

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Ciências
ULisboa

Caracterizações físico-químicas de formulações híbridas

Pedro Miguel Sousa Duarte

Mestrado em Química
Especialização em Química

Versão pública

Dissertação orientada por:
Dr^a Carolina Soares Lucas de Melo Pessoa
Prof. Doutor José Manuel Florêncio Nogueira

2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à equipa na qual realizei o presente projeto, Carolina Pessoa, Sofia Pires, Sofia Alves, Sara Aroeira e Sónia Aparício, por me terem ajudado sempre que foi preciso e estarem sempre disponíveis. Também um agradecimento à equipa de Síntese e de Formulação, pelo apoio e ajuda que me deram. Quero também agradecer ao Professor José Nogueira, a oportunidade que me proporcionou em estagiar na Ascenza, e pela disponibilidade sempre que precisei. Agradecer aos meus colegas de residência, Álvaro e João, por me terem apoiado neste percurso difícil e estarem em todos os momentos a dar-me força. E por último, um agradecimento especial, à minha família, pai, mãe, irmão e cunhada, por nunca me deixarem desistir, acreditarem em mim desde o primeiro dia, e estarem presentes em todos os momentos.

Resumo

No presente projeto, caracterizam-se físico-quimicamente quatro protótipos de soluções concentradas (RD_A, RD_B, RD_C, RD_D) com o objetivo de verificar qual apresentava os resultados mais promissores de acordo com as especificações exigidas pelas entidades reguladoras, nomeadamente Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, SANCO e a Comissão Europeia, e definidas pela Ascenza. Foram ainda aplicadas técnicas analíticas para a caracterização do produto técnico utilizado para formular os quatro protótipos.

Numa primeira abordagem, para as caracterizações físico-químicas recorreu-se a métodos estabelecidos pelo Conselho Analítico Colaborativo de Pesticidas Internacionais, mas também a métodos desenvolvidos no laboratório de Deformulação, nomeadamente para obter o teor de substância ativa no formulado. No que se refere aos quatro protótipos, estes foram caracterizados quer à temperatura ambiente, quer após 14 dias em estufa (54 °C), com o objetivo de simular o período de validade de dois anos, aplicando-se diferentes técnicas, designadamente a determinação do pH, persistência de espumas, tensão superficial, densidade, estabilidades de emulsão e solução diluída. À exceção dos protótipos RD_A, no qual os valores da espuma e pH foram superiores aos previstos, e RD_D em que a espuma foi superior ao estipulado pela Ascenza, os restantes valores dos quatro formulados estão de acordo com o previamente estabelecido.

O teor de substância ativa presente em cada formulado, foi determinado por cromatografia líquida de ultra eficiência com detetor por rede de díodos, tendo sido possível verificar que para além do protótipo RD_C, todos os outros apresentaram as especificações exigidas tanto pelas entidades reguladoras, tanto pela Ascenza. Com base nesta técnica determinou-se o teor da substância ativa presente no produto técnico utilizado para produzir os protótipos, tendo sido de aproximadamente 95%, valor dentro do expectável.

Em relação ao produto técnico, foi possível verificar através das diferentes técnicas, nomeadamente Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, Termogravimetria combinada com a calorimetria diferencial de varrimento e Cromatografia líquida acoplada a espetrometria de massa tandem, que este era constituído maioritariamente pela substância ativa em estudo. Através da Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier constatou-se que havia uma correspondência de 0,9883 com o padrão analítico, e que as bandas existentes eram características da substância ativa. Na Termogravimetria combinada com a calorimetria diferencial de varrimento foi possível verificar que o ponto de fusão do produto técnico (98,6 °C) se encontra próximo do valor referência (98,9°C). Quanto à Cromatografia líquida acoplada a espetrometria de massa tandem, à energia de 15 eV, foi possível observar algumas das fragmentações características da molécula em estudo, reforçando, assim, que o produto técnico é composto maioritariamente por esta substância ativa.

Em suma, com base nas técnicas desenvolvidas e aplicadas, foi assim possível concluir que o protótipo RD_B é o que evidencia resultados mais concordantes com as especificações estabelecidas pelas entidades reguladoras e pela Ascenza. No que diz respeito ao produto técnico, conclui-se ser constituído maioritariamente pela molécula em estudo.

Palavras-chave: formulado, substância ativa, produto fitofarmacêutico, caracterização analítica, solução concentrada.

Abstract

In this work were characterized the physico-chemical properties of four prototypes of soluble concentrates, (RD_A, RD_B, RD_C, RD_D) with the objective to check which one had the most promising results based in the specifications required by the regulatory authorities, namely Food and Agriculture Organization of the United Nations, SANCO, and European Commission, and defined by Ascenza. Various analytical techniques were used to characterize technical product present in the soluble concentrate and to characterize the final formulated prototypes.

In a first approach, for physico-chemical characterizations were used methods established by Collaborative International Pesticides Analytical Council and, also methods developed internally by the Deformulation Laboratory. The four prototypes were characterized at room temperature, and after 14 days under 54 °C (with the goal to simulate the validity period), applying different techniques, in particular determination of pH, persistence of foam, surface tension, density, emulsion stability and dilution stability. Except for prototype RD_A, which the values of pH and persistence of foam were higher than expected, and RD_D which persistence of foam was out of the specification established by Ascenza, the other values of four prototypes were in accordance with what was established.

Regarding the content of active ingredient present in each formulated soluble concentrate, it was determined by liquid chromatography. From the results obtained, it was concluded that, except for RD_C, where the values were above specification, the other prototypes comply with the specification established by authorities and Ascenza. It was also determined the content of active ingredient present in technical product, and value obtained was 95%.

Concerning the technical product, different techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy, Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry, and Liquid Chromatography with tandem mass spectrometry, were used for its characterization. Via Fourier-transform infrared spectroscopy, it was possible to verify the bands characteristic of the molecule, and a match of 0.9883 was obtain when comparing the technical product to an analytical standard. In Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry, it was possible to observe that melting point of technical product (98,6 °C) was close to the reference value (98,9 °C). In Liquid Chromatography with tandem mass spectrometry, at an energy of 15 eV, it was observed some characteristic fragmentations of the molecule, emphasizing that the technical product is mainly composed by the active ingredient.

To conclude, according to the above techniques, it was possible conclude that RD_B prototype is the one which shows the most compliant results with the specifications defined by the authorities and Ascenza. In relation to technical product, we may conclude that it is mainly composed by active ingredient.

Keywords: prototype, active ingredient, technical product, analytical characterization, soluble concentrate

Índice

1.Introdução.....	9
1.1 Enquadramento Geral.....	9
1.2 A empresa - Ascenza Agro.....	9
1.3 Agroquímicos e os seus objetivos	9
1.4 Formulações de Agroquímicos.....	11
2. Bibliografia.....	17

Lista de abreviaturas, acrónimos e símbolos

- FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
- WHO – Organização Mundial de Saúde
- OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
- CIPAC - Conselho Analítico Colaborativo de Pesticidas Internacionais
- EFSA - Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar
- IUPAC – União internacional de Química Pura e Aplicada
- SA - Substância ativa
- CS – Suspensão de cápsulas (em inglês “capsule encapsulation”)
- EC – Concentrado emulsionável (em inglês “emulsifiable concentrate”)
- WP – Pó molhável (em inglês “wetable powder”)
- SL - Solução concentrada (em inglês “solution concentrate”)
- SC – Suspensão concentrada (em inglês “suspension concentrate”)
- EW- Emulsão concentrada em água (em inglês “concentrated aqueous emulsion”)
- SE – Suspoemulsão (em inglês “suspoemulsion”)
- OD – Dispersão em óleo (em inglês “oil dispersion”)
- WG – Grânulo dispersível em água (em inglês “water dispersible granule”)
- ATP – Adenosina trifosfato
- DT – Estabilidade hidrolítica
- nAChRs - Recetor nicotínico de acetilcolina
- UV/vis – Radiação ultravioleta/visível
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
- LC-MS – Cromatografia líquida acoplada a espetrometria de massa
- LC-MS/MS – Cromatografia líquida acoplada a espetrometria de massa tandem
- UPLC – Cromatografia líquida de ultra eficiência
- DAD – Detetor de rede de díodos
- UPLC-DAD - Cromatografia líquida de ultra eficiência com detetor por rede de díodos
- ESI – Ionização por eletropulverização
- QToF – quadrupolo-tempo de voo
- m/z – Razão massa carga
- FTIR - Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

ATR - Refletância total atenuada

TG-DSC – Termogravimetria combinada com a calorimetria diferencial de varrimento

% m/m – percentagem massa-massa

MRL – Nível máximo de resíduo

BPL – Boas práticas de laboratório

R&D – Pesquisa e Desenvolvimento

1. Introdução

1.1 Enquadramento Geral

A prática da agricultura iniciou-se há aproximadamente 10 000 anos, com o cultivo de cereais, leguminosas, entre outros. Já nessa altura, as plantações eram atingidas por pestes e doenças que levavam à perda do rendimento das mesmas e, consequentemente ao aumento da fome. Deste modo, foi necessário encontrar formas de reduzir as perdas, tendo no decorrer do tempo, sido utilizados muitos produtos no combate às pestes, sendo na atualidade os agroquímicos os produtos usados por excelência para esse fim.¹

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), o aumento da população mundial neste século é contínuo, indo alcançar mais de 9 mil milhões de seres humanos em 2050.² Neste sentido, é necessário aumentar a produção alimentar global por forma a acompanhar o aumento populacional. Desta forma, os agricultores dos diferentes setores agrícolas contam com os produtos agroquímicos para proteção e aumento do rendimento das suas culturas para que consigam responder à crescente procura de alimentos.

A produção de alimentos capazes de satisfazer as necessidades da humanidade, livres de problemas fitossanitários e sem riscos para a saúde só é possível com a aplicação destes produtos. Não só estas razões, mas também o facto dos produtos agrícolas com lesões ou feridas provocadas por pragas ou doenças perderem imagem, atratividade e valor comercial, resultando em perdas significativas no caso de serem armazenados. Neste sentido, a boa sanidade das culturas agrícolas e a proteção das colheitas são duas atividades bastante importantes no combate à subnutrição e à fome, na qual os agroquímicos possuem um papel relevante.³

1.2 A empresa - Ascenza Agro

A SAPEC Agro iniciou no ano de 1926, a produção de produtos para a proteção de culturas, estabelecendo-se no mercado fitofarmacêutico. De início com carácter secundário, a empresa mantinha a representação de outras marcas, mas sempre com o objetivo de ser um grupo de referência e independente no mercado internacional de produtos genéricos diferenciados. A empresa especializou-se então nesta área e aumentou o seu portfólio de produtos desenvolvendo formulações, tais como, pó molhável, concentrado emulsionável e solução concentrada, e outras tecnicamente mais exigentes, como é o caso dos grânulos dispersíveis em água, suspensão de cápsulas suspensão concentrada, o que a levou a destacar-se como líder de mercado desde o final dos anos 90. Desde 1965 que são líderes ibéricos em produtos *off patent*, estando presente em mais de vinte países, distribuídos por 5 continentes através de fábricas, laboratórios, equipas (de investigação, escritórios e de recursos humanos) e afiliados. Em 2017, foi adquirida pela Bridgepoint Capital e, mais tarde no fim de 2018, assumiu oficialmente o seu novo posicionamento, através da marca ASCENZA. O Complexo Industrial localizado em Setúbal é composto por 5 unidades de produção - Fungicidas/Inseticidas, Herbicidas, Enxofre, Sulfonilureias e Instalações Veterinárias - 2 torres de granulação, 7 laboratórios - Controlo de qualidade, Microbiologia e Biologia celular, Desenvolvimento de formulações, Deformulação, Síntese, Resíduos e BPL, e ainda três unidades, piloto de síntese, ensaios de resíduos e ensaios de eficácia de produtos fitofarmacêuticos.⁴

1.3 Agroquímicos e os seus objetivos

Os agroquímicos ou fitofarmacêuticos são produtos naturais ou obtidos a partir de síntese, com o objetivo de proteger as plantas de doenças e pragas, por forma a mantê-las saudáveis, resultando assim um maior potencial produtivo, quer a nível quantitativo, quer qualitativo.⁵ No que diz respeito aos

agroquímicos, estes são imediatamente associados a “produtos para proteção de culturas/plantas”, dividindo-se em diversas classes nomeadamente inseticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas, entre outros, tendo como principal função protegerem as culturas de pestes, possibilitando uma redução significativa destas e conseqüentemente aumento do seu rendimento. De forma generalizada, o termo pesticida define-se como todas as substâncias químicas biologicamente ativas e que interferem com os processos biológicos dos organismos constituintes das pestes, tornando-se inevitável o seu uso. Contudo, se estes não forem utilizados de forma correta podem incorrer em diversos perigos, sobretudo para a saúde pública.⁶⁻⁸

A proteção das culturas e o conseqüente aumento do rendimento das mesmas é o maior benefício associado ao uso de pesticidas. Contudo, deve-se salientar que é devido a este aumento de rendimento que os produtos vão para o mercado de forma a poderem ser adquiridos pelo consumidor a preços mais baixos, uma vez no caso de as produções serem afetadas, os preços ficarem significativamente superiores. Os pesticidas são ainda utilizados para combater organismos que são portadores de doenças que podem afetar não só as produções, mas também a saúde humana.⁷

No entanto, existem também desvantagens associadas à utilização destes produtos, nomeadamente o seu uso incorreto, que pode ter impacto negativo no meio ambiente, como por exemplo na contaminação dos solos e dos recursos hídricos e posteriormente ter reflexo na saúde humana. O uso excessivo dos produtos acima da dosagem recomendada pode ter conseqüências negativas, uma vez poderem permanecer nas culturas agrícolas mais tempo do que o pretendido e, desse modo, afetarem toda a cadeia alimentar e provocar danos em todo o ecossistema.⁶

As alterações ao sistema de cultivo, o uso de culturas geneticamente modificadas e até o surgimento de novas pragas, exigem que as empresas de agroquímicos tenham de estar continuamente em busca de novas moléculas e pesquisar novas tecnologias, mais viáveis, e capazes de garantir eficácia contra as pestes e, simultaneamente não sejam prejudiciais nem para o ambiente nem para o Homem, conseguindo assim responder às necessidades de uma agricultura sustentável em constante evolução. O avanço científico e tecnológico impulsiona o desenvolvimento de produtos menos tóxicos e, com maior especificidade para combate às pragas e, ao mesmo tempo, com menor impacto ambiental.⁵

Além dos fatores acima mencionados, existem outros que potenciam o desenvolvimento de novos produtos, dos quais a resistência das pestes aos pesticidas desenvolvidos para os mesmos. Um dos fatores mais importantes é a regulamentação, visto o desenvolvimento de novos produtos agroquímicos ter de estar de acordo com a evolução dos requisitos regulamentares, que se desenvolvem com o objetivo de que os agroquímicos sejam mais favoráveis ao meio ambiente e também menos tóxicos.⁹ Assim, os estudos realizados para a homologação de um novo agroquímico têm critérios muito rigorosos, desde o nível da eficácia biológica, da seletividade para as culturas, da toxicologia, da ecotoxicologia, do comportamento no ambiente, bem como dos resíduos e características físico-químicas. Esta regulamentação é fornecida pela Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA), que avalia a substância ativa usada nos produtos fitofarmacêuticos, e pelos Estados Membros que avaliam e autorizam os produtos a nível nacional, cooperando ambos para as decisões regulamentares, incluindo a aprovação das substâncias ativas, e estabelecimento dos limites legais para os resíduos de pesticidas, quer na alimentação humana, quer na animal, ou seja, os níveis máximos de resíduos (MRLs). Assim, para que uma substância ativa seja aprovada e utilizada em determinado produto fitofarmacêutico, está sujeita a uma avaliação rigorosa antes de ser inserida no mercado e, deste modo, se cumprir os requisitos será incluída na lista de substâncias ativas aprovadas na União Europeia.^{6,8}

Conforme referido acima, a EFSA e os Estados Membros têm um papel fundamental no controlo dos pesticidas pelo que, anualmente são realizadas mais de 75 000 análises a amostras de alimentos, por forma a garantir que os alimentos colocados no mercado estejam em concordância com os limites legais exigidos.⁶

1.4 Formulações de Agroquímicos

Atualmente, existem pesticidas para combater praticamente todos os problemas que os agricultores enfrentam com determinada praga ou infestante, contudo, para que haja uma grande oferta tem de existir uma enorme variedade de formulações químicas, nas quais existe uma substância ativa (SA) combinada com diferentes co-formulantes para cada uma delas. Assim, é necessário ter em conta alguns fatores, nomeadamente as propriedades físico-químicas, a atividade biológica e o modo de ação, o método de aplicação, segurança no seu uso, e a preferência no mercado¹⁰. Na tabela 1.1, enumeram-se os principais tipos de formulações de agroquímicos.

Tabela 1.1- Tipos de formulações agroquímicas.

Tipo	Abreviatura	Descrição
Concentrado emulsionável	EC	Solução oleosa de SA + emulsionantes
Pó molhável	WP	SA sólida + agentes dispersantes e molhantes
Solução concentrada	SL	Solução de SA aquosa
Suspensão concentrada	SC	Dispersão (em suspensão) sólido/líquido
Emulsão concentrada em água	EW	SA sob emulsão óleo-em-água
Suspoemulsão	SE	Mistura de suspensões e emulsões
Dispersão em óleo	OD	SA em óleo
Grânulo dispersível em água	WG	SA + agente dispersante (sólida)

No que se refere ao concentrado emulsionável (EC), consiste numa combinação da SA dissolvida num solvente contendo surfactantes, tal como se pode observar na figura 1.1. É um dos tipos de formulação mais comum para a proteção das culturas, sendo produzida com uma SA hidrofóbica, ou um sólido dissolvido num solvente imiscível em água, que fornece funcionalidade à formulação. Os surfactantes são adicionados para se alcançarem boas propriedades de estabilidade de emulsão no tanque de mistura, ou seja, se produza uma emulsão estável na diluição com água. Tem a vantagem de ocorrer emulsificação espontânea após diluição, embora, os solventes utilizados possam afetar os plásticos e as borrachas dos tanques de pulverização.^{10,11}

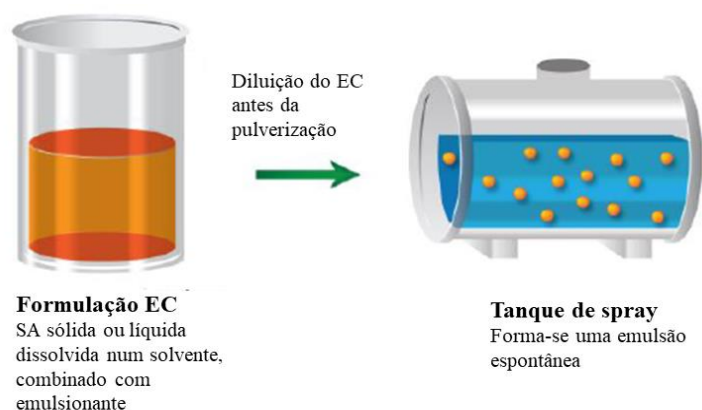


Figura 1.1: Processo da formulação EC para pulverização.¹¹

Os pós molháveis (WP) consistem numa formulação em pó que contém uma ou mais SAs ativas que se encontram misturadas com surfactantes, como demonstra a figura 1.2. Em relação aos surfactantes, os agentes molhantes facilitam a suspensão das partículas na água, ou seja, auxiliam na incorporação do pó na água, enquanto os agentes dispersantes previnem a floculação da suspensão antes de ser aplicada, isto é, garantem que as partículas se mantêm suspensas durante a pulverização. Este tipo de formulação tem baixo custo de produção e baixa fitotoxicidade para as culturas, sendo contudo, difíceis de misturar no tanque de mistura, formando por vezes grandes níveis de pó que se podem tornar preocupantes na hora de produção/aplicação.^{10,11}

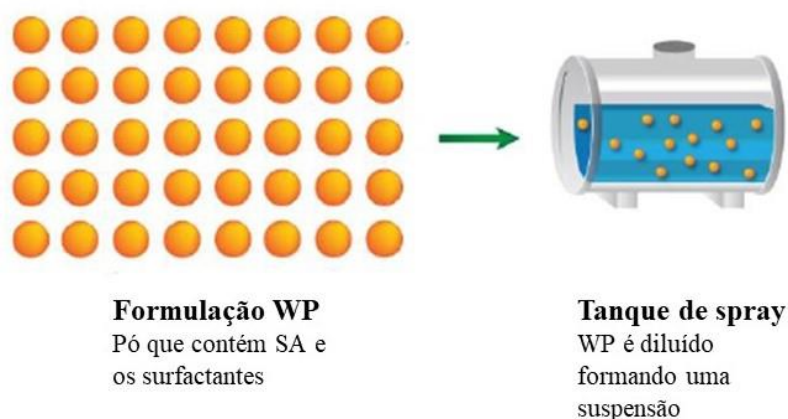


Figura 1.2: Processo da formulação WP para pulverização.¹¹

As soluções concentradas (SL) são das formulações mais simples, consistindo numa solução aquosa contendo a SA que requer uma diluição no tanque de mistura, conforme se verifica na figura 1.3. Estas formulações contêm surfactantes, principalmente agentes molhantes para otimizar a atividade biológica. Basicamente consiste numa formulação límpida e homogénea que contém a SA dissolvida num solvente ou numa mistura de solventes polares. Este tipo de formulação é normalmente muito estável ainda assim, algumas vezes podem ocorrer problemas de armazenamento ou precipitação durante a diluição.

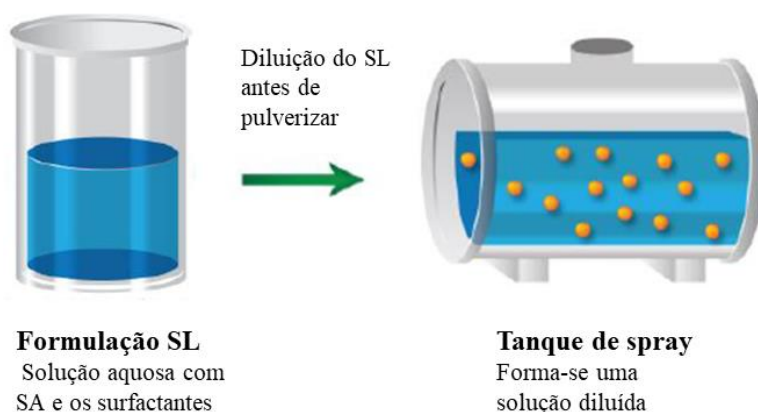


Figura 1.3: Processo da formulação SL para pulverização.¹¹

De forma geral, as soluções concentradas, são constituídas por diferentes componentes, contendo diversas concentrações, como mostra a tabela 1.2. Contudo, pode ser necessário adicionar outros surfactantes.¹⁰⁻¹²

Tabela 1.2- Concentração dos diferentes constituintes do SL.

Designação	Concentração (% m/m)
SA	20-50
Agente molhante	3-10
Anticongelante	5-10
Água	Até 100

As suspensões concentradas (SC) consistem na SA sólida dispersa em água, como é visível na figura 1.4. Este tipo de formulação contém ainda surfactantes, nomeadamente agentes molhantes e dispersantes, para facilitar o processo de moagem, e dispersar a SA no concentrado e na diluição em água, respetivamente. Contém ainda um agente espessante que aumenta a viscosidade fornecendo estrutura à formulação, um anticongelante para prevenir o congelamento da formulação, um biocida para impedir a presença de bactérias indesejadas, um anti-espuma para evitar que a formulação entre em contacto com ar durante o fabrico e o transporte, e por fim água como fase contínua. Embora tenha tido um aumento de uso, esta formulação não é compatível com SAs solúveis em água.^{10,11}



Figura 1.4: Processo da formulação SC para pulverização.¹¹

As emulsões aquosas concentradas (EW) são estáveis e constituídas por um líquido insolúvel numa fase aquosa contínua. Estas formulações são constituídas pela SA que pode ser um líquido ou

sólido dissolvido num solvente abrangente, melhorando a atividade biológica. São ainda constituídos por surfactantes que estabilizam a emulsão concentrada e formam a emulsão após diluição em água; os espessantes, anticongelante, biocida, anti espuma e água como fase contínua. As EWs possuem baixa fitotoxicidade, e são de fácil manuseamento, no entanto, é difícil de alcançar estabilidade a longo prazo. Na figura 1.5 encontra-se de forma sucinta o processo até ao tanque de pulverização.^{10,11}

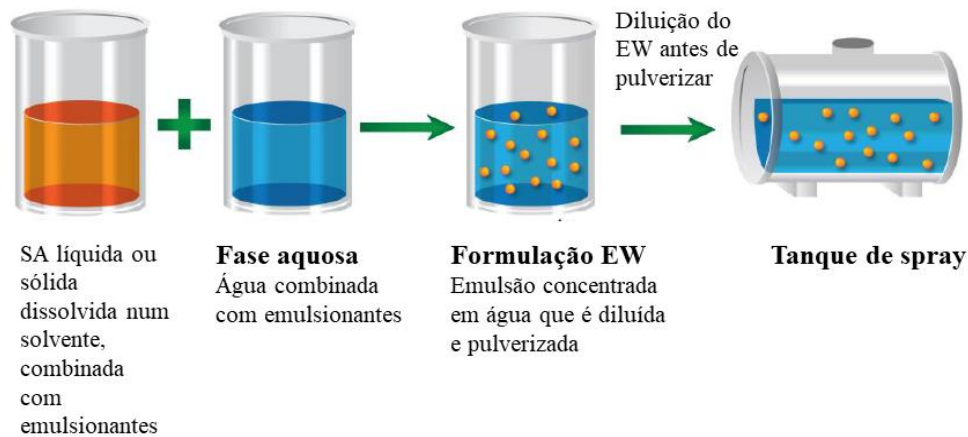


Figura 1.5: Processo da formulação EW para pulverização.¹¹

As suspoemulsões (SE) são formulações que combinam duas SAs com diferentes propriedades físicas, na mesma formulação, tal como é descrito na figura 1.6. São constituídas pela SAs, solvente, surfactantes, espessantes, anticongelante, biocida, anti-espuma, e água como fase contínua. Esta formulação tem a grande vantagem de formular as SAs juntas, evitando assim que seja necessário misturá-los no tanque de mistura, no qual poderia ocorrer a incompatibilidade entre ambas, formando esta mistura um leque maior de controlo de pestes. Apesar destas vantagens, a solubilidade parcial das SAs nas fases de óleo ou água, causam problemas na estabilidade.^{10,11}

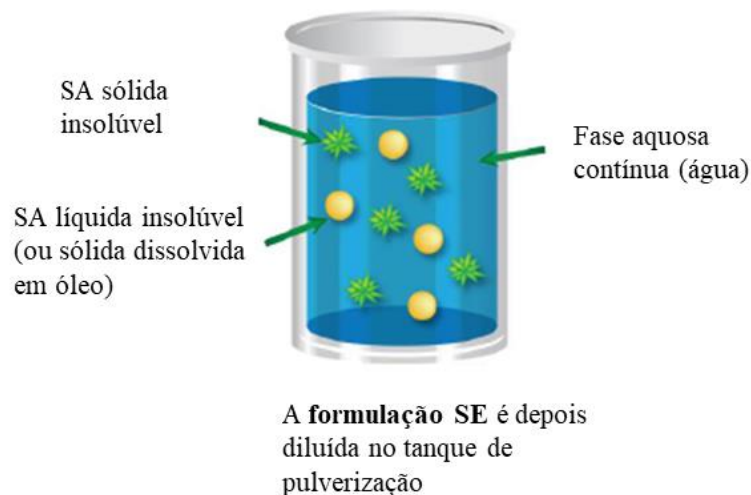
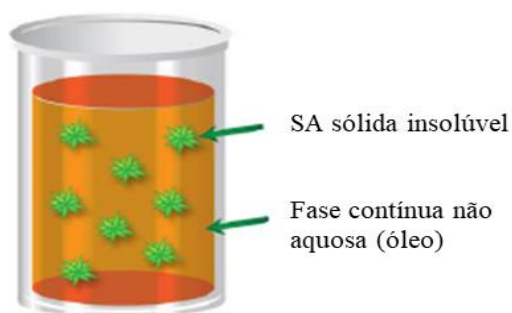


Figura 1.6: Processo da formulação SE para pulverização.¹¹

As dispersões em óleo (OD) são formulações que consistem na SA dispersa em óleo, e esta deve estar uniformemente suspensa na fase oleosa, como mostra a figura 1.7. Estas formulações são constituídas pela SA, um óleo que é a fase contínua, espessantes, emulsionantes, e um dispersante não aquoso para suspender a substância ativa na fase contínua do concentrado. A fase contínua oleosa fornece alguns benefícios, nomeadamente atuar como adjuvante, e fornecer uma melhoria da penetração e retenção do spray. No entanto, pode ocorrer mais facilmente a sedimentação em comparação com sistemas à base de água, e é necessária uma maior quantidade de surfactante para a emulsão.¹¹

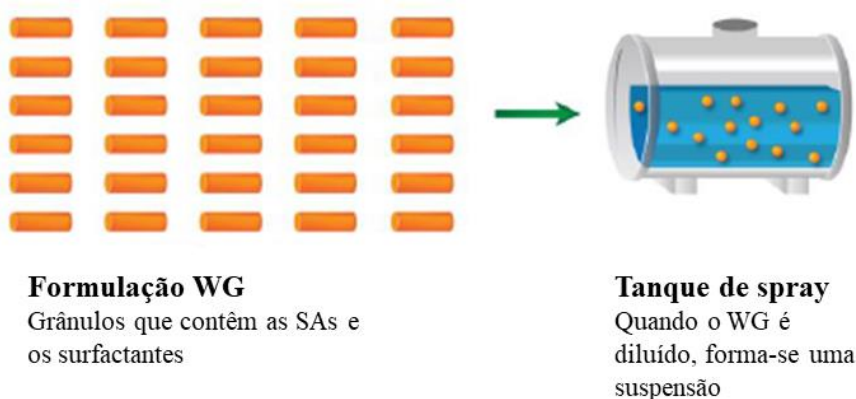


Formulação OD

A fase oleosa é emulsificada e os sólidos são dispersos quando ocorre a diluição no tanque de pulverização

Figura 1.7: Processo da formulação OD para pulverização.¹¹

Os grânulos dispersíveis em água (WG) são formulações granulares sólidas e sem formação de pós, que ao lhes ser adicionada água, dispersam ou dissolvem rapidamente no tanque de mistura, formando uma suspensão de partículas fina, como se evidencia na figura 1.8. No que se refere aos seus componentes, estas contêm a SA, o agente molhante, que reduz a tensão superficial entre a superfície do grânulo e da água, o agente dispersante, entre outros excipientes. Tal como todas as outras formulações já retratadas, esta também apresenta algumas vantagens e desvantagens. Relativamente às vantagens, apresenta longa estabilidade tanto a baixa, como altas temperaturas, não permite a formação de poeiras, reduzindo o perigo por inalação. No entanto, o baixo ponto de fusão das SAs pode ser uma limitação, e o custo de produção ser elevado, tornando esta formulação mais dispendiosa.^{10,11}



Formulação WG

Grânulos que contêm as SAs e os surfactantes

Tanque de spray

Quando o WG é diluído, forma-se uma suspensão

Figura 1.8: Processo da formulação WG para pulverização.¹¹

Entre as formulações acima referidas e outras não referenciadas, as SAs são compostos biologicamente ativos, responsáveis principalmente pela bioatividade da formulação, podendo ser obtidos quer por via de síntese, quer por via natural. Os surfactantes são componentes não só essenciais para a preparação e manutenção da estabilidade das formulações a longo-prazo, mas também para garantir o desempenho biológico dos agroquímicos e aumentar a captação e penetração foliar dos mesmos, que é o fator mais importante no que diz respeito à melhoria da eficácia das SAs.¹³ A penetração foliar é um processo complexo, no qual existem vários fatores que podem contribuir para o desempenho do agroquímico, designadamente a superfície da folha da planta na qual se está a aplicar, os tipos e concentrações dos aditivos, e as condições ambientais.¹³

2. Bibliografia

1. Unsworth J. History of Pesticide Use. Agrochemicals. Published 2010. Accessed September 30, 2021. http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31&Itemid=19
2. FAO. Emergencies | FAO in Turkey | Food and Agriculture Organization of the United Nations. Published 2021. Accessed September 29, 2021. <http://www.fao.org/portugal/acerca-de/pt/>
3. Simões JS. *Utilização de Produtos Fitofarmacêuticos Na Agricultura*. 1ª Edição. (SPI, ed.); 2005. www.principia.pt
4. ASCENZA - ASCENZA Portugal. Accessed January 20, 2022. <https://www.ascenza.pt/who-we-are/ascenza>
5. Carvalho FP. Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environ Sci Policy*. 2006;9(7-8):685-692. doi:10.1016/j.envsci.2006.08.002
6. Ohkawa H, Miyagawa H, Lee PW. *Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety*; 2007. doi:10.1002/9783527611249
7. Damalas CA. *Understanding Benefits and Risks of Pesticide Use*. Vol 4.; 2009. <http://www.academicjournals.org/sre>
8. ANIPLA, ECPA, Direção- Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural. *Segurança Na Utilização de Produtos Farmacêuticos*; 2007. http://www.drapc.min-agricultura.pt/base/geral/files/manual_tecnico_seguranca_fitofarmaceuticos.pdf
9. Sparks TC, Lorsbach BA. Perspectives on the agrochemical industry and agrochemical discovery. *Pest Manag Sci*. 2017;73(4):672-677. doi:10.1002/ps.4457
10. Knowles DA. Formulation of agrochemicals. In: *Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations*. Springer, Dordrecht; 1998:41-79. doi:10.1007/978-94-011-4956-3_3
11. Croda. Achieving formulation success. *Formul Toolbox*. 2019;Vol.1:1-80.
12. Knowles A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals. In: *Environmentalist Systems and Decisions*. Vol 28. Springer Science+Business Media; 2008:35-44. doi:10.1007/s10669-007-9045-4
13. Castro MJL, Ojeda C, Cirelli AF. Advances in surfactants for agrochemicals. In: *Environmental Chemistry Letters*. Vol 12. Springer Verlag; 2014:85-95. doi:10.1007/s10311-013-0432-4