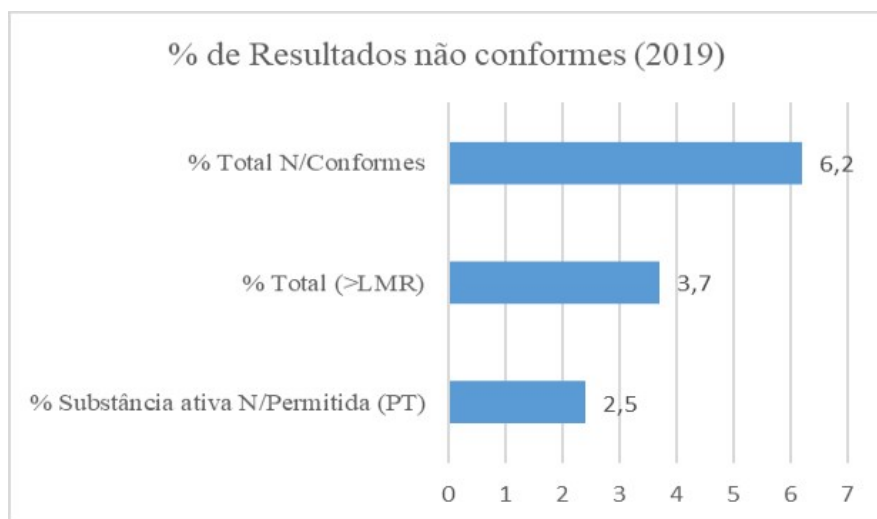


Figura 4 – % de NC no ano de 2019 distinguidas pela sua causa

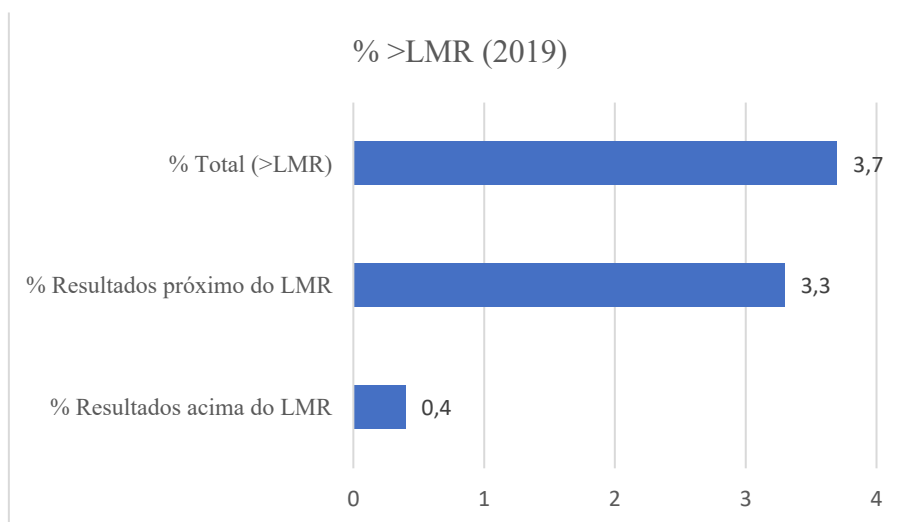


Figura 5 – Resultados >LMR de 2019 consoante a sua gravidade

Particularizando, 2019 foi o ano com maior percentagem de incidências. Em mais de 200 amostras houve uma taxa de 6,2% de não conformidades, 4,5% correspondem a legumes e 1,7% a frutas. Do total de resultados deste ano, 2,5% foi por detecção de substâncias ativas não permitidas para a respetiva cultura e 3,7% por ultrapassarem o LMR regulamentado.

Detetou-se uma maior incidência de amostras com resultados não conformes próximos do LMR legislado (3,3%) e uma expressão mínima de resultados com LMR acima do legislado (0,4%).

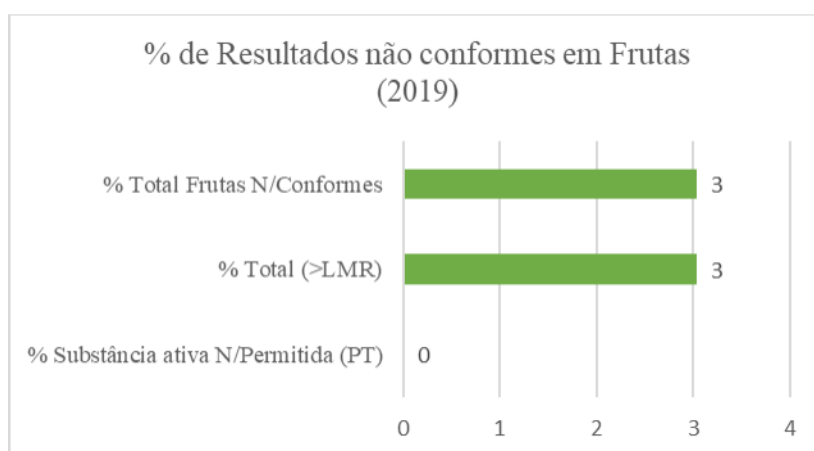


Figura 6 - % de NC distinguidas pela sua causa para frutas (2019)

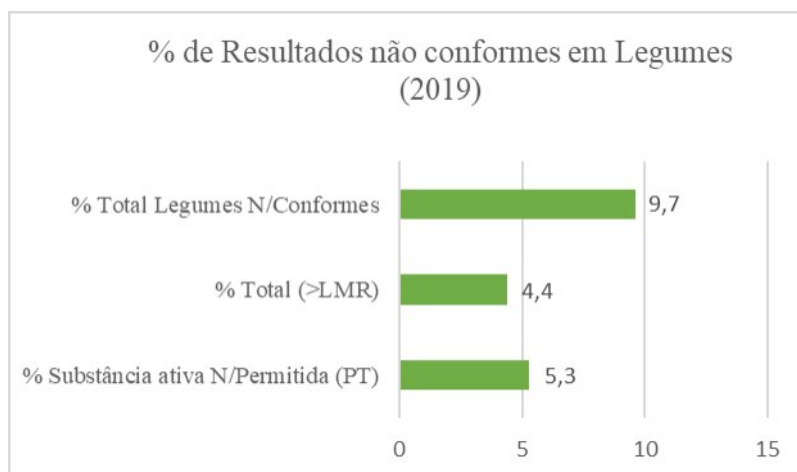


Figura 7 - % de NC distinguidas pela sua causa para legumes (2019)

Encontram-se representados nas figuras 6 e 7 os gráficos com os resultados de não conformidades das duas categorias em separado, calculados a partir do total de amostras analisadas em cada uma delas. Nas frutas, todos os resultados obtidos das análises foram considerados não conformes por apresentarem valores superiores ao LMR regulamentado para as respectivas culturas. Nos legumes houve uma maior incidência de resultados não conformes devido à presença de substâncias não permitidas para os respectivos géneros alimentícios do que por ultrapassagem do LMR regulamentado, representando cerca de 5,3% e 4,4%, respetivamente.

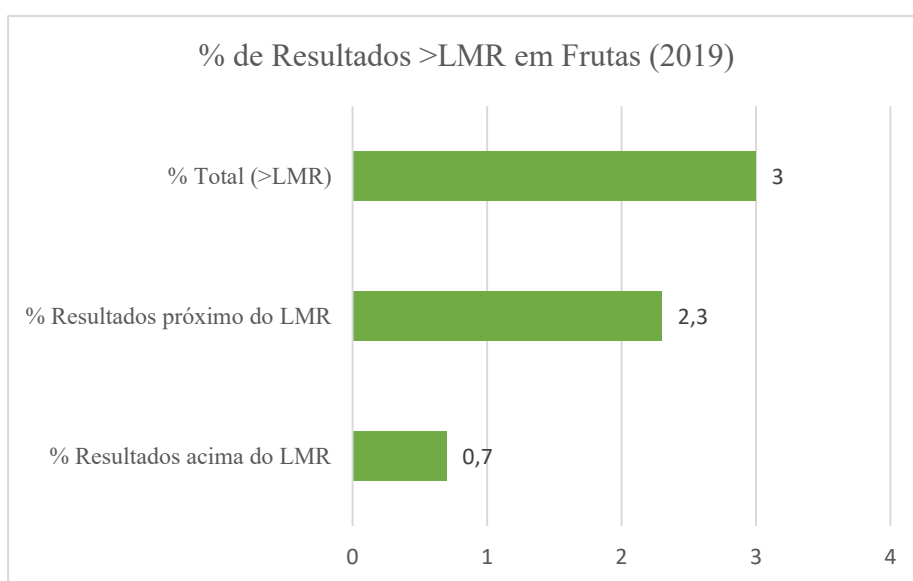


Figura 8 – Resultados >LMR de 2019 consoante a sua gravidade (frutas)

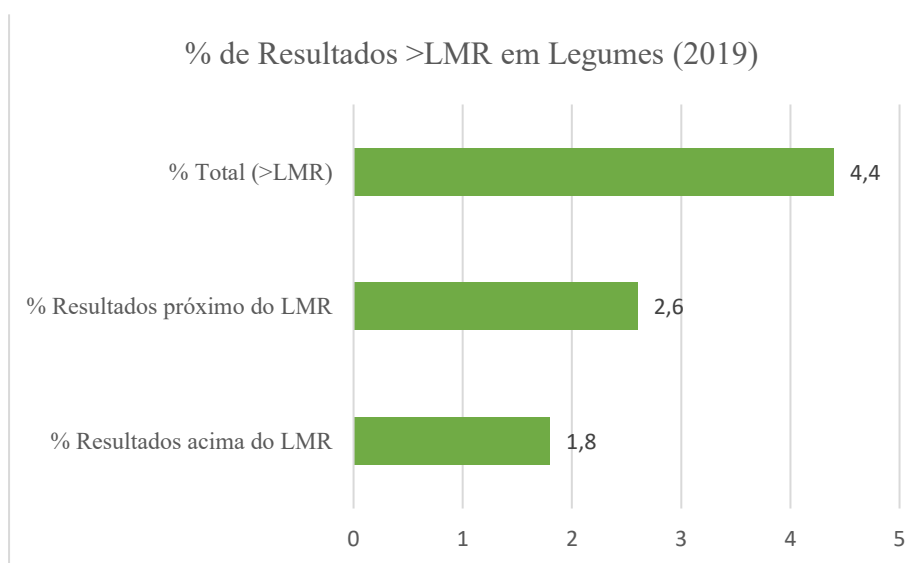


Figura 9 – Resultados >LMR de 2019 consoante a sua gravidade (legumes)

Avaliando os motivos dos resultados não conformes por ultrapassagem do LMR nas duas diferentes categorias, é possível observar pelas figuras 8 e 9 que, de um modo geral, maior parte dos resultados ficaram próximos do LMR regulamentado (2,3% nas frutas e 2,6% nos legumes), apesar de que nos legumes a percentagem de resultados acima do LMR foi considerável (1,8%), ao contrário da categoria das frutas que teve apenas 0,7% das suas análises com níveis de substâncias ativas acima do tabelado.

Tabela 4 – Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2019 por ordem decrescente (de cima para baixo)

Frutas	Legumes
Fludioxonil (F)	Ciprodinil (F)
Tebuconazol (F)	Fludioxonil (F)
Lambda-Cialotrina (I)	Tiametoxame (I)
Tetrahidroftalimida (F)	Propamocarbe (F)
Difeconazol (F)	Fluopicolide (F)
Iprodiona (F)	Azoxistrobina (F)

Dos resultados não conformes em 2019, 55% foram detetados em legumes e 45% detetados em frutas.

Os pesticidas encontrados com mais regularidade na categoria dos legumes foram o ciprodinil (fungicida do grupo das anilino pirimidinas), o fludioxonil (fungicida do grupo dos fenilpirróis) e o tiametoxame (inseticida do grupo dos neonicotinóides), representando cada um cerca de 10,3% das ocorrências. O quarto fitofármaco mais utilizado foi o propamocarbe (fungicida do grupo dos carbamatos) que apareceu em 7,7% das ocasiões.

Nas frutas, os mais frequentes foram o fludioxonil (fungicida do grupo dos fenilpirróis) com uma representatividade de 12,5%. Depois do fludioxonil, o tebuconazol (fungicida do grupo dos triazóis) e lambda-cialotrina (inseticida do grupo dos piretróides) foram mais utilizados com uma taxa de 9,4%. Com uma representação de 6,3%, foram quantificados também o tetrahidroftalimida (fungicida do grupo das imidas), o difeconazol (fungicida do grupo dos triazóis) e a iprodiona (fungicida do grupo dos dicarboximidas).

Do total de produtos fitofarmacêuticos detetados em legumes no ano de 2019, mais de metade foram fungicidas (64%), representando os inseticidas 36%. No caso das frutas a tendência nos fungicidas foi de idêntica proporção detetando-se, ocorrendo em 63% do total de pesticidas em frutas. 9% correspondeu ao percentual NC de inseticidas.

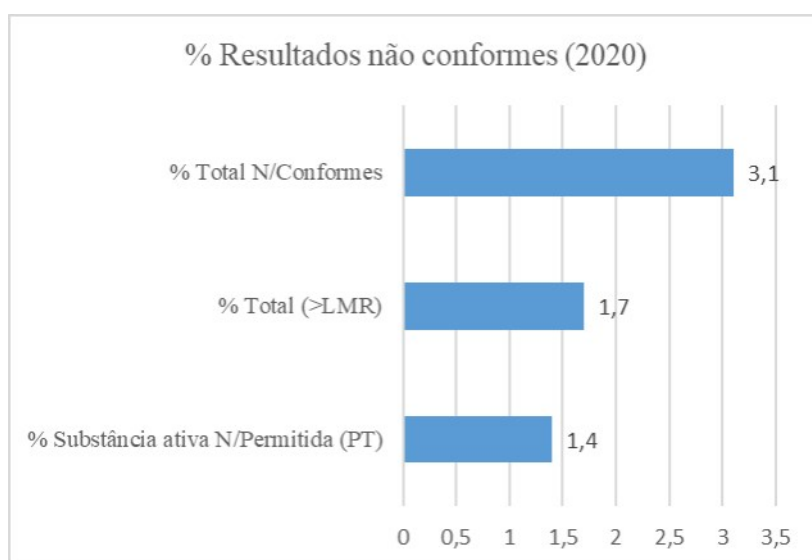


Figura 10 - Total de não conformidades no ano de 2020 distinguidas pela sua causa

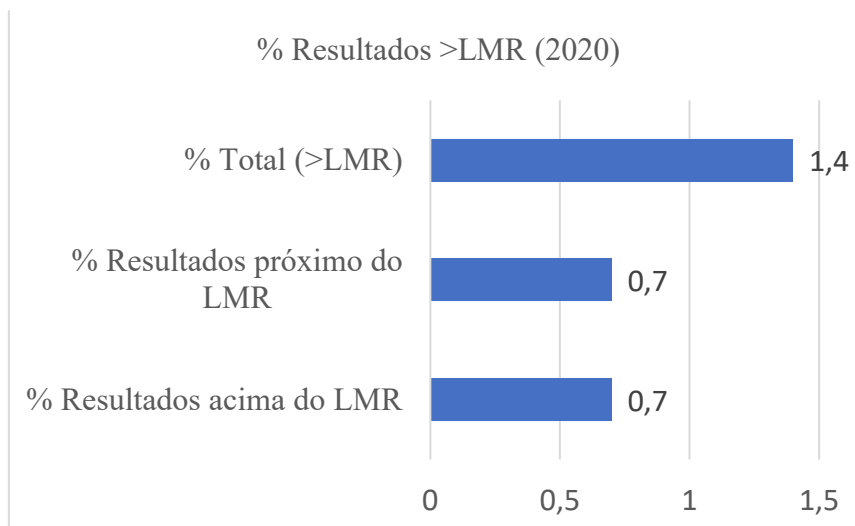


Figura 11 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade

Em 2020 houve um aumento significativo do nº de amostras analisadas, dado que se realizaram cerca de 800 testes. Dessas amostras (34% eram frutas e 66% legumes), 3,1% foram consideradas não conformes, 1,1% do total de resultados correspondente a frutas e 2% a legumes.

Das amostras de fruta, 1% foram dadas como não conformes por apresentarem uma substância ativa não permitida para a cultura e 2,1% por apresentarem uma ou mais substâncias ativas acima do LMR. Já para os legumes, 1,4% das amostras foram consideradas não conformes por conter substâncias ativas com níveis superiores ao LMR estabelecido e 1,6% corresponde a resultados em que se detetaram substâncias não permitidas em Portugal.

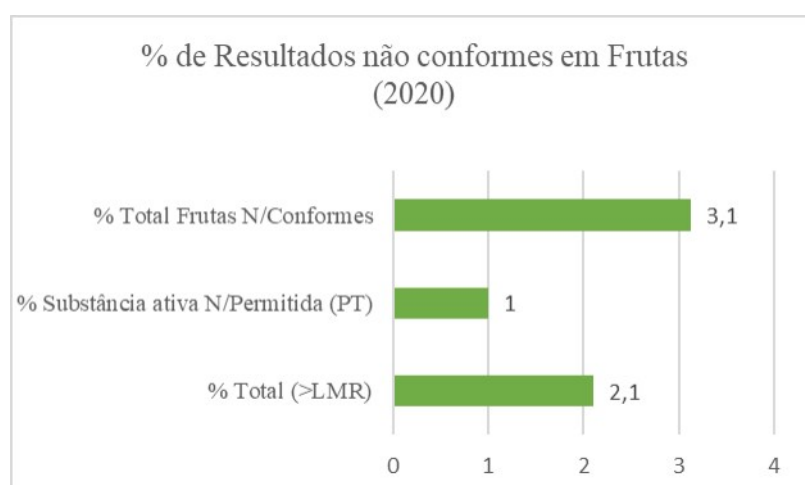


Figura 12 - % de NC distinguidas pela sua causa para frutas (2020)

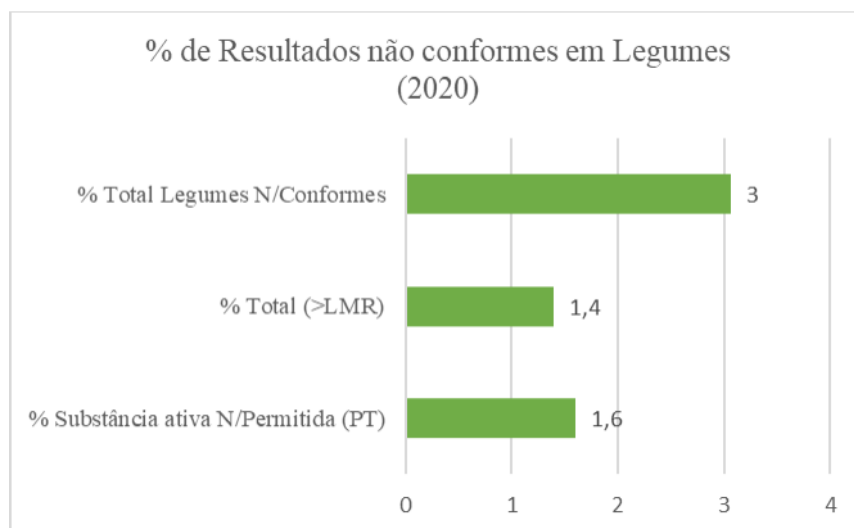


Figura 13 – % de NC distinguidas pela sua causa para legumes (2020)

Nas figuras 12 e 13 são apresentados os resultados de não conformidades das duas categorias em separado, calculados a partir do total de amostras analisadas para cada uma delas. Em relação ao ano de 2019 houve uma diminuição muito significativa na % de legumes em estado de não conformidade, uma descida de cerca de 6 pontos percentuais, mesmo com uma amostra de resultados muito maior. A proporção entre resultados que ultrapassaram o LMR e resultados em que foram detetadas substâncias não permitidas foi idêntica ao ano de 2019.

Nas frutas, pode admitir-se que a % de resultados não conformes se manteve, no entanto, ocorreram mais não conformidades devido à presença de substâncias ativas não permitidas nas respetivas culturas.

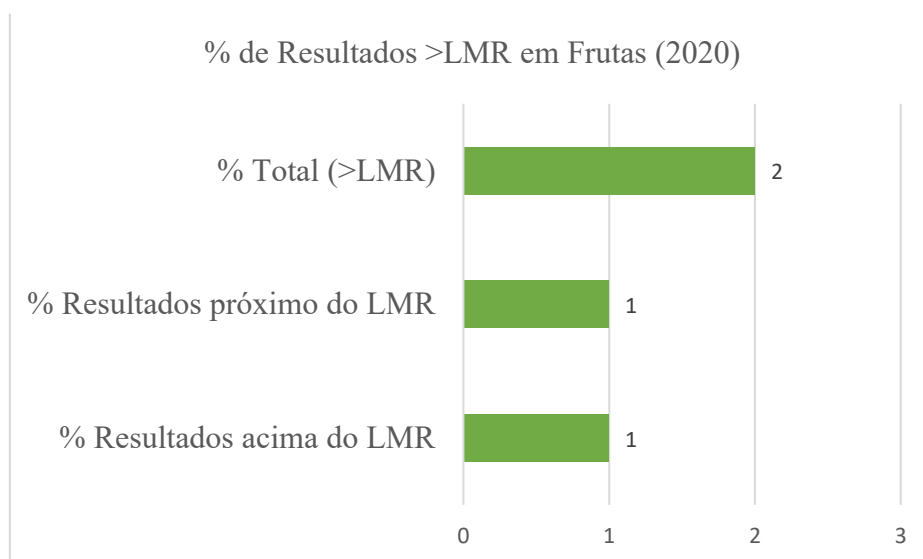


Figura 14 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade em frutas

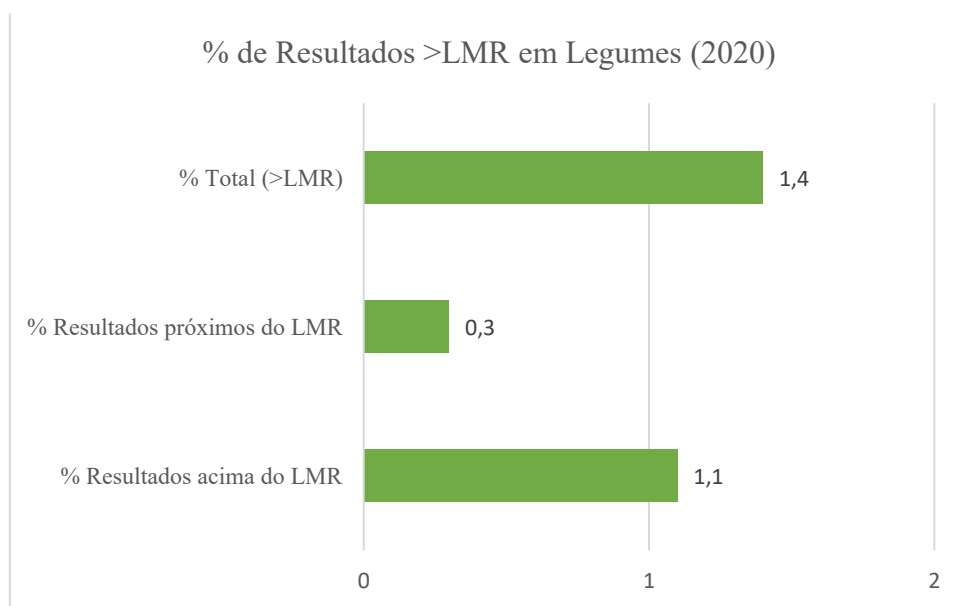


Figura 15 - Resultados >LMR de 2020 consoante a sua gravidade em legumes

Nas figuras 14 e 15 estão representados os resultados relativos à gravidade da ultrapassagem do LMR para ambas as categorias. Comparativamente ao ano de 2020, houve uma diminuição geral de não conformidades que envolveram o LMR. Nas frutas foi de 3% para os 2% e nos legumes a diminuição foi bem mais significativa, descendo 3 pontos percentuais.

Nas frutas, foram idênticas as percentagens para os resultados acima do LMR e para os resultados próximos do LMR. Nos legumes houve uma maior % para resultados acima do LMR (1,1%) comparativamente aos resultados próximos do LMR (0,3%).

Tabela 5 - Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2020 por ordem decrescente (de cima para baixo)

Frutas	Legumes
Boscalide (F)	Ditiocarbamatos (F)
Clorpirifos (I)	Boscalide (F)
Fludioxonil (F)	TFNA/TFNG (I)
Tetrahidroftalimida (F)	Flonicamida (I)
Captana (F)	Tiametoxame (I)
<u>Piraclostrobina (F)</u>	<u>Propamocarbe (I)</u>

Em 2020, foram detetados 68 pesticidas, 43% correspondem a fitofármacos utilizados em frutas e 57% correspondem aos legumes.

Os pesticidas detetados com maior frequência para os legumes foram os ditiocarbamatos (fungicida do grupo dos organosulfurados), cuja utilização foi de 10,3% do total de pesticidas em legumes. O boscalide (fungicida do grupo das carboxamidas) representou cerca de 7,7% das utilizações. Com uma representatividade de 5,1%, foram identificados o TFNG/TFNA (inseticidas metabolitos da flonicamida), a flonicamida (inseticida do grupo das pirazolinonas), o tiametoxame (inseticida do grupo dos neonicotinóides), o propamocarbe (fungicida do grupo dos carbamatos) e a clotianidina (inseticida do grupo dos neonicotinóides).

Nas frutas, as SA detetadas mais frequentemente foi o boscalide (fungicida do grupo das carboxamidas) com 10,3% de representatividade. O clorpirifos (inseticida do grupo dos organofosforados), o fludioxonil (fungicida do grupo dos fenilpirróis), a tetrahydroftalimida (fungicida do grupo das imidas) e a captana (fungicida do grupo dicarboximidas) foram também dos mais populares entre os pesticidas utilizados em 2020, com uma taxa de 6,9% de utilização cada um.

Do total de produtos fitofarmacêuticos utilizados em legumes no ano de 2020, registou-se que quase metade das substâncias ativas utilizadas foram fungicidas (49%) e uma taxa de inseticidas próxima da dos fungicidas (44%).

Dos pesticidas utilizados em frutas, 81% corresponde a fungicidas e apenas 16% foram deteções de inseticidas.

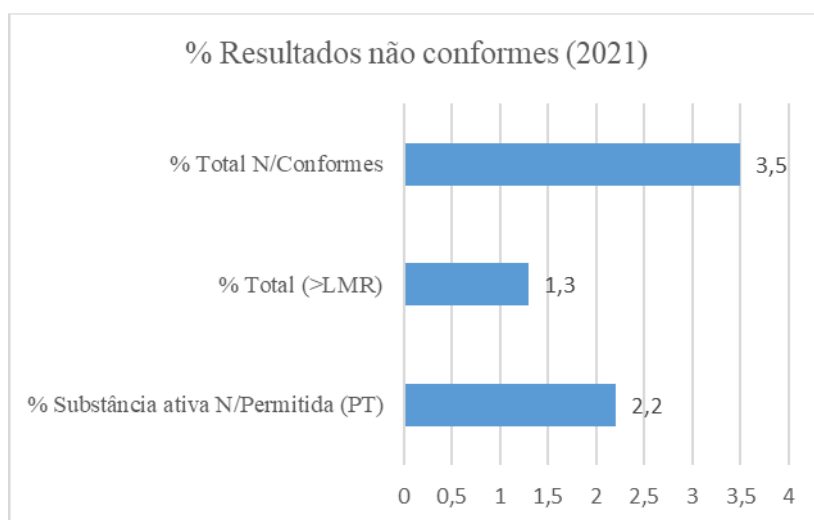


Figura 16 - Total de NC no ano de 2021 distinguidas pela sua causa

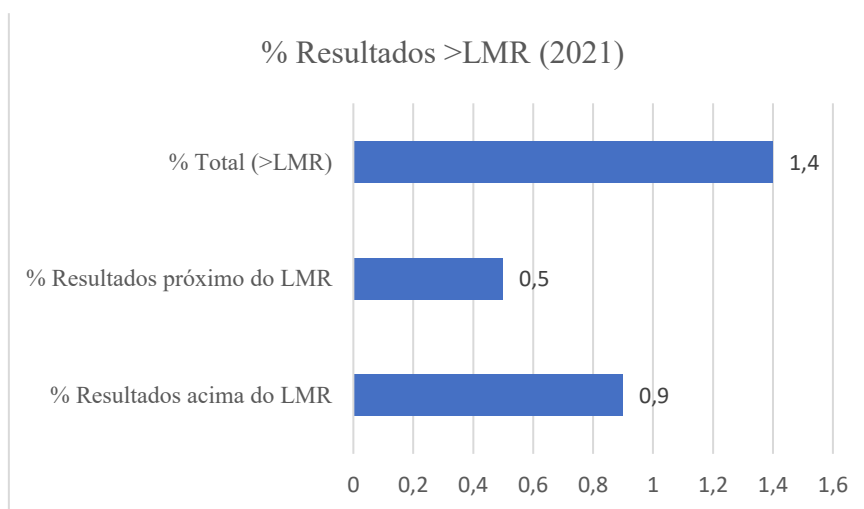


Figura 17 – Resultados >LMR de 2021 consoante a sua gravidade

No ano de 2021 (testadas mais de 700 amostras) a percentagem de não conformidade nos resultados foi de 3,5%, um aumento de 0,4 pontos percentuais face ao ano de 2020. Da totalidade de amostras examinadas, 3,61% corresponde a legumes e 3,2% a frutas. 1,3% do total de amostras corresponde a casos em que foi ultrapassado o nível de LMR previamente regulamentado (0,5% resultados próximos do LMR e 0,9% acima do LMR) e 2,2% por apresentarem no seu relatório a identificação de pesticidas ilegais para as culturas em questão.

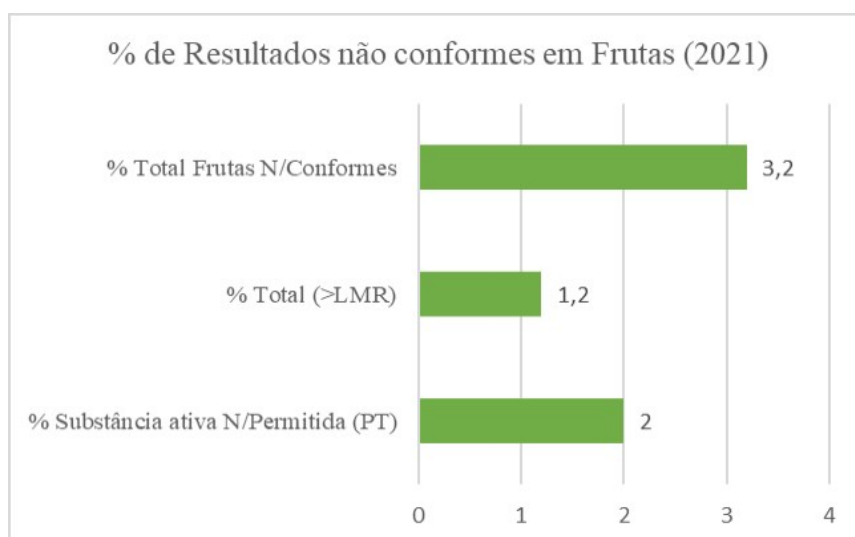


Figura 18 - % de NC distinguidas pela sua causa para frutas (2021)

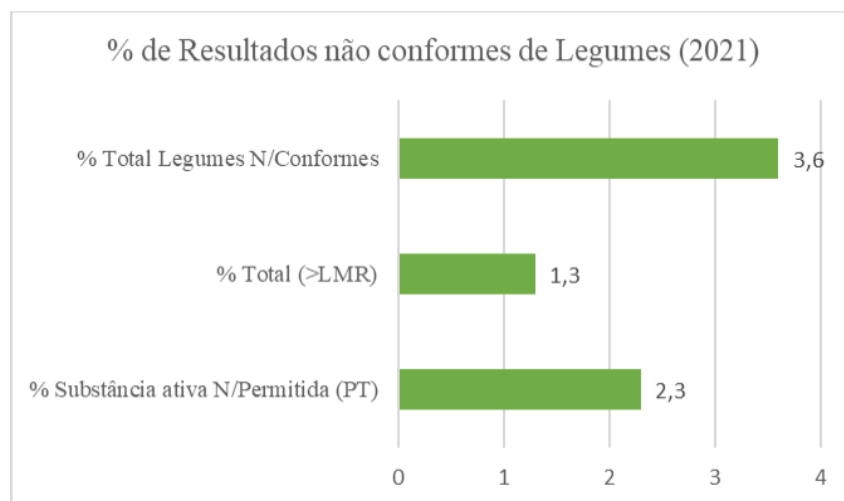


Figura 19 - % de NC distinguidas pela sua causa para legumes (2021)

A informação apresentada nas duas figuras anteriores refere-se à percentagem de não conformidades no ano de 2021 para as frutas e para os legumes. Relativamente às frutas, é possível aferir que não houve grandes alterações relativamente ao total de resultados não conformes apresentados no ano anterior, no entanto, houve um aumento de resultados por presença de substância ativa não permitida e uma diminuição de resultados invalidados por ultrapassagem do LMR. Na categoria dos legumes houve um ligeiro aumento no que toca à percentagem de não conformidades, apresentando também uma maior percentagem de resultados considerados não conformes pela presença de substâncias ativas não permitidas para as culturas.

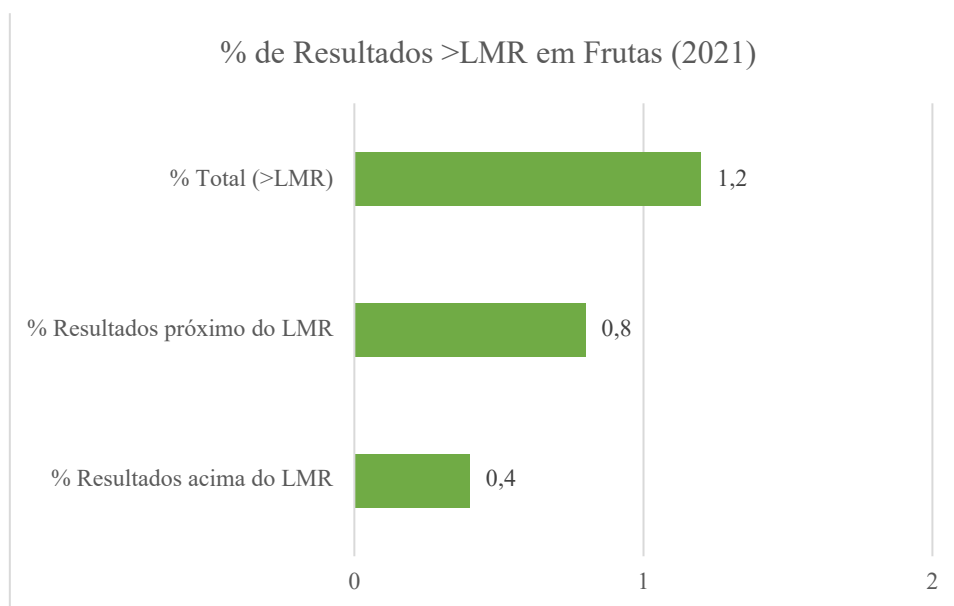


Figura 20 - Resultados >LMR de 2021 consoante a sua gravidade em frutas

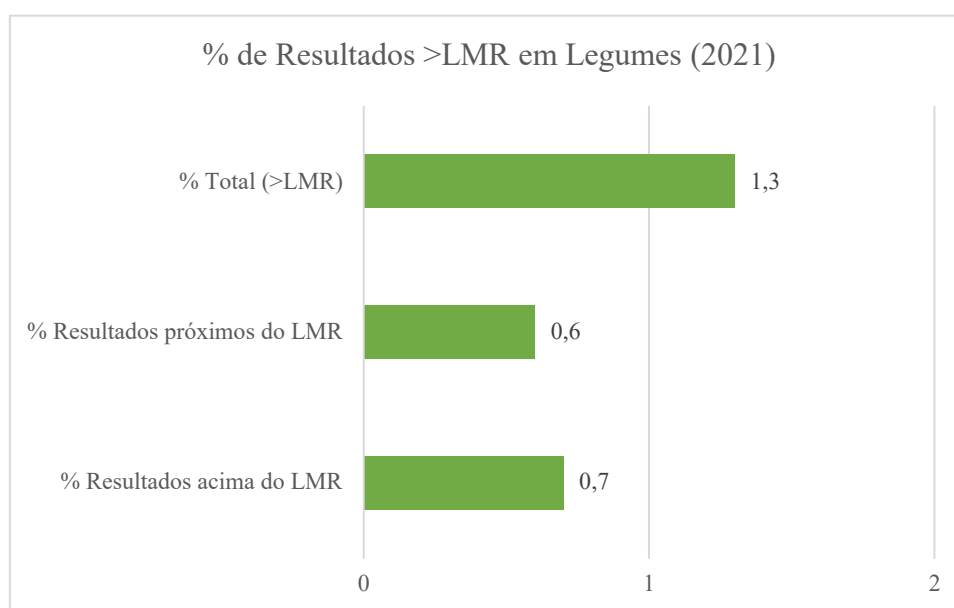


Figura 21 - Resultados >LMR de 2021 consoante a sua gravidade em legumes

Relativamente aos resultados não conformes por incumprimento do LMR em 2021, é possível identificar-se um pequeno decréscimo na sua percentagem comparativamente ao ano anterior na categoria das frutas, em que a percentagem de resultados próximos do LMR diminuiu para os 0,8% e enquanto que a percentagem de resultados acima do LMR teve uma

descida ligeiramente maior (de 1% para 0,4%). Na unidade dos legumes a percentagem de resultados acima do LMR diminuiu 0,4 pontos percentuais enquanto que % de resultados próximos do LMR aumentaram 0,3.

Tabela 6 - Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2021 por ordem decrescente (de cima para baixo)

Frutas	Legumes
Fludioxonil (F)	Ditiocarbamatos (F)
Imazalil (F)	Boscalide (F)
Deltametrina (I)	Perclorato (H)
Dimetomorfe (F)	Flonicamida (I)
Benomil + Carbendazime (F)	Deltametrina (I)
DEET (I)	Folpete (F)

Os fitofármacos identificados mais vezes nas amostras de legumes em 2021 foram os ditiocarbamatos (fungicida do grupo dos organossulfurados), representando 20% dos pesticidas presentes em legumes e o boscalide (fungicida do grupo das carboxamidas), com uma taxa

7,5%. Encontraram-se também o perclorato (herbicida), a flonicamida (inseticida do grupo das piridinas), a deltametrina (inseticida do grupo dos piretróides) o boscalide (fungicida do grupo das carboxamidas), o folpete (fungicida orgânico) e a ftalimida (fungicida – imida), todos eles representando 5% do total de pesticidas identificados em legumes.

Para as frutas foi mais predominante o uso de fludioxonil (fungicida do grupo dos fenilpirróis) e imazalil (fungicida do grupo dos triazóis), ambos com 8,3% das utilizações de produtos fitofarmacêuticos em frutas. Foram ainda detetados outros pesticidas como a deltametrina (inseticida do grupo dos piretróides), o dimetomorfe (fungicida do grupo dos morfolinos), a acetamiprida (inseticida do grupo dos neonicotinóides), os ditiocarbamatos (fungicida do grupo dos organossulfurados), benomil + carbendazime (fungicida do grupo dos benzimidazóis) e DEET (inseticida) com aproximadamente 4,2% de representatividade cada um.

Em 2021, detetou-se que a presença de fungicidas em resultados não conformes de legumes face ao ano anterior se manteve, com uma preponderância de 50%. Ao contrário dos inseticidas, que tiveram menos expressão (35%).

Na categoria das frutas, a taxa de uso de ambas as tipologias foi idêntica para as duas categorias. A taxa de fungicidas em resultados não conformes diminuiu significativamente comparando ao ano passado (58%). Já a taxa de inseticidas aumentou quase para o dobro (38%).

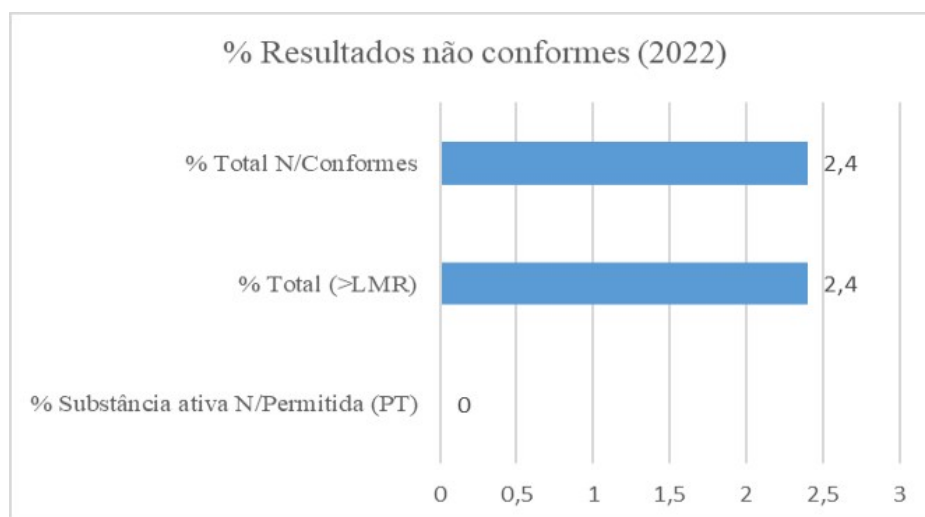


Figura 22 - Total de NC no ano de 2022 distinguidas pela sua causa

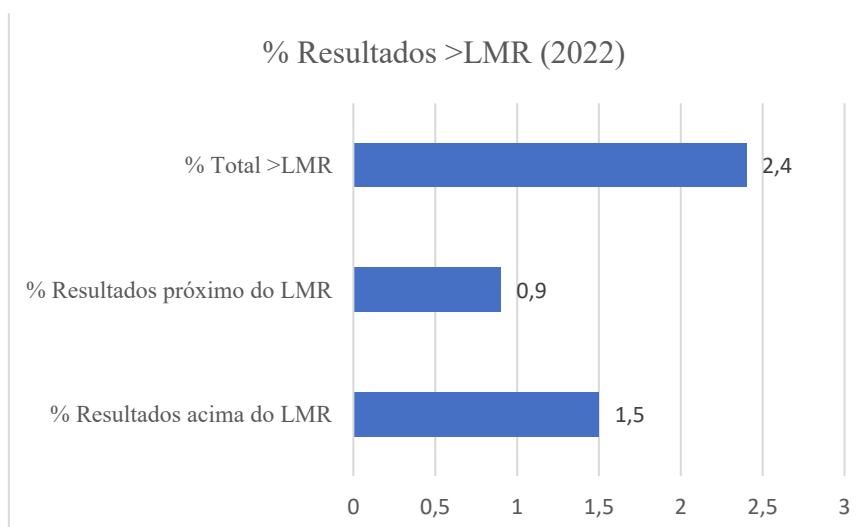


Figura 23 - Resultados >LMR de 2022 consoante a sua gravidade

2022 foi o ano em que houve menor taxa de resultados não conformes, em 2,4% foram encontradas irregularidades.

Das frutas analisadas, 1,5% correspondem a resultados não conformes, já nos legumes a percentagem foi maior, com 3%. Todas as amostras consideradas irregulares neste ano foram dadas como não conformes por apresentarem quantidades de substância ativa acima do LMR.

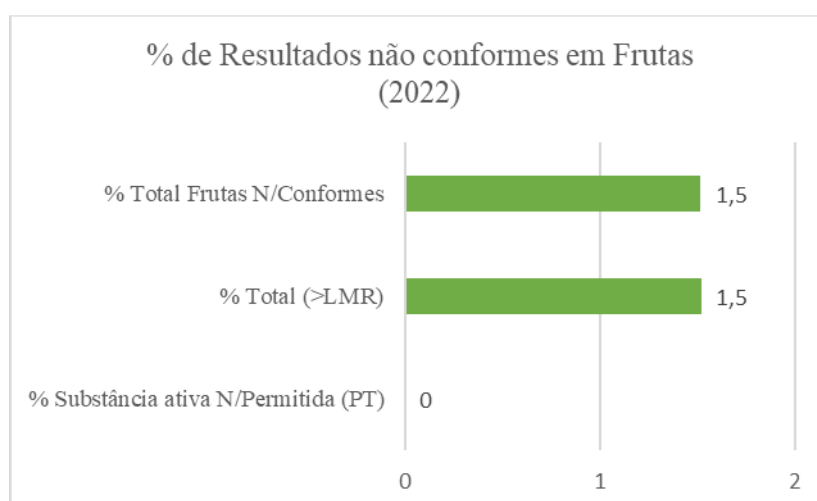


Figura 24 - % de NC no ano de 2022 distinguidas pela sua causa para as frutas

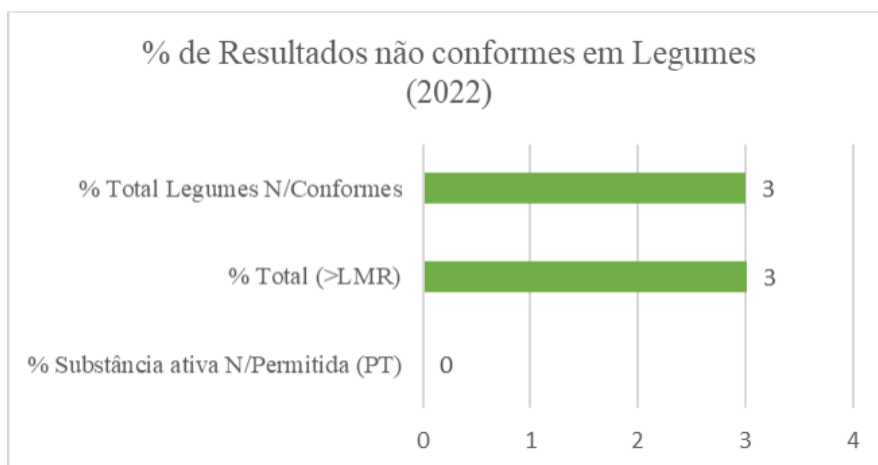


Figura 25 – % de NC no ano de 2022 distinguidas pela sua causa para legumes

Observando-se as figuras 24 e 25 é possível concluir que, em 2022, todos os resultados não conformes foram assim considerados devido à ultrapassagem do LMR, não havendo nenhum caso de não conformidade por presença de substâncias ativas não permitidas em nenhuma das categorias.

Para as frutas, a percentagem total de não conformidades desceu para metade, relativamente ao ano anterior. Nos legumes houve uma ligeira redução de casos não conformes, apesar da percentagem de casos por conteúdo de pesticidas >LMR ter aumentado para o dobro (comparando com o ano de 2021), os casos de não conformidades por presença de substâncias ativas não permitidas foram inexistentes.

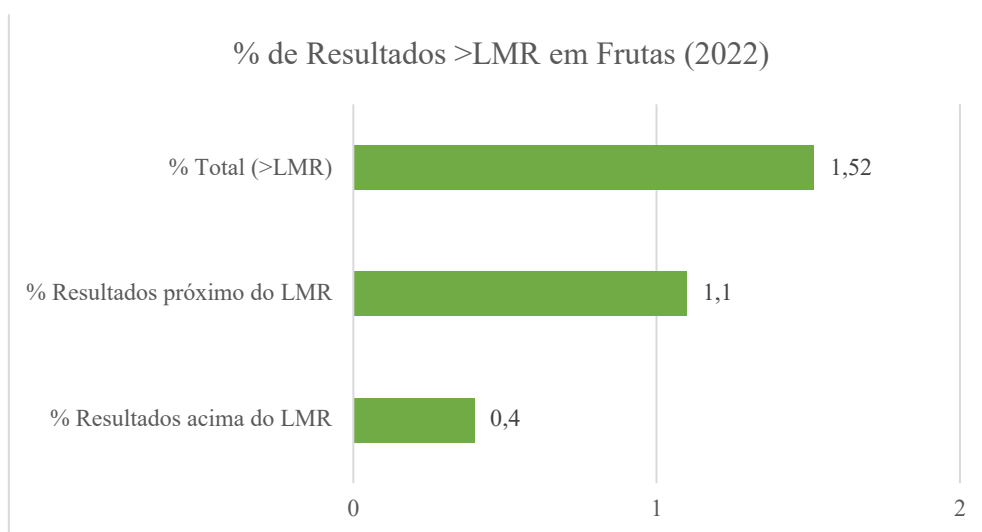


Figura 26 - Resultados >LMR de 2022 consoante a sua gravidade em frutas

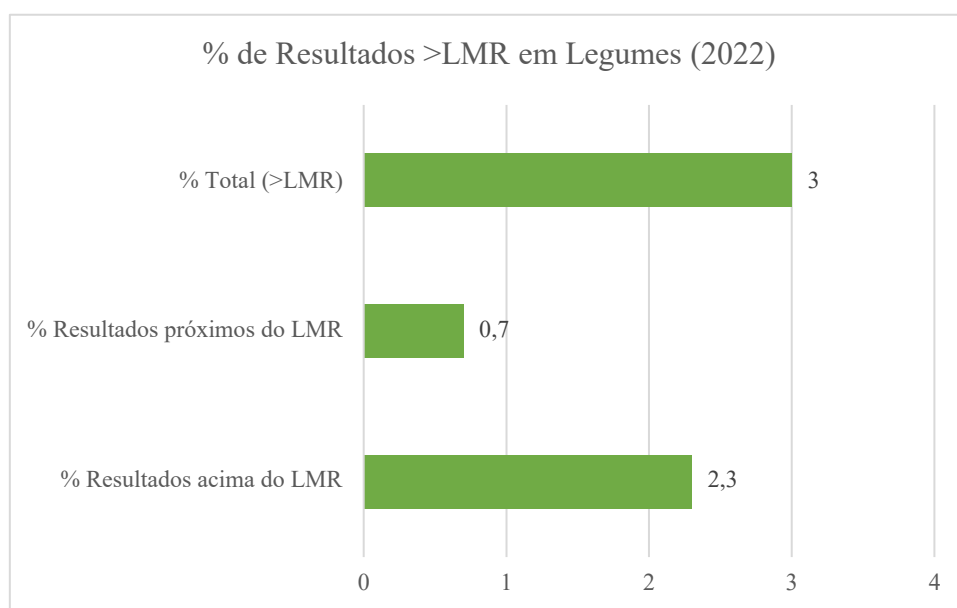
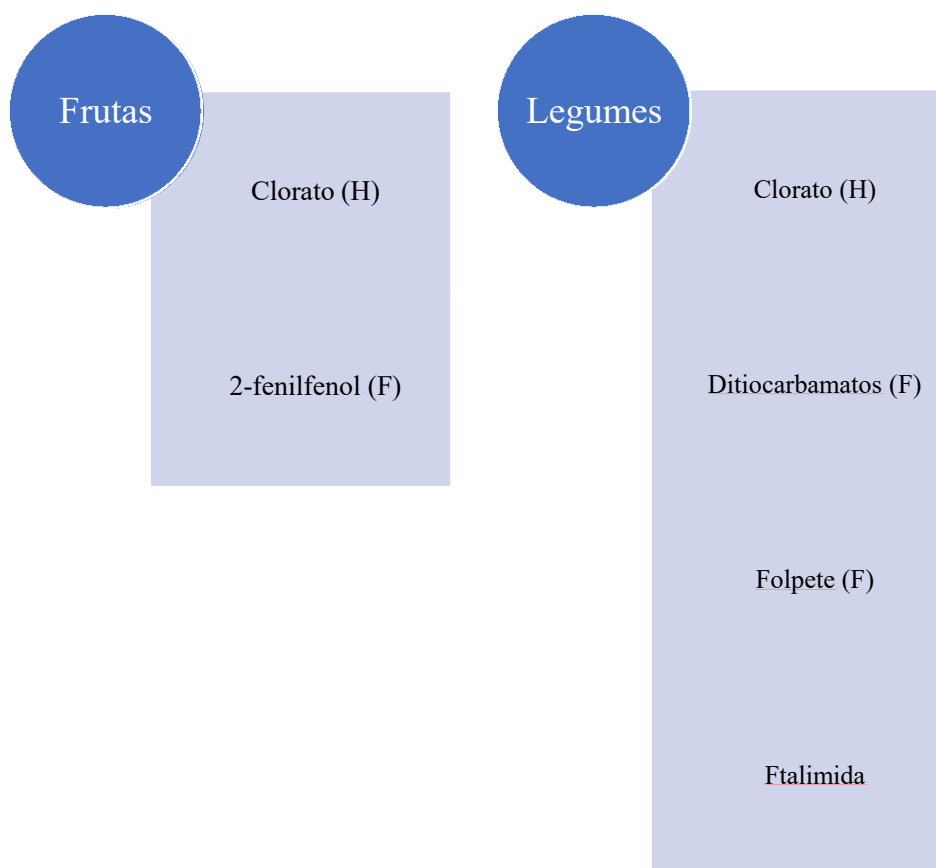


Figura 27 - Resultados >LMR de 2022 consoante a sua gravidade em legumes

Na área dos legumes, houve uma subida significativa relativamente a 2021 no que toca à percentagem de casos em que o resultado foi quantificado acima do LMR (dos 0,9% para os 2,3%), subida que também se verificou nos resultados acima do LMR.

Nas frutas a tendência foi diferente e com alterações menos consideráveis. Os resultados não conformes por apresentarem concentrações superiores ao LMR definido aumentou ligeiramente face ao ano de 2019, assim como os resultados próximos do LMR. A percentagem de resultados acima do LMR foi reduzida para metade, mas sem grande expressão.

Tabela 7 - Substâncias ativas mais frequentes no ano de 2022 por ordem decrescente
(de cima para baixo)



Em 2022 realizaram-se menos amostras relativamente a 2021 (mais de 600) e foi o ano em que foi detetado um menor número de pesticidas. 81% corresponderam a amostras de legumes e 19% a amostras de frutas.

Do total de substâncias ativas identificadas em legumes, as mais frequentemente detetadas foram o clorato (herbicida) com uma taxa de 29,4% e os ditiocarbamatos (fungicida do grupo dos organossulfurados) (23,5%). O folpete (fungicida orgânico) e a ftalimida representaram ambos a mesma percentagem de utilizações (11,8%).

No ano em que foram detetadas menos substâncias ativas nas frutas, os únicos pesticidas quantificados foram o clorato (herbicida) (66,7%) e o 2-fenilfenol (fungicida) (33,3%).

Para os legumes, a tipologia de substância ativa mais representada em 2022 foram os fungicidas (53%), mesmo assim o seu uso em % manteve-se, comparando com 2021. Quanto ao uso de inseticidas, este caiu cerca de 24 pontos percentuais relativamente ao ano passado, com uma taxa de 14%. Nos resultados não conformes de frutas não houve deteção de inseticidas, foram apenas detetados 2 fungicidas com uma expressão de 67% das substâncias ativas.

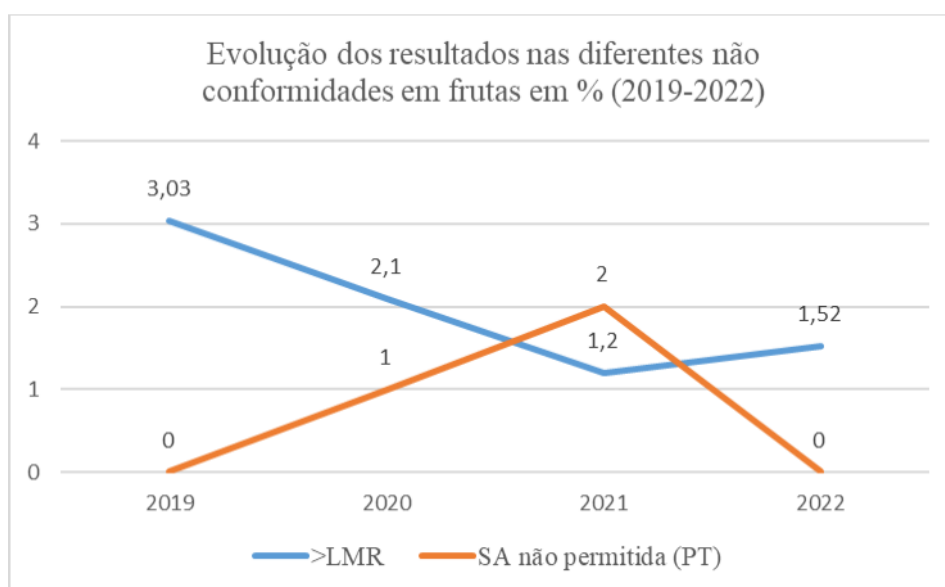


Figura 28 - Evolução dos resultados nas diferentes NC em frutas (2019-2022)

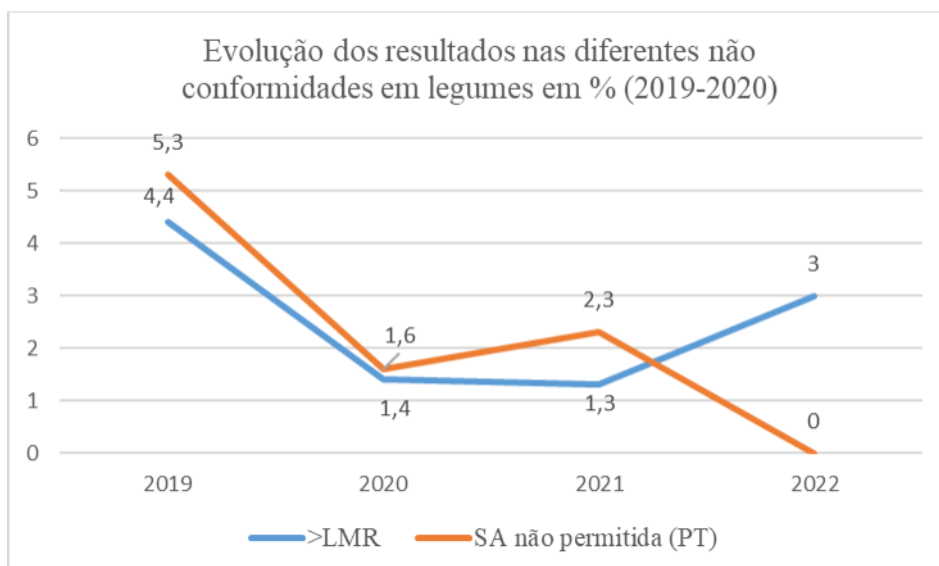


Figura 29 - Evolução dos resultados nas diferentes NC em legumes (2019-2022)

Em ambas as categorias, os resultados não conformes por apresentarem níveis de substâncias ativas acima do LMR foram diminuindo no espaço de tempo entre 2019-2021 (de 4,4% para 1,3% em legumes e de 3% para 1,2% em frutas), e aumentaram no ano seguinte, aumento este mais acentuado na categoria dos legumes (de 1,3% para 3%).

Relativamente às não conformidades causadas pela existência de substâncias não permitidas em amostras os resultados foram mais oscilantes. Nos legumes, houve uma descida acentuada de 2019 para 2020, mas no intervalo de tempo entre 2020 e 2021 aumentou ligeiramente e no último ano de análise desceu de até zero. Os resultados deste tipo de não conformidade tiveram sempre menos expressão comparativamente ao que aconteceu nos legumes, sendo que nos primeiros 2 anos de análise houve um aumento para os 2%, e no último ano voltou a ser nula a presença destes resultados, tal como no primeiro ano (2019).

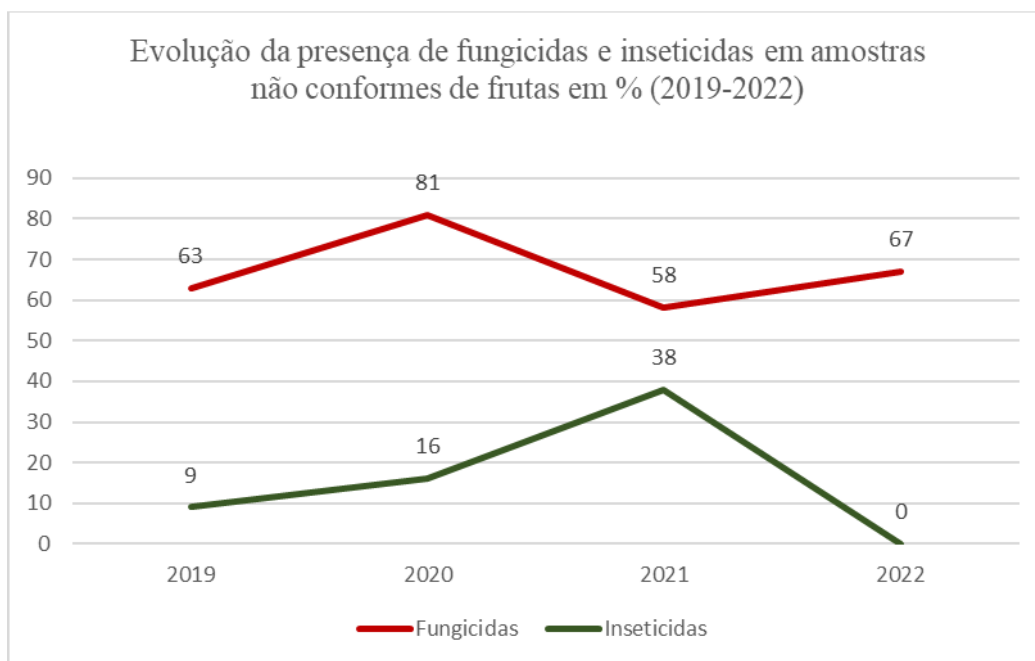


Figura 30 - Evolução da presença de fungicidas e inseticidas em amostras não conformes de frutas em % (2019-2022)

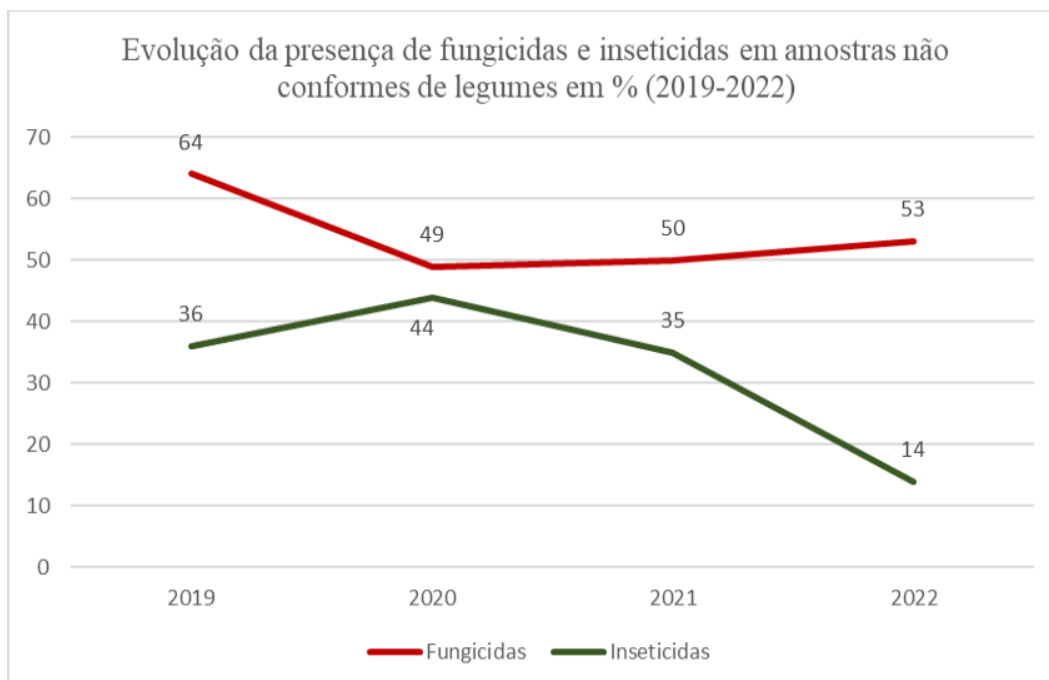


Figura 31 - Evolução da presença de fungicidas e inseticidas em amostras não conformes de legumes em % (2019-2022)

Pelas figuras 30 e 31 é possível observar diferentes tendências para os inseticidas e fungicidas em frutas e legumes. Os fungicidas foram os mais utilizados tanto em frutas como em legumes, mas com mais incidência nas frutas, já os inseticidas tiveram uma maior incidência em legumes.

No primeiro ano de análise de fungicidas em testes não conformes de legumes notou-se uma descida significativa no uso de produtos fitofarmacêuticos desta tipologia, sendo que nos restantes 3 anos a % foi-se mantendo estável, variando apenas em 4 pontos percentuais. Nas frutas os resultados variaram sempre, aumentando de forma considerável de 2019 para 2020 a % de fungicidas, percentagem esta que desceu no ano seguinte e que voltou a aumentar significativamente de 2021 para 2022.

Em relação às percentagens de inseticidas, apesar do aumento da proporção de inseticidas nas duas categorias as diferenças quanto ao uso desta tipologia são bem assentes, principalmente no intervalo de tempo entre 2019 e 2020, em que nas frutas as percentagens variaram dos 9% para os 16% e nos legumes dos 36% para os 44%. Percentagens estas que diminuíram consideravelmente para os legumes nos dois anos seguintes e que para as frutas aumentou para mais do que o dobro da percentagem de 2020 para 2021. No último ano de análise, observa-se um decréscimo relevante, não tendo sido detetados inseticidas em nenhuma amostra de frutas.

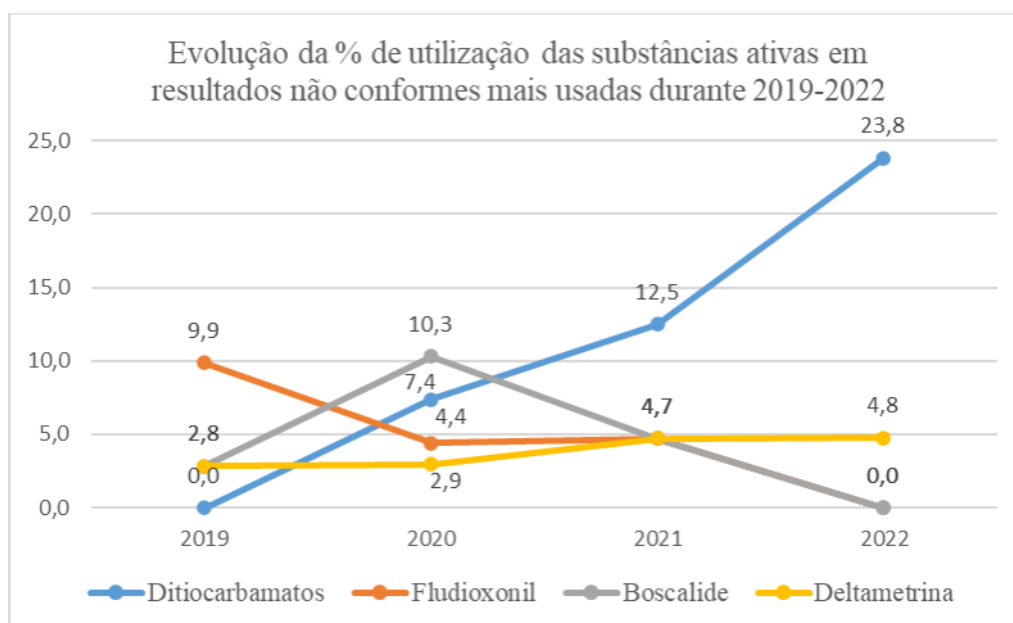


Figura 32 - Evolução da % de utilização das substâncias ativas mais usadas (2019-2022)

Observando o gráfico da figura 32, é possível aferir que as substâncias ativas que tiveram um maior crescimento na sua taxa de utilização foram os ditiocarbamatos e a deltametrina, sendo que a % de utilização dos ditiocarbamatos foi a que teve um aumento mais expressivo. O fludioxonil e o boscalide acabaram este período sem nenhuma detecção. Inicialmente, no período entre 2019-2020, o boscalide registou um crescimento significativo dos 2,8% para os 10,3%, tendência que se alterou nos 2 anos seguintes com duas descidas consecutivas. Quanto ao fludioxonil, foi registada uma queda na sua % de utilização de 2019 para 2020, de 2020 para 2021 manteve-se praticamente a sua % de uso e de 2021 para 2022 caiu novamente, desta vez para os 0%.

Neste estudo foi feita ainda uma análise mais aproximada aos testes realizados em alfaces, um dos legumes mais consumidos em Portugal (Cunha de Moura, I., 2017). A alface acompanha a tendência do consumo de produtos convenientes tendo em conta a crescente procura por alimentos embalados (Moura F.L., 2016) 6,3% do total de análises realizadas nos 4 anos pertenceram a este legume.

De 2019 a 2022 a tipologia de fitofármacos mais frequentemente utilizada foi a dos fungicidas, cuja taxa foi de 55%, seguindo-se os inseticidas com uma percentagem de 42%, e os herbicidas com 3%.

Os pesticidas que se destacaram entre as não conformidades foram o tiametoxame e o boscalide, cada um com uma representação de 10,5% do total de pesticidas utilizados nos 4 anos. O cipronidil e a clotianidina foram os segundos encontrados mais frequentemente com uma taxa de 7,9%. O ciprodinil foi a SA mais detetada em 2019, pelo que nos seguintes anos não se encontrou presente em mais nenhuma análise de resíduos não conformes.

De 2021 para 2022, verifica-se um decréscimo notório da presença destas substâncias ativas em alface, o que pode estar relacionado com a utilização de práticas agrícolas menos nocivas para o consumidor e para o ambiente.

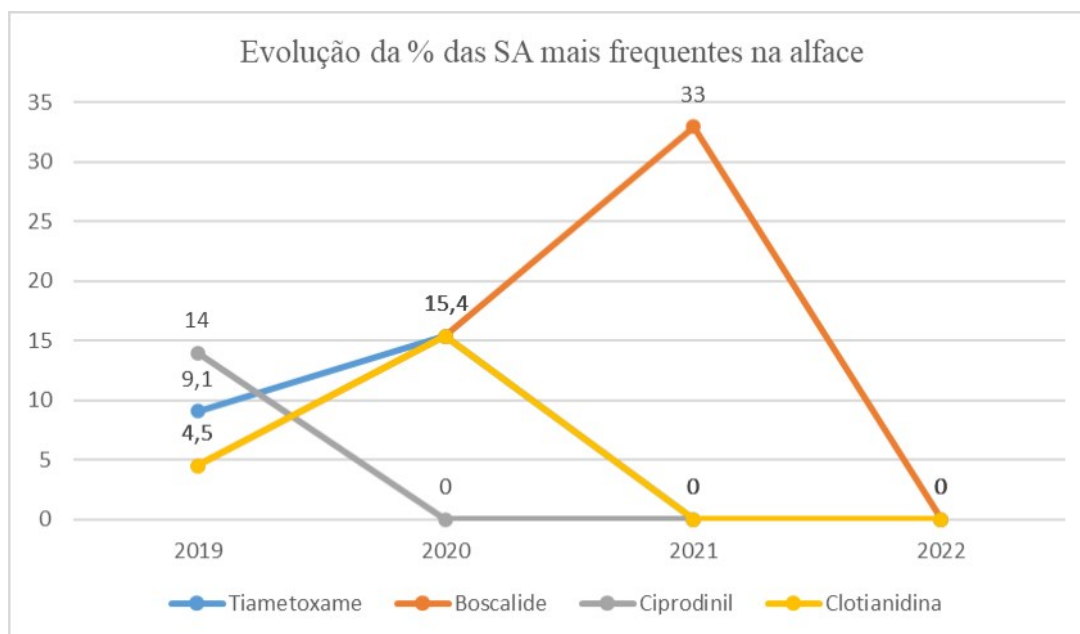


Figura 33 – Evolução da % das SA mais frequentes na alface

4. Conclusão

As alterações climáticas têm sido uma das temáticas mais relatadas nos últimos anos, pelo que estão a tomar proporções cada vez mais maiores, o que torna as pragas e as doenças cada vez mais resistentes a tratamentos fitossanitários, provocando uma queda de eficácia nos produtos que vamos utilizando. É importante acentuar que a indústria fitofarmacêutica, tal como as práticas agrícolas, foram-se alterando tendo tudo isto em conta, com o objetivo de preservar o meio ambiente e a saúde dos consumidores.

A empresa onde foi realizado o estágio tem desempenhado um papel importante na consciencialização e no incentivo aos seus produtores para que usem métodos alternativos de produção (respeitando sempre os objetivos definidos pela UE), com o intuito de minimizar a utilização de produtos fitofarmacêuticos.

Durante este percurso no estágio, tive a oportunidade de visitar alguns produtores e presenciar assim os avanços que têm sido feitos ao longo dos últimos anos em relação ao uso de pesticidas. Apesar da necessidade global de se reduzir drasticamente o uso destes produtos, estes continuam a ser preponderantes na condução das culturas. Uma das ambições da União Europeia quanto aos fitofármacos é reduzir a sua utilização para metade até ao ano de 2030 (Euronews, 2022).

De um modo geral, na empresa analisada, verificou-se uma crescente preocupação no que toca ao conteúdo de pesticidas nos seus produtos hortofrutícolas, visto que se verificou um aumento substancial de análises feitas em 2019 e nos posteriores anos até 2022, notando-se também uma evolução positiva no que toca à % de não conformidades, visto que houve uma descida muito significativa dos 6,2% para os 2,3%. Esta redução está associada às exigências estabelecidas pela empresa nesta área, mas também devido ao forte acompanhamento que os produtores têm pelas equipas da área da Qualidade.

De acordo com os resultados não conformes analisados acima, conclui-se que a tendência em Portugal para o uso de fungicidas e inseticidas continua a ser uma realidade, tendo-se até registado um aumento entre os anos de 2021 e 2022, tanto para as frutas como para os legumes. Foram registados mais resultados não conformes em legumes do que em frutas, sendo que, no geral, nos legumes houve uma maior percentagem de ocorrências por substâncias ativas ilegais para as respetivas culturas (excetuando no ano de 2022) e nas frutas a não conformidade mais observada foi por não cumprir com o LMR.

Comparando os resultados (em que foi excedido o LMR) das amostras analisadas com os dos estudos efetuados pela EFSA durante os anos 2019-2021 é possível concluir que, na categoria dos legumes houve uma tendência de descida para a empresa em causa, enquanto que nos resultados europeus houve uma subida de % de 2019 para 2020 e uma descida de 2020 para 2021. No setor das frutas, houve um decréscimo na % de resultados >LMR da empresa analisada, tendência que não se observou nos resultados da entidade europeia, verificando-se um aumento de percentagem de 2019 para 2020 e uma descida no ano de 2022 comparativamente a 2021.

O produto fitofarmacêutico que mais se destacou na categoria de frutas foi o fludioxonil, já nos legumes, o que mais se destacou foram claramente os ditiocarbamatos. O boscalide foi o segundo fitofármaco mais utilizado em ambas as categorias. Pelos dados da EFSA referidos anteriormente, os pesticidas mais frequentes encontrados em ambos os setores foi o clorpirifos e o glifosato, estando estes sempre entre os mais utilizados em todos os anos. Os neonicotinóides imidacloprida, tiacloprida e tiametoxame foram também bastante utilizados. O único ano em que existiram substâncias ativas em comum foi em 2020, para as frutas o clorpirifos e para os legumes o tiametoxame.

Como já constatado, é urgente uma redução para o mínimo possível de utilizações de pesticidas. Visto que a indústria de fitofármacos é um negócio com um valor de mercado muito elevado (S&P Global, 2022), esta pode ser uma barreira inimiga à sustentabilidade. Enquanto as empresas responsáveis pela produção destes químicos não criarem produtos inovadores e mais sustentáveis, é possível que se continuem a comercializar os já existentes. A maior dificuldade que se enfrenta atualmente (e que se continuará a enfrentar num futuro próximo) é a conciliação entre o fornecimento de produtos dependentes da ação dos pesticidas à escala mundial e a vontade e urgência existentes para se criarem alternativas mais sustentáveis tão, ou mais eficientes como as já conhecidas.

5. Trabalho Futuro

Um futuro estudo acerca deste tema pode passar por aprofundar mais sobre as técnicas, projetos e produtos fitofarmacêuticos inovadores que ainda se encontram em fase de teste, no intuito de salvaguardar a saúde humana e do ambiente.

6. Bibliografia

Amaro, P. (1982). Os principais inimigos das culturas agrícolas em Portugal. *Anais do Instituto Superior de Agronomia, Vol. 40, p. 135.*

Amaro, P. (2003). A proteção integrada. (pp.1-458). ISAPress

Amaro, P. (2005). As organizações de agricultores de protecção integrada e de produção integrada (1994-2004)

Amaro, P. (2007). *A política de redução dos riscos dos pesticidas em Portugal.* (pp.1-176). ISAPress,

Anastassiades, M., Lehotay S. J., Stajnbaher D., Schenck F. J., *Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, J. AOAC Int., 86 (2003) 412-431*

Anastassiades, M., Scherbaum, E., Taşdelen, B., & Štajnbaher, D. (2007). Recent developments in QuEChERS methodology for pesticide multiresidue analysis. *Pesticide chemistry: Crop protection, public health, environmental safety*, 439-458.

Anónimo. (2023). Portugal é o segundo país da União Europeia onde se consome mais fruta e legumes <https://grandeconsumo.com/portugal-e-o-segundo-pais-da-uniao-europeia-onde-se-consome-mais-fruta-e-legumes/> (Data de Acesso: 19/06/2023)

Associação Portuguesa de Nutrição. (2017). Colher Saber, E-book nº 45. Porto: Associação Portuguesa de Nutrição

Bozzini, E. (2017). *Pesticide policy and politics in the European Union: regulatory assessment, implementation and enforcement.* Springer.

Burgos-Aceves, M. A., Migliaccio, V., Di Gregorio, I., Paolella, G., Lepretti, M., Faggio, C., & Lionetti, L. (2021). 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl)-ethane (DDT) and 1, 1-Dichloro-2, 2-bis (p, p'-chlorophenyl) ethylene (DDE) as endocrine disruptors in human and wildlife: A possible implication of mitochondria. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 87, 103684.

Carrasco Cabrera, L., & Medina Pastor, P. (2021). The 2019 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 19(4), e06491.

Carrasco Cabrera, L., & Medina Pastor, P. (2022). The 2020 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 20(3), e07215.

Correia F. (2020). Queda de granizo afeta produção de maçã <https://sicnoticias.pt/pais/2020-06-01-Queda-de-granizo-afeta-producao-de-maca> (Data de acesso: 18/07/2023)

Council Regulation (EC) n° 834/2007. (2007). Official Journal of the European Union. Organic production and labelling of organic products and repealing Regulation (EEC) No 2092/91. FAO.

Cunha de Moura, I. (2017). *Avaliação da qualidade pós-colheita e da percepção do consumidor de alfaces colhidas e comercializados com raiz*, 1-122, Universidade do Porto

da Monsanto, S. T. R. R. (2004). O que mais pode dar errado?

D'amato, C., Torres, J. P., & Malm, O. (2002). DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. *Química Nova*, 25, 995-1002.

de Carvalho, B. P. (2012). *Nova legislação aplicável à colocação de produtos fitofarmacêuticos no mercado-regulamento n. ° 1107/2009*. *Revista de Ciências Agrárias*, 35(2), 91-99

DGADR. (2021). *Normas técnicas necessárias ao exercício da Produção Integrada*. Lisboa, Portugal, (pp. 1-59)

DGADR; CAP; CNA; AJAP & CONFAGRI. (2022). *Agricultura Sustentável: Manual de Formação*. Lisboa, Portugal. (pp. 1-461)

DGAV. (2015). Relatório de Atividades 2015. https://www.dgav.pt/wp-content/uploads/2021/03/QUAR-RA-2015_Versao_Final.pdf (Data de acesso: 15/06/2023)

DGAV. (2020). Código de conduta na aplicação de produtos fitofarmacêuticos. Lisboa, Portugal. (pp. 1-89)

Di Piazza, G., & Dujardin, B. (2023). The 2021 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA journal. European Food Safety Authority*, 21(4), e07939-e07939.

EFSA (assinado por Diána Bánáti). (2009). Plano Estratégico para 2009-2013. Parma, Itália. (pp.1-52)

- European Comission. (2019). Clorpirifos & Clorpirifos-metil https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/chlorpyrifos-chlorpyrifos-methyl_en (Data de acesso: 25/06/2023)
- European Comission. (2022). Becoming a organic farmer https://agriculture.ec.europa.eu/farming/organic-farming/becoming-organic-farmer_pt (Data de Acesso: 24/06/2023)
- Euronews. 2022. Bruxelas quer reduzir uso de pesticidas na EU para metade até 2030 <https://pt.euronews.com/my-europe/2022/06/22/bruxelas-quer-reduzir-uso-de-pesticidas-na-ue-para-metade-ate-2030> (Data de acesso: 30/06/2023)
- European Statistics Handbook. (2022). Fruit Logística. Berlim, Alemanha. (pp. 1-23)
- FAO. (2022). Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators – Global, regional and country trends, 1990–2020. FAOSTAT Analytical Briefs, no. 46. Rome.
- Fernández, A. R., & Rodríguez, A. G. (2010). *Sistemas ganaderos sostenibles en la agricultura ecológica. Ganadería, 1*, 39.
- Gonçalves, M. D. S. (2016). Uso sustentável de pesticidas: análise comparativa entre a União Europeia e o Brasil. (pp. 1-170). Universidade de Lisboa
- Keleman, D. R. (2002). The politics of 'eurocratic' structure and the new European agencies. *West European Politics*, 25(4), 93-118.
- Martins M. M. V. (2021). Dilemas no uso de defensivos agrícolas: diferenças nas práticas agrícolas ligadas aos Limites Máximos de Resíduos. IPEA Gov.br. (pp. 1-26).
- Ministério da Agricultura e do Mar. (2014). Decreto-Lei nº18/2014 Art. 9º, Lisboa, Portugal, (pp. 946-947)
- Moura F.L. (2016). Avaliação dos Fatores de Risco de Saladas Embaladas Prontas para consumir. (pp. 1-64). Escola Superior de Hotelaria e Turismo do Estoril
- Oliveira A. B., Barata A., Prates A., Mendes F., Bento F., Gaspar L., Cavaco M. (2014). *Proteção Integrada das Culturas*. DGAV. Lisboa, Portugal. (pp. 1-73)
- Pinto E., Moretto J. (2020). *Histórico sobre o desenvolvimento e utilização de defensivos agrícolas*

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5685183/mod_resource/content/1/Hist%C3%B3rico%20sobre%20o%20desenvolvimento%20e%20utiliza%C3%A7%C3%A3o%20de%20defensivos.pdf (Data de acesso: 19/06/2023)

Raud C. (2008). Os alimentos funcionais: a nova fronteira da indústria alimentar análise das estratégias da Danone e da Nestlé no mercado brasileiro de iogurtes. *Revista de sociologia e política*, 85-100

Rodrigues, L. B. Avaliação toxicológica de uma formulação a base de glifosato e seus principais constituintes sobre o estágio embrio-larval de zebrafish: exposição única e repetida. (2022). 98 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2021.

S&P Global. (2022). Pesticides Market Analysis

<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/crop-science-pesticides.html>
(Data de acesso: 30/06/2023)

Stern, V. M. R. F., Smith, R., Van den Bosch, R., & Hagen, K. (1959). The integration of chemical and biological control of the spotted alfalfa aphid: the integrated control concept. *Hilgardia*, 29(2), 81-101.

Sumberg, J., & Giller, K. E. (2022). What is ‘conventional’ agriculture?. *Global Food Security*, 32, 100617.

Waquil, J. M. (2002). Manejo Integrado de pragas: revisão histórica e perspectivas. In *Congresso Nacional de Milho e Sorgo [resumos expandidos]*. Sete Lagoas: ABMS: Embrapa Milho e Sorgo.

Zabala, A. J., Font, M. O., Gallastegi, P. M., Serrano, E., Arrieta, A. J., & Rodríguez, L. S. M. (2011). Situación de los desinfectantes de uso ambiental y en industria alimentaria registrados en España tras la publicación de la Directiva 98/8/CE. *Revista española de salud pública*, 85(2), 175-188)