

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL/USP**

EVERTON LUIZ VIEIRA AGUILAR DE SOUZA

**OTIMIZAÇÃO DE ADJUVANTES PARA FORMULAÇÕES AGROQUÍMICAS
ESTUDADAS POR ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIE.**

Declaro que esta monografia foi revisada e encontra-se apta
para avaliação e apresentação perante a banca avaliadora

Data: ___/ ___/ 2014

ASSINATURA DO ORIENTADOR

**Lorena - SP
2014**

EVERTON LUIZ VIEIRA AGUILAR DE SOUZA

**Otimização de adjuvantes para formulações agroquímicas estudadas por
análise físico-química de superfície.**

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Químico.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento Agroquímico

Orientadora: Prof. Dr.^a Eliane C. Pedrozo

Lorena - SP

2014

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

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

Souza, Everton Luiz Vieira Aguilar de
Otimização de adjuvantes para formulações
agroquímicas estudadas por análise físico-química de
superfície. / Everton Luiz Vieira Aguilar de Souza;
orientadora Eliane C. Pedrozo. - Lorena, 2014.
66 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Industrial Química - Escola de Engenharia de Lorena
da Universidade de São Paulo. 2014
Orientadora: Eliane C. Pedrozo

1. Defensivos agrícolas. 2. Adjuvantes. 3.
Análises de tensão superficial e ângulo de contato.
I. Título. II. Pedrozo, Eliane C., orient.

DEDICATÓRIA

À minha mãe e familiares pelo suporte e compreensão em todos estes anos de graduação. Aos meus amigos da faculdade que agregaram de forma significativa em minha vida universitária. E a todos aqueles que acreditaram no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me proporcionado tantas experiências nas quais agregaram em oportunidades e se tornaram conquistas em minha vida.

A professora Dr.^a Eliane C. Pedrozo, por fazer parte deste trabalho, me orientando e apoiando durante o seu desenvolvimento.

Aos colegas da BASF S.A., pela compreensão e apoio na execução deste trabalho, pela utilização dos equipamentos e dos laboratórios para a realização dos testes.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

RESUMO

SOUZA, E. L. V. A. **Otimização de adjuvantes para formulações agroquímicas estudadas por análise físico-química de superfície.** 2014. f 66. Monografia – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

O agronegócio é um setor muito importante na economia brasileira. Desta forma, observa-se um aumento da produção de defensivos agrícolas que, conseqüentemente, promove o desenvolvimento de novos produtos para aplicação neste campo. Dentre estes produtos, destacam-se os adjuvantes, uma vez que podem conter uma mistura de tensoativos e aditivos, que compõem uma fase oleosa vegetal ou mineral. O adjuvante confere uma propriedade à calda que a capacita a evitar a perda de eficiência da aplicação e, em alguns casos, potencializam o efeito dos pesticidas. Este trabalho apresenta um estudo experimental, para avaliar as características físico-químicas de superfície de um produto comercial como a espalhabilidade, na mistura final entre agroquímico e adjuvante, através de análises de tensão superficial e ângulo de contato. Ele foi desenvolvido no laboratório de tecnologia de aplicação no complexo químico da BASF de Guaratinguetá, São Paulo. Neste projeto caldas diferentes foram preparadas, contendo um produto fungicida do tipo suspo-emulsão e nove formulações diferentes de adjuvantes. Portanto, o objetivo deste trabalho foi investigar a compatibilidade entre os adjuvantes e o defensivo agrícola, e destacar as melhores combinações que impactam no desempenho da aplicação do produto no campo. Para esta finalidade, o equipamento utilizado para determinar a tensão superficial foi o Tensiômetro K100 de alta precisão e para avaliação do ângulo de contato foi empregado o Medidor de ângulo de contato DSA100. Com base nos resultados obtidos, foi possível avaliar o impacto do uso de diferentes concentrações de adjuvantes na calda e identificar três possíveis formulações de adjuvantes que apresentaram os sistemas de tensoativo/aditivo (sem solvente aromático) com melhores respostas quanto à umectação e molhabilidade.

Palavras-chave: defensivo agrícola. adjuvantes. análises de tensão superficial e ângulo de contato.

ABSTRACT

SOUZA, E. L. V. A. **Adjuvants Optimization for agrochemical formulations studied by physico-chemical surface analysis**. 2014. f 66. Monografia – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

The agribusiness is a very important segment in the Brazilian economy. Thus, it observes an increase in the production of agricultural products which, consequently, promotes the development of new products for application in this area. Among these products, the adjuvants are highlights, once they may contain a mixture of surfactants and additives that composes a vegetable or mineral oil phase. The adjuvants provide a property to the tank mix that enables it to avoid the loss of efficiency of the application and in some cases, making the pesticide effect powerful. This work presents an experimental study, to evaluate the physical-chemical surface characteristics of a commercial product, such as the spreadability in the final mixture between agrochemical and adjuvants, through the analysis of surface tension and the contact angle. It was developed in the application technology laboratory at BASF in Guaratinguetá, São Paulo. In this project different tank mixes were prepared, containing a fungicide product, suspo – emulsion type, and nine different adjuvants formulations. Hence, the aim of these experiments was to investigate the compatibility of adjuvants and agricultural defensive, and highlight the best combinations that impact on the performance of the product application on the field. For this purpose, the equipment used to determine the surface tension was the Tensiometer K100 high precision and to evaluate the contact angle was employed the contact angle analyzer DSA100. From the results obtained in this work, it was possible to evaluate the impact of using different concentrations of adjuvants in the mixture and to identify three possible formulations of adjuvants which showed surfactant / additive systems (without aromatic solvent) with better responses for wettability and spreadability.

Keywords: agricultural defensives. adjuvants. analysis of surface tension and contact angle.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema geral de desenvolvimento de um defensivo agrícola	19
FIGURA 2 - Fórmula geral para um defensivo agrícola	22
FIGURA 3 - Defensivo agrícola do tipo Suspensão Concentrada (SC)	23
FIGURA 4 - Defensivo agrícola do tipo Concentrado Emulsionável (CE)	24
FIGURA 5 - Defensivo agrícola do tipo Suspo – Emulsão (SE)	25
FIGURA 6 - Defensivo agrícola do tipo Granulado Dispersível (GD)	26
FIGURA 7 - Processo de fabricação de um Granulado Dispersível (GD)	26
FIGURA 8 - Principais propriedades de um adjuvante agrícola	28
FIGURA 9 - Superfície foliar com uma gota de calda com e sem adjuvante	29
FIGURA 10 - Formação de emulsão de um surfactante em meio aquoso	35
FIGURA 11 - Forças de atração intermoleculares entre as moléculas de água ...	38
FIGURA 12 - Resultantes das forças de atração entre as moléculas de água em uma gota	38
FIGURA 13 - Uma gota sobre a superfície foliar com e sem adjuvante	40
FIGURA 14 - Ângulo de contato de uma gota em uma superfície sólida	40
FIGURA 15 - Molhabilidade da gota de acordo com o ângulo de contato	41
FIGURA 16 - Variação do ângulo de contato com adição de surfactantes	41
FIGURA 17 - Esquema de uma micela em solução aquosa	42
FIGURA 18 - Distribuição do surfactante em água, efeito da tensão superficial e formação de micelas	43
FIGURA 19 - Tensiômetro K100 - KRÜSS	45
FIGURA 20 - Medidor de ângulo de contato DSA 100 - KRÜSS	46
FIGURA 21 - Análises de tensão superficial [mN/m] na calda com 0,05 % m/m de adjuvante	50
FIGURA 22 - Análises de tensão superficial [mN/m] na calda com 0,25 % m/m de adjuvante	52

FIGURA 23 - Análises de tensão superficial [mN/m] na calda com 0,50 % m/m de adjuvante	54
FIGURA 24 - Análises de ângulo de contato na calda com 0,05 % m/m de adjuvante	56
FIGURA 25 - Comparativo da gota para calda a 0,05 % m/m	57
FIGURA 26 - Análises de ângulo de contato na calda com 0,25 % m/m de adjuvante	58
FIGURA 27 - Comparativo da gota para calda a 0,25 % m/m	58
FIGURA 28 - Análises de ângulo de contato na calda com 0,50% m/m de adjuvante	60
FIGURA 29 - Comparativo da gota para calda a 0,50 % m/m	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Classificação dos principais tipos de adjuvantes	31
TABELA 2 - Principais componentes de adjuvantes registrados no Brasil.....	31
TABELA 3 - Principais tensoativos e aditivos.....	36
TABELA 4 - Formulações de adjuvantes - FA.....	44
TABELA 5 – Valor médio de tensão superficial [mN/m] da calda sem adjuvante.	48
TABELA 6 - Valores médios de tensão superficial [mN/m] com adjuvantes a 0,05 % m/m.....	49
TABELA 7 - Valores médios de tensão superficial [mN/m] com adjuvantes a 0,25 % m/m.....	51
TABELA 8 - Valores médios de tensão superficial [mN/m] com adjuvantes a 0,50 % m/m.....	53
TABELA 9 - Valor médio do ângulo de contato [θ] da calda sem adjuvante	55
TABELA 10 - Valor médio do ângulo de contato [θ] da calda com adjuvante a 0,05 % m/m.....	55
TABELA 11 - Valor médio do ângulo de contato [θ] da calda com adjuvante a 0,25 % m/m.....	57
TABELA 12 - Valor médio do ângulo de contato [θ] da calda com adjuvante a 0,50 % m/m.....	59
TABELA 13 - Resumo dos resultados de tensão superficial versus ângulo de contato	61

LISTA DE ABREVIATURAS E NOTAÇÕES

CE	- Concentrado Emulsionável
CMC	- Concentração Micelar Crítica
FA	- Formulação de adjuvante
GD	- Granulado Dispersível
ha	- Hectare
I A	- Ingrediente Ativo
L	- Litros
m/m	- Massa por massa
MAPA	- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mN/m	- Mili-Newton por metro
NBR	- Norma Brasileira
º	- Grau
º C	- Graus Celsius
P&D	- Pesquisa e Desenvolvimento
pH	- Potencial de Hidrogênio
ppm	- Partes por milhão
SC	- Suspensão Concentrada
SE	- Suspo-Emulsão

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS	IV
EPÍGRAFE	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIações E NOTações	XI
1. INTRODUÇÃO	14
2. JUSTIFICATIVA	16
3. OBJETIVO.....	17
3.1 OBJETIVO GERAL	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1 DEFENSIVOS AGRÍCOLAS	18
4.1.1 Pesquisa e desenvolvimento	18
4.1.2 Definição de defensivos agrícolas.....	20
4.1.3 Formulação de defensivos agrícolas	21
4.1.4 Tipos de formulações	22
4.2 ADJUVANTES	27
4.2.1 Definição dos adjuvantes	27
4.2.2 Função dos adjuvantes	28
4.2.3 Principais vantagens da utilização de adjuvantes	29
4.2.4 Funcionalidade dos adjuvantes e seus efeitos	30
4.2.5 Componentes químicos dos adjuvantes registrados no Brasil	30
4.2.6 Classificação dos adjuvantes agrícolas.....	32
4.2.7 Preços dos adjuvantes	36
4.3 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE	37

4.3.1	Tensão superficial	37
4.3.2	Ângulo de contato.....	40
4.3.3	Concentração Micelar Crítica (CMC).....	42
5.	MATERIAIS E METODOLOGIA	44
5.1	MATERIAIS.....	44
5.1.1	Reagente para calda / vidraria	45
5.1.2	Equipamentos.....	45
5.2	METODOLOGIA	46
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
6.1	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE TENSÃO SUPERFICIAL E ÂNGULO DE CONTATO	48
6.2	RESULTADOS DE TENSÃO SUPERFICIAL.....	48
6.2.1	Tensão superficial da calda sem adjuvante.....	48
6.2.2	Tensão superficial da calda com adjuvante a 0,05 % m/m.....	49
6.2.3	Tensão superficial da calda com adjuvante a 0,25 % m/m.....	50
6.2.4	Tensão superficial da calda com adjuvante a 0,50 % m/m.....	52
6.3	RESULTADOS DE ÂNGULO DE CONTATO	54
6.3.1	Ângulo de contato da calda sem adjuvante.....	54
6.3.2	Ângulo de contato da calda com adjuvante a 0,05 % m/m.....	55
6.3.3	Ângulo de contato da calda com adjuvante a 0,25 % m/m.....	57
6.3.4	Ângulo de contato da calda com adjuvante a 0,50 % m/m.....	59
6.4	QUADRO FINAL DOS RESULTADOS DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS ÂNGULO DE CONTATO.....	61
7.	CONCLUSÃO.....	62
	REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da agricultura, a produção de plantas cultivadas tem sido ameaçada por diversas pragas, doenças e também pela competição com plantas invasoras (ervas daninha). Deste então, os agricultores buscam meios e estratégias para diminuir as perdas, produzir culturas mais saudáveis e com melhor qualidade para a comercialização (Azevedo, 2011).

A demanda de alimentos agrícolas está diretamente relacionada ao aumento da população. Em contrapartida, há o surgimento de mais pragas e doenças as quais comprometem a produtividade das plantações. Em virtude disso, a pesquisa e o desenvolvimento na área de defensivos agrícolas vêm crescendo de forma contínua, permitindo a criação de produtos mais eficazes e com soluções sustentáveis para o meio ambiente.

Os defensivos agrícolas ou agrotóxicos podem ser classificados, como formulações líquidas ou sólidas, constituídas por ingrediente ativo, surfactantes e inertes (carga). Distribuem-se nas classes de fungicidas, inseticidas, herbicidas, acaricidas entre outros, e atuam de forma a eliminar doenças e pragas indesejáveis ao meio de cultura.

Os defensivos são aplicados no campo em períodos específicos, de acordo com o calendário agrícola de cada planta. Uma forma de aplicação é através da pulverização da calda. A calda é uma mistura do produto mais água, previamente calculada de acordo com a dose/hectare. No entanto, muitas vezes esta aplicação pode ser ineficiente, ou seja, não atinge o alvo biológico, devido à baixa capacidade de retenção quando aplicado sobre alvos com superfícies cerosas ou hidrofóbicas. Uma situação de campo como esta não é desejável sob todos os aspectos, principalmente em termos de produtividade e economia.

O desempenho de um agrotóxico pode ser potencializado pela adição de adjuvantes no tanque de pulverização. Estes produtos tem a finalidade de conferir a estabilidade da calda ou que evitem a baixa eficiência dos defensivos utilizados; em alguns casos, podem potencializar o efeito dos defensivos (Azevedo, 2011).

Para utilizar adjuvantes, devem-se observar alguns parâmetros que influenciam na interação entre estes com o defensivo agrícola, os quais, por sua vez, influenciam na aplicação do produto no campo. O tipo de adjuvante e a sua concentração na calda são exemplos de parâmetros que devem ser avaliados

através de técnicas de tensão superficial e ângulo de contato. Desta forma, pode-se prever o desempenho do adjuvante com o agroquímico quando aplicado por pulverização no campo.

2. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de novos adjuvantes para o agronegócio deve-se ao fato da empresa buscar inovação na área de tecnologia de aplicação. Logo através da melhoria continua nesta área, é possível obter melhores performances de aplicação do defensivo agrícola no campo e um número maior de opções de adjuvantes no mercado.

3. OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a compatibilidade físico-química entre os adjuvantes experimentais e o defensivo agrícola, e obter as melhores combinações que impactam na performance da aplicação do produto no campo

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar três séries de dez caldas, com concentrações diferentes de adjuvante para cada série;
- Estudar compatibilidade técnica dos sistemas tensoativo/aditivo;
- Avaliar as características físico-químicas de superfície nas caldas através de análises de tensão superficial e ângulo de contato;
- Avaliar a performance dos adjuvantes experimentais em relação ao adjuvante-padrão comercial (Assist);
- Destacar as melhores respostas quanto aos efeitos de molhabilidade e umectação.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

4.1.1 Pesquisa e desenvolvimento

A indústria de defensivos agrícolas procura desenvolver compostos químicos que sejam capazes de tratar biologicamente pestes ou doenças específicas nas lavouras e, conseqüentemente, obter um potencial de comercialização que proporcione um retorno ao investimento. De acordo com Hatnell (1996), a pesquisa e o desenvolvimento de um agroquímico são influenciados por quatro fatores:

- 1) Necessidades dos agricultores;
- 2) Concorrência;
- 3) Requisitos regulatórios para registros de novos produtos e
- 4) Sistema de patentes.

O processo de pesquisa e desenvolvimento de um novo defensivo agrícola é dividido por três etapas:

- 1) Pesquisa de um novo ingrediente ativo;
- 2) Desenvolvimento de uma formulação e
- 3) Registro com autoridades regulatórias.

Na Figura 1 podem-se observar as diversas etapas da pesquisa e desenvolvimento de um agroquímico. Na primeira etapa realiza-se a síntese do um novo ingrediente ativo e, então, avalia-se através de testes preliminares a performance do princípio ativo no campo e, conseqüentemente, a sua toxicidade.

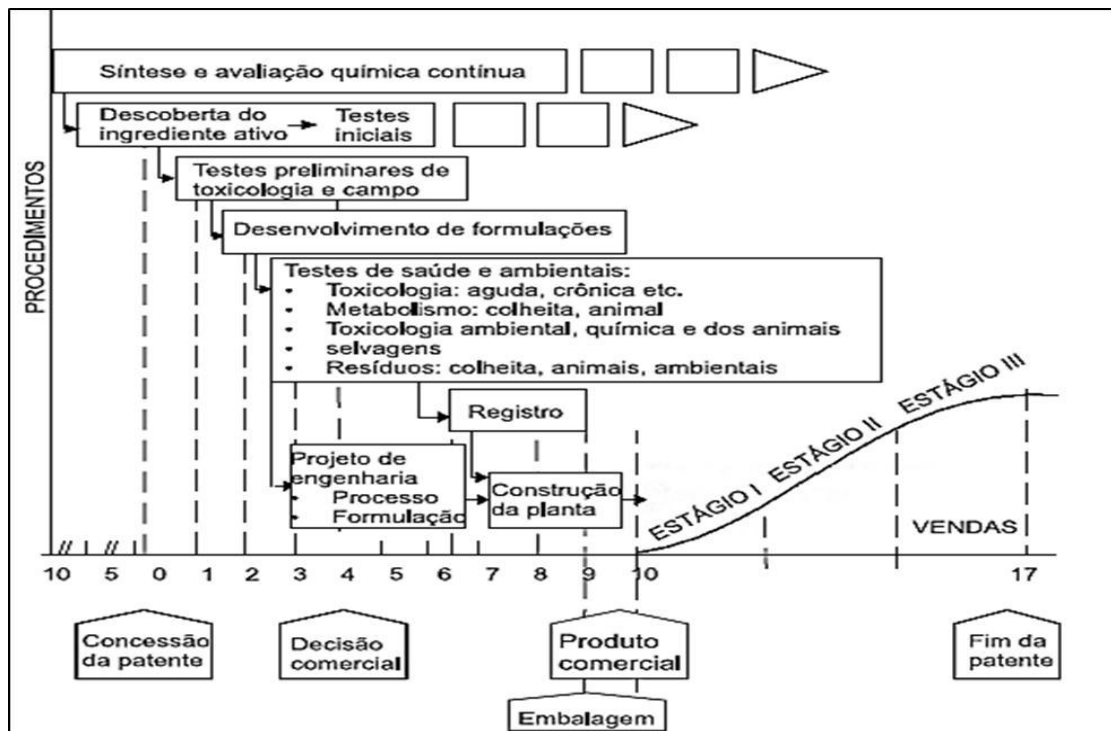
Na segunda etapa, após a descoberta do ingrediente, torna-se necessário uma autorização pelos órgãos reguladores para que se possa iniciar o desenvolvimento de uma formulação de defensivo agrícola. Essa etapa de desenvolvimento demanda um período de tempo muito longo, pois são realizados

experimentos com diversas combinações de composição e concentração entre o ingrediente ativo, surfactantes e inertes. A formulação ideal será aquela que, após a realização do estudo de estabilidade acelerado e os testes físico-químicos, apresentar resultados que comprovam a estabilidade da fórmula.

Na terceira etapa são realizados testes no campo para avaliar a eficiência biológica do produto em relação ao combate a praga e prover também informações de proteção ao meio ambiente como resíduos no solo, toxicologia animal entre outros.

Com todos os dados das etapas de P&D, na quarta etapa é elaborado um dossiê que deverá ser entregue às autoridades regulatórias para se obter a aprovação para produzir e comercializar o defensivo. Nas etapas finais, realiza-se o projeto de engenharia para a construção da planta onde será produzido o defensivo, a elaboração das embalagens e, finalmente, a etapa de vendas do produto.

FIGURA 1 - Esquema geral de desenvolvimento de um defensivo agrícola



Fonte: Casarett *et al.* (2001)

4.1.2 Definição de defensivos agrícolas

Segundo Macedo (2002), existe inúmeras definições relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas, como por exemplo, agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, veneno etc.

De acordo com o MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), tendo por base a legislação, “os agrotóxicos podem ser definidos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos para uso no cultivo, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, para alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação de seres vivos nocivos”.

Aplicam-se as seguintes definições para o defensivo agrícola:

INGREDIENTE ATIVO - É o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins. (ABNT - NBR 12679 - Agrotóxicos e afins – Produtos técnicos e formulações, Terminologia, 2004)

PRODUTO TÉCNICO - São substâncias obtidas diretamente das matérias - prima por um processo de manufatura (químico, físico ou biológico) cuja composição contem porcentagens definidas de ingrediente ativo, impurezas e eventualmente aditivos em pequenas quantidades. (ABNT - NBR 12679 - Agrotóxicos e afins – Produtos técnicos e formulações, Terminologia, 2004)

INERTES - São substâncias ou impurezas de fabricação que devem ser não ativas, resultantes dos processos de obtenção dos produtos técnicos e também aquelas usadas apenas como veículos, diluentes ou adjuvantes nas formulações. (TEIXEIRA, 2012)

Os ingredientes ativos em sua forma pura não podem ser aplicados diretamente nas culturas, pois não formam soluções químicas estáveis. Em virtude disso, para que possam ser armazenados e, depois, aplicados de maneira efetiva, estes precisam ser viabilizados, ou seja, devem ser formulados.

O preparo de uma formulação envolve a mistura do ingrediente ativo a solventes, surfactantes e ingredientes inertes que irão promover a estabilidade do

produto (armazenamento, transporte e aplicação), sem a perda de suas propriedades. (TEIXEIRA, 2012)

Um princípio ativo pode ser formulado de diferentes maneiras, ou seja, em diferentes tipos de formulação, de acordo com as características físico-químicas da molécula.

Tadros (1996) propõe que a formulação possui as seguintes funções:

- 1) Permitir a dispersão do formulado no veículo (geralmente a água) que possibilita a distribuição uniforme de uma quantidade relativamente pequena em uma grande área;
- 2) Conferir facilidade de manuseio e armazenamento do produto formulado;
- 3) Aumentar a eficiência do ativo, reduzir a toxicidade, volatilidade e a foto decomposição.

4.1.3 Formulação de defensivos agrícolas

Na composição das formulações, de acordo com Daltin (2011), podem conter substâncias como:

AGENTES MOLHANTES - Permitem a mistura do pó molhável com a água;

DISPERSANTES - Permitem que os praguicidas se distribuam uniformemente sobre a superfície tratada;

SUSPENSORES – Permitem que as partículas permaneçam suspensas;

EMULSIONANTES OU EMULSIFICANTES - Permitem que praguicidas à base de óleos, como concentrados emulsionáveis, se misturem com água pela formação de uma emulsão.

BACTERICIDAS – São agentes químicos utilizados para evitar o desenvolvimento de bactérias e fungos, destruindo ou impedindo sua proliferação.

ANTIESPUMANTES - Agentes químicos que promovem a aglutinação de bolhas de ar que se encontram na massa de um fluido.

As formulações de defensivo agrícola seguem uma fórmula geral, em que contem um ou mais ingredientes ativos, formulantes inertes e especiais e por fim carga, como pode ser observado na Figura 2. Vale ressaltar que a maioria dos tipos de formulação segue esta receita, porém existem algumas que dependendo da aplicação possuem algumas variações.

FIGURA 2 - Fórmula geral para um defensivo agrícola

<p>1. Ingredientes Ativos</p> <p>2. Formulantes - inertes</p> <ul style="list-style-type: none"> • Emulsificantes • Agente dispersante • Agente umectante • Agente espessante <p>3. Formulantes Especiais</p> <ul style="list-style-type: none"> • Corante • Agente antiespumante • Biocidas <p>4. Carga</p> <ul style="list-style-type: none"> • Solventes • Materiais sólidos
--

Fonte: (BASF, 2013)

Existem inúmeros tipos de formulação, inclusive o mesmo ingrediente ativo para diferentes formulações. Para o desenvolvimento de determinada formulação, empregando um ingrediente ativo, é necessário avaliar o custo/benefício, como por exemplo, forma de aplicação, equipamentos envolvidos, eficácia dos produtos, risco para a população e o meio ambiente. É importante ressaltar, que um defensivo deve ter toxicidade baixa para os mamíferos e alta para os organismos alvos. (TEIXEIRA, 2012)

4.1.4 Tipos de formulações

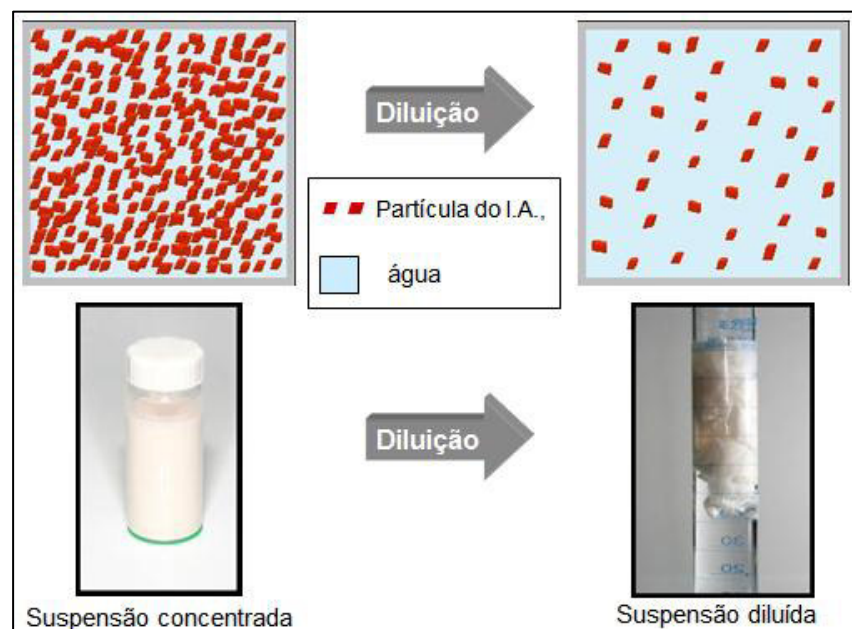
Existem diversos tipos de formulações empregados no mercado, que variam em estado (líquido ou sólido), modos de fabricação e aplicação.

Abaixo, serão destacados os principais tipos comercializados atualmente:

SUSPENSÃO CONCENTRADA (SC) – É uma formulação constituída de uma suspensão estável de ingrediente(s) ativo(s) em veículo líquido que pode conter ingrediente ativo dissolvido para aplicação após diluição em água. (ABNT - NBR 12679 - Agrotóxicos e afins – Produtos técnicos e formulações, Terminologia, 2004).

São formulações nas quais o ingrediente ativo é muito pouco solúvel ou insolúvel em água. Para a preparação deste tipo de formulação, são necessárias duas etapas. A primeira etapa prepara-se o ingrediente ativo juntamente com as demais substâncias da fórmula e faz-se a moagem. Com processo de moagem, ocorre a diminuição do tamanho de partícula do ingrediente ativo. Terminado essa fase, tem-se o fechamento da fórmula com as substâncias restantes (água, espessantes, bactericidas etc.). A Figura 3 ilustra um exemplo de suspensão concentrada.

FIGURA 3 - Defensivo agrícola do tipo Suspensão Concentrada (SC)

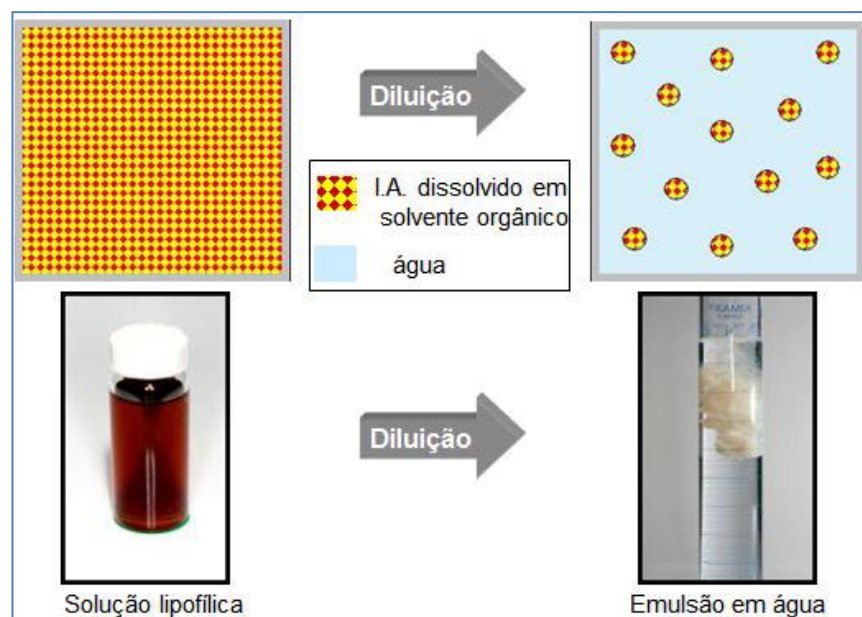


Fonte: (BASF, 2013)

CONCENTRADO EMULSIONÁVEL (CE) – É uma formulação líquida e homogênea, para aplicação após diluição em água, sob a forma de uma emulsão. (ABNT - NBR 12679 - Agrotóxicos e afins – Produtos técnicos e formulações, Terminologia, 2004).

Neste tipo de formulação o ingrediente ativo tem maior afinidade com solventes orgânicos. A sua preparação envolve a mistura de solventes orgânicos com o ingrediente ativo e juntamente com emulsificantes. Quando misturado em água para a preparação da calda, forma-se uma solução homogênea sob a forma de emulsão. A Figura 4 ilustra um exemplo de uma formulação do tipo concentrado emulsionável.

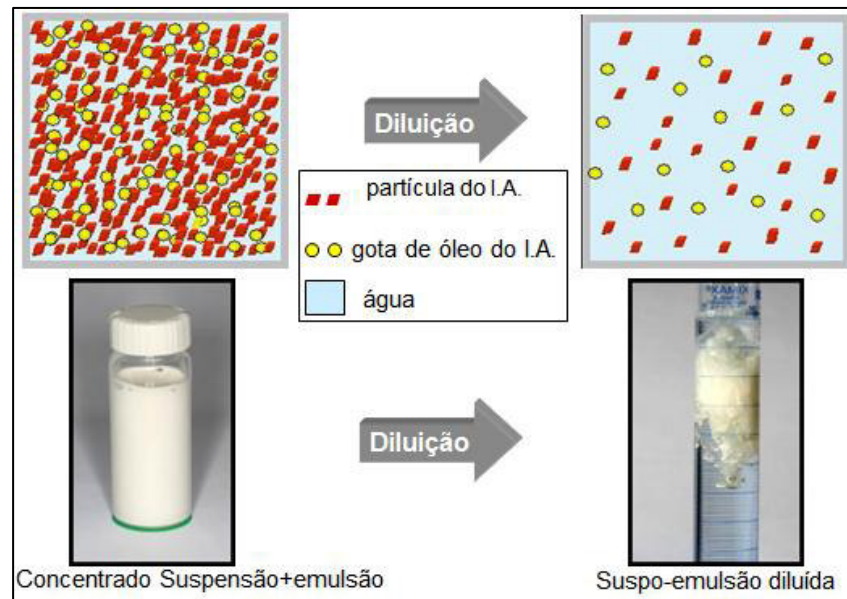
FIGURA 4 - Defensivo agrícola do tipo Concentrado Emulsionável (CE)



Fonte: (BASF, 2013)

SUSPO-EMULSÃO (SE) – É uma formulação fluida e heterogênea, constituída por uma dispersão estável de ingredientes ativos, na forma de partículas sólidas e de finos glóbulos, na fase contínua aquosa para aplicação após diluição em água (ABNT - NBR 12679 - Agrotóxicos e afins – Produtos técnicos e formulações, Terminologia, 2004).

Este tipo de formulação é a junção de dois tipos de formulações, uma suspensão concentrada e um concentrado emulsionável, que juntos formam uma mistura estável de partículas suspensas e gotículas de óleo emulsionadas, quando diluído em água. A Figura 5 ilustra este tipo de formulação.

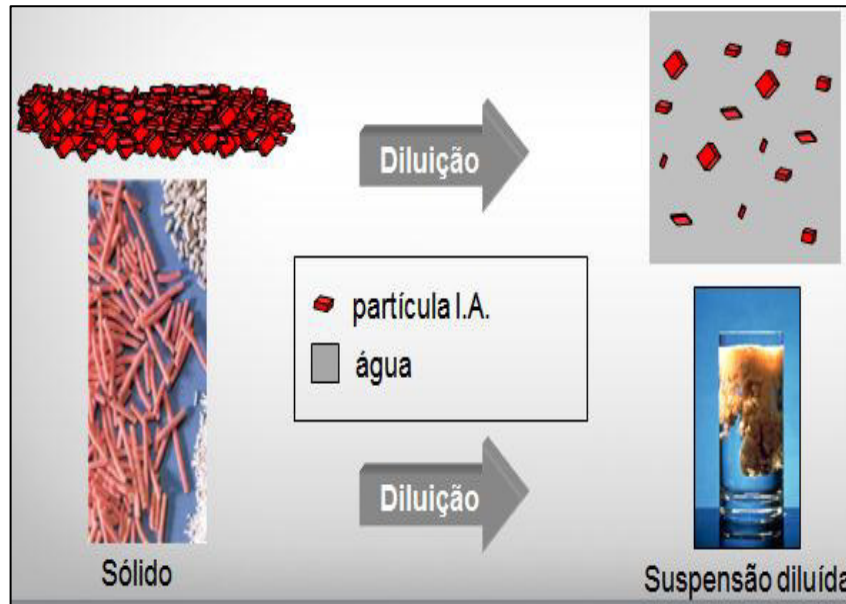
FIGURA 5 - Defensivo agrícola do tipo Suspo – Emulsão (SE)

Fonte: (BASF, 2013)

GRANULADO DISPERSÍVEL (GD) – É uma formulação sólida constituída de grânulos, para aplicação sob a forma de suspensão, após desintegração e dispersão em água (ABNT - NBR 12679 - Agrotóxicos e afins – Produtos técnicos e formulações, Terminologia, 2004).

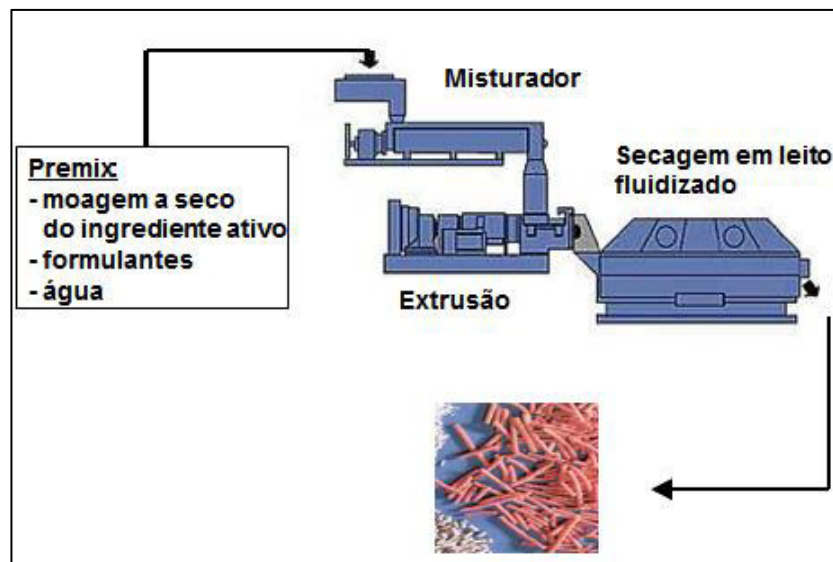
Para a preparação deste tipo de formulação, são necessárias três etapas. A primeira etapa baseia-se na moagem a seco do ingrediente ativo juntamente com as substâncias que compõem a formulação. Após granulometria desejada tem-se a etapa de extrusão, na qual o pó moído umedecido com água passa por uma extrusora para obter a forma de grânulos (diâmetro e comprimento previamente definidos). Terminada a extrusão, os granulados precisam passar por um processo de secagem em um leito fluidizado para retirada de umidade. As Figuras 6 e 7 ilustram um exemplo de granulado dispersível e seu processo de fabricação.

FIGURA 6 - Defensivo agrícola do tipo Granulado Dispersível (GD)



Fonte: (BASF, 2013)

FIGURA 7 - Processo de fabricação de um Granulado Dispersível (GD)



Fonte: (BASF, 2013)

4.2 ADJUVANTES

O mercado de adjuvantes para a proteção agrícola tem uma longa trajetória devido ao uso de uma gama dessas substâncias que foram aplicadas às culturas para preservar a eficácia dos defensivos agrícolas. Os produtores de agrotóxicos desenvolvem melhores formulações básicas de ingredientes ativos para que os produtos comerciais não só sejam estáveis e apresentem um aspecto uniforme nas caldas, mas também sejam biologicamente mais efetivos no controle das pragas-alvo em uma variedade de culturas, condições climáticas e de aplicação (AZEVEDO, 2011).

No passado, nas primeiras tentativas para descobrir um material adequado no qual melhorasse o desempenho dos produtos químicos para a proteção de plantas foram obtidos resultados que variavam tanto em qualidade e performance. Utilizou-se o termo “óleo de cobra” para estes produtos. Na última década, a pesquisa e o desenvolvimento na área de aplicação do tanque de pulverização para a penetração do produto na planta tem crescido consideravelmente. Todo este estudo tem sido aplicado para o desenvolvimento de produtos que contenham substâncias químicas específicas. Portanto, os adjuvantes são componentes estratégicos para o uso de defensivos agrícolas, como herbicidas, fungicidas e inseticidas (ALLISON, 2003).

4.2.1 Definição dos adjuvantes

Os adjuvantes constituem uma importante classe de produtos químicos, os quais são utilizados para melhorar as funções e as atividades biológicas dos agroquímicos. De acordo com Azevedo (2007), um adjuvante é definido como “um material adicionado ao tanque de mistura para auxiliar ou modificar a ação de agrotóxicos ou as características físicas da mistura”.

São substâncias que quando inseridas à formulação ou a calda de aplicação modificam a atividade do ingrediente ativo ou as propriedades da formulação, além de afetar as propriedades de superfície dos líquidos (ALLISON, 2003).

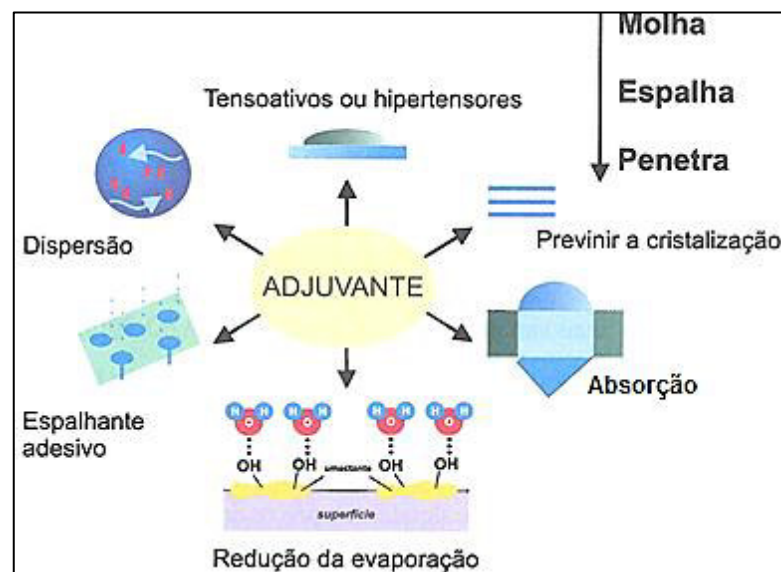
A adição de um adjuvante a uma solução é capaz de potencializar as características de aplicação. Os adjuvantes não apresentam atividade biológica

direta sobre o alvo. Para Azevedo (2011), estes produtos podem ser classificados também como reforços biológicos para os defensivos.

4.2.2 Função dos adjuvantes

Os adjuvantes são uma opção para melhorar o desempenho da aplicação dos produtos no campo. De acordo com Azevedo (2011), estes produtos têm como principais funções o aumento da eficácia dos produtos, a facilidade de aplicação e minimização de possíveis problemas relacionados à fitotoxicidade e a deriva (perda da gota para o ambiente). Na prática, os atuais adjuvantes melhoram a espalhabilidade e a penetrabilidade dos defensivos agrícolas. Na Figura 8, encontram-se as principais propriedades dos adjuvantes agrícolas.

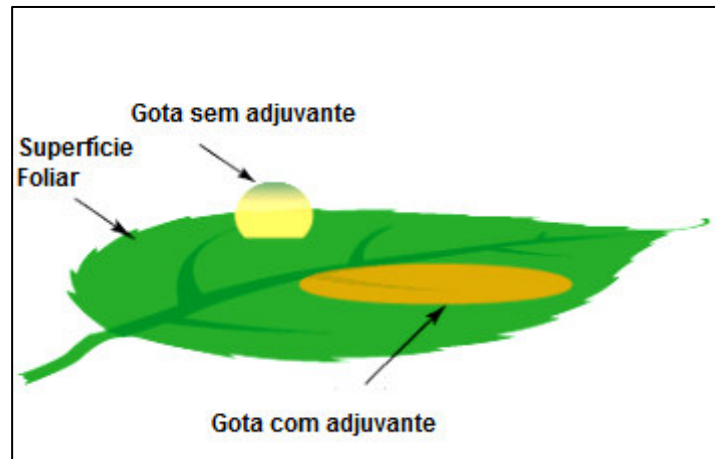
FIGURA 8 - Principais propriedades de um adjuvante agrícola



Fonte: (AZEVEDO, 2011)

Segundo Azevedo (2011), “em resumo as principais funções dos adjuvantes são o de molhar, espalhar e penetrar mais a calda fungicida, inseticida e herbicida”. Quando se aplica adjuvante na calda é possível observar uma melhor espalhabilidade da gota na superfície foliar, entretanto, quando não se adiciona adjuvante à calda, a espalhabilidade da gota é menor, possuindo uma forma mais esférica como pode ser notado na Figura 9.

FIGURA 9 - Superfície foliar com uma gota de calda com e sem adjuvante



Fonte: (BASF, 2012)

4.2.3 Principais vantagens da utilização de adjuvantes

De acordo com Azevedo (2011), as principais vantagens do uso de adjuvantes na calda de defensivos agrícolas são:

- (a) Rápida absorção de produtos, menor perda ocasionada por chuvas após aplicação (para produtos sistêmicos);
- (b) Permitem que superfícies hidrorrepelentes, como folhas ou frutos com maior grau de cerosidade, corpos ou coberturas cerosas de pragas sejam molhadas pela calda (efeito molhante);
- (c) A calda aplicada distribui-se e adere melhor, resultando em um cobrimento de superfície uniforme, fator importante para herbicidas, inseticidas e fungicidas com ação de contato (efeito espalhante e aderente);
- (d) O adjuvante permite que o líquido penetre e atinja a cutícula da planta em superfícies pilosas, onde os pêlos tendem a manter as gotículas pulverizadas suspensas;
- (e) Auxilia a penetração da calda entre as ranhuras, hifas de fungos e teias de ácaros.

4.2.4 Funcionalidade dos adjuvantes e seus efeitos

As formulações de adjuvantes são preparadas com o objetivo de conter certas propriedades que, por sua vez, afetam a funcionalidade as mesmas. A funcionalidade pode ser determinada através da: a) composição química dos componentes; b) proporção dos componentes, e c) dose ou quantidade usada (ASTM, 1999; HAZEN, 2000; MATARAZO, 2010).

De acordo com Azevedo (2011) é importante conhecer as propriedades dos adjuvantes para que se possam prevenir os efeitos negativos, evitando desperdícios na aplicação. A fim de obter-se um efeito satisfatório do adjuvante com o defensivo, o usuário deve-se atentar aos seguintes fatores: (a) propriedades dos adjuvantes e sua quantidade; (b) defensivo usado e sua quantidade; (c) alvo biológico; (d) eficácia da aplicação; (e) condições ambientais.

Para Azevedo (2011) o controle de pragas, das plantas invasoras e das doenças é de difícil previsão. Sendo assim, torna-se necessário a realização de estudos específicos e seguir as instruções de uso contidas no rótulo do produto.

4.2.5 Componentes químicos dos adjuvantes registrados no Brasil

Há uma numerosa categoria de substâncias para a preparação de adjuvantes e os principais tipos encontrados no mercado brasileiro são: acidificadores, ativadores de superfície, agentes antiespumantes, antievaporantes, tamponantes, agentes de compatibilidade, agentes espumantes, agentes de depósito, agentes antideriva, emulsificantes, espalhantes, umectantes, agentes penetrantes, espalhantes molhantes, adesivos e agentes supermolhantes (VARGAS; ROMAN, 2006; ANDREI, 2009; MATARAZO, 2010).

Segundo Roman et al. (2007) os adjuvantes podem ser classificados em duas classes: A) ativadores e modificadores da pulverização e B) outros modificadores. A Tabela 1 ilustra as duas categorias e os tipos de adjuvantes para aplicação foliar.

TABELA 1 – Classificação dos principais tipos de adjuvantes

Classificação de Adjuvantes	Tipo	Função
Ativadores e modificadores	Surfactantes, óleos, adesivos, espalhantes	Reduzir a tensão superficial, melhorar a absorção e formação de filme, aderência, resistência à lavagem pela chuva
Outros Modificadores	Agentes Tampões Antiespumantes Agentes compatibilizantes Agentes de controle de deriva	Melhorar a solubilidade Reduzir a formação de espuma Melhorar a mistura Diminuir o tamanho de gota

Fonte: (modificado de ROMAN et al., 2007)

Os principais componentes de adjuvantes registrados no Brasil estão destacados na Tabela 2.

TABELA 2 - Principais componentes de adjuvantes registrados no Brasil

Substâncias	Substâncias
Carboximetilcelulose sódica	Óleo Mineral
Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	Isotridecanol poliglicoléter
Copolímero de poliéster e silicone	Ácido sulfônico
Polioxietileno alquifenol éter	Látex sintético e fluído organossilicone
Copolímero poliéster	Látex sintético e álcool oxialquilado alifático primário
Polimetilsiloxano poliéter	Resina sintética emulsionada
Nonilfenol etoxilado	Óleo Vegetal e versões (metiladas, esterificadas, etoxiladas)
Nonilfenoxipoli (etilenoxi) etanol	Misturas de sais poliacrílicos, hidrocarboxílicos, ácido propiônico, éster fosfato e sulfato de amônio
Sal sódico dodecil benzeno sulfônico	
Éter poliglicólico de nonilfenol (nonilfenol) Lauril éter sulfato de sódio	Mistura condensada de alcoolfenenóis com óxido de eteno e sulfonatos orgânicos
Alquil Éster etoxilado do ácido fosfórico	Mistura de ésteres metílicos, hidrocarbonetos aromáticos, ácido graxo insaturado e tensoativo
Fosfatidilcoline e ácido propiônico	

Fonte: (modificado de MATARAZO, 2010)

4.2.6 Classificação dos adjuvantes agrícolas

A classificação dos adjuvantes de acordo com as normas brasileiras é baseada nas propriedades químicas, propriedades físicas e na função que estes compostos desempenham quando misturados à calda com defensivos agrícolas.

De acordo com Cruz Filho e Chaves (1979), Kissiman (1997), Boschiero (2005), Vargas e Roman (2006) e Roman et al. (2007), os adjuvantes podem ser classificados em dois grupos:

- A) Modificadores das propriedades de superfície dos líquidos (tensoativos);
- B) Substâncias que influenciam na absorção do defensivo agrícola devido à ação direta sobre a cutícula (aditivos).

No entanto, segundo Azevedo (2011), os surfactantes fazem parte de uma categoria de adjuvantes. São caracterizados como um produto que auxilia na emulsão, na dispersão, no espalhamento e no molhamento, através de suas propriedades de superfície. Portanto, surfactantes são adjuvantes ativadores de superfície que promovem o espalhamento da formulação pulverizada na superfície da folha e proporcionam o equilíbrio estável entre as fases físicas dos sistemas de dispersão de uma formulação. Estes compostos reduzem a tensão superficial, quando misturados em líquidos. Os surfactantes são conhecidos também como tensoativos ou hipotensores. (CURRAN et al., 1999; DOMOTO, 2005; CZARNOTA; THOMAS, 2009; RHODIA, 2010).

A) TENSOATIVOS

Os tensoativos são classificados em:

Aderentes – São substâncias que aumentam a aderência dos líquidos ou sólidos à superfície da planta. Apresentam afinidade com a água e forte adesão à cera e à cutina da superfície dos órgãos da planta.

Emulsificantes – Com atividade sobre a superfície do líquido, promovem a suspensão de um líquido em outro. Reduzem a tensão superficial entre dois líquidos imiscíveis, proporcionando a formação de uma emulsão de um líquido em outro, por exemplo, óleo e água.

Dispersantes – Evitam a aglomeração das partículas, pois reduzem as forças de coesão entre elas, desta forma as suspensões ficam estáveis por um período de tempo maior. Em uma calda, impedem a sedimentação das partículas sólidas.

Espalhantes – Substâncias que promovem a diminuição da tensão superficial das gotículas, reduzindo o ângulo de contato destas com a superfície foliar. Na prática, os efeitos molhante e espalhante confundem-se, ocorrendo primeiro o efeito molhante, seguindo-se o espalhante. A intensidade relativa desses dois efeitos, entretanto, difere-se de um tensoativo para outro (HOLLWAW et al., 2000, VARGAS; ROMAN, 2006).

Molhantes (Umectantes) - São substâncias que retardam a evaporação da água, desta forma a gota permanece por mais tempo na superfície da folha, fazendo com que ocorra um aumento da absorção do produto aplicado. Os compostos molhantes possuem sítios polares e apolares em suas moléculas e, assim, funcionam como pontes de interfase entre líquidos como a água (polar) e superfícies apolares, permitindo que ocorra a molhabilidade de superfícies hidrofóbicas (HOLLOWAW et al. , 2000; VARGAS; ROMAN, 2006; CZARNOTA; THOMAS, 2009; RHODIA, 2010).

De acordo com Cruz Filho e Chaves (1979), Kissmann (1997), Hazen (2000), Hess (1999), Vargas e Roman (2006), Rhodia (2010) e Matarazo (2010) as classes de tensoativos podem ser classificadas segundo a carga elétrica.

Os tensoativos classificados de acordo com a carga elétrica são:

NÃO-IÔNICOS – São substâncias que não possuem carga elétrica e, em meio aquoso, não se ionizam ou dissociam. Não promovem reações com os sais ou as moléculas do defensivo. Por não se ionizarem, não alteram o equilíbrio eletrolítico nas formulações e nas caldas. Formam o grupo mais importante (mais empregado) entre os tensoativos para produtos fitossanitários.

Segundo Kissmann (1997), são quimicamente classificados:

(a) Etoxilados (alquilfenoletoxilados) – São substâncias derivadas de óxido de etileno polimerizado. São apresentados diluídos para facilitar a mistura

na água fria. Neste grupo, encontra-se a maioria dos espalhantes molhantes comerciais.

(b) Propoxilados (alquilfenolpropoxilados) – São compostos derivados de óxido de propileno polimerizado. Tendem a fazer menos espuma, quando comparados aos etoxilados.

(c) Polímeros de bloco – São compostos polimerizados de tal forma a unir moléculas heterogêneas como etoxilados + propoxilados, resultando em moléculas muito maiores. Apresentam multilipofilicidade, que garante excelente desempenho com alguns herbicidas entre outros.

(d) Organossilicones – Algumas dessas substâncias apresentam ótimo efeito dispersante e penetrante. Sua limitação está relacionada ao uso estreito da faixa de pH, pois tendem a ter melhor estabilidade dentro de faixas específicas de pH.

IÔNICOS – São substâncias que se dissociam em água, na forma de cátions e ânions. São classificados em:

(a) Aniônicos – São polieletrólitos que, quando dissolvidos em água, liberam íons carregados positivamente, sendo negativamente reativos. Tem grande uso em formulações de defensivos agrícolas, porém, pouco utilizados como adjuvantes, pois tendem a alterar o equilíbrio eletrolítico nas caldas. Tendem a formar bastante espuma. São excelentes agentes molhantes e detergentes.

(b) Catiônicos – São polieletrólitos que, quando dissolvidos em água, liberam íons carregados negativamente, sendo positivamente reativos. Em produtos comercializados, a carga positiva é geralmente derivada de um átomo de N proveniente de compostos nitrogenados (aminas ou compostos de amônio quaternário). São raramente, utilizados em formulações ou em caldas, pois estes tensoativos têm a tendência de serem reativos, desta forma, podendo criar incompatibilidades. Outro ponto a se destacar, está relacionado ao fato de muitos destes compostos serem fitotóxicos.

(c) **Anfotéricos** – São surfactantes que se ionizam de acordo com o pH (catiônico/aniônico).

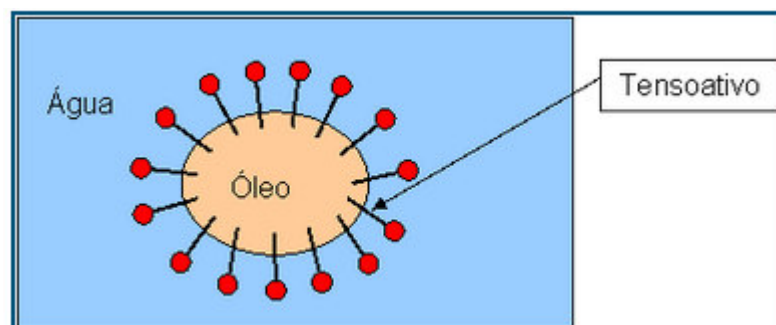
B) ADITIVOS

Segundo Azevedo (2011), o grupo dos aditivos promove a potencialização do efeito dos ingredientes ativos, pois há o aumento do espalhamento e da retenção destes na superfície foliar e permitem a translocação do princípio ativo para o interior da planta. São os adjuvantes que afetam o desempenho de um agrotóxico devido a sua ação direta sobre a cutícula da planta.

Os principais aditivos são:

Óleos Emulsionáveis – Possuem afinidade pela camada cerosa das folhas, visto que, quando associados a surfactantes e/ou polímeros, são capazes de dissolver as gorduras componentes da cutícula e membrana celulares, eliminando as possíveis barreiras de absorção dos defensivos presentes nas caldas de pulverização. A Figura 10 mostra a formação de emulsão de um óleo e um surfactante em meio aquoso.

FIGURA 10 - Formação de emulsão de um surfactante em meio aquoso



Fonte: (Químico Geral Sul Ltda, 2014)

Sulfato de Amônio – Composto nitrogenado, que quando dissociado forma íons sulfato (SO_4^{2-}) e amônio (NH_4^+). O íon sulfato reage com os íons presentes na água, impedindo que estes interajam com as moléculas dos defensivos agrícolas. O íon amônio tem a ação sobre a cutícula da planta, rompendo as ligações, facilitando a absorção do defensivo.

Uréia – É um composto nitrogenado, possui a função de agir sobre a cutícula, rompendo as ligações e auxiliando na absorção do defensivo.

Na tabela 3, está apresentado um resumo dos principais tensoativos e aditivos.

TABELA 3 - Principais tensoativos e aditivos

Tipos de Tensoativo/Aditivo	Função
Óleos (vegetal e mineral)	Diminuição da evaporação
Uréia	Aumenta a absorção
Sulfato de amônio	Adequação do pH
Espalhantes	Aumento da área de contato
Adesivantes	Aumento da adesão da molécula
Quelativantes	Reduz a reatividade dos íons
Dispersantes	Redução da decantação
Umectantes	Redução da evaporação
Emulsificantes	Facilita a mistura
Redutores de Deriva	Diminui a formação de gotas pequenas

Fonte: (modificado de Azevedo, 2011)

4.2.7 Preços dos adjuvantes

De acordo com Azevedo (2011) o custo (cotação de custos nos EUA) de adjuvantes para tanques de mistura está geralmente na faixa de U\$ 1,4 – 2,47/ha, com custos mais elevados para os óleos concentrados, com faixa de U\$ 2,47 - 4,94/ha. Adjuvantes, como organossilicones, agentes que espalham/aderem e com a mesma compatibilidade, para usos especiais e para lavouras de maior valor podem custar muito mais. Conseqüentemente, os principais fornecedores de adjuvantes alegam que tais custos, relativamente baixos (em comparação com os defensivos) não podem sustentar significativos custos de marketing. Embora, em relação aos preços atuais e custos de marketing e desenvolvimento, os adjuvantes fornecem melhores receitas para os distribuidores.

Segundo Matarazo (2010) no Brasil, os principais adjuvantes registrados oficialmente são divididos em duas classes distintas: **os óleos mineral e vegetal** e os **espalhantes molhantes**.

Na classe de óleos mineral e vegetal, encontram-se 36 produtos registrados pertencentes a 22 empresas. Os principais produtos comerciais são: Nimbus (Syngenta); Áureo, Atach (Bayer); Assist, Dash (BASF); Joint Oil (Dow); Lanza (Arysta); Oppa (Petrobras); Iharol (Iharabras). São utilizados em misturas de tanque com fungicidas e herbicidas, nas doses de 0,25 % a 0,5 % nas culturas de soja, pastagens, citros e bananas. Os preços finais variam de 3 a 5 dólares.

Dentre os espalhantes molhantes encontram-se 21 produtos registrados pertencentes a 14 empresas. Os principais produtos comerciais são: Agral, Energic, Fixade (Syngenta); Breaktru (BASF, Nufarm); Silwet (FMC, Nogaro); LI 700 (De sengosse); Aterbane, Agbem (Dow); Gotafix (Milênia); Haiten (Arysta). São utilizados em misturas de tanque com fungicidas e herbicidas, nas doses de 0,02 % a 0,25 % nas culturas de soja, cana, milho e algodão. Os preços finais variam de 2,5 a 50 dólares.

Adjuvantes com atividade multifuncional devem induzir a alguma elevação de preços no mercado, pois se tornam mais atrativos para os agricultores (AZEVEDO, 2011)

4.3 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE

Alguns parâmetros físico-químicos como a tensão superficial, ângulo de contato e concentração micelar crítica são fatores importantes para a avaliação da performance do adjuvante em termos de efeitos de molhabilidade e umectação.

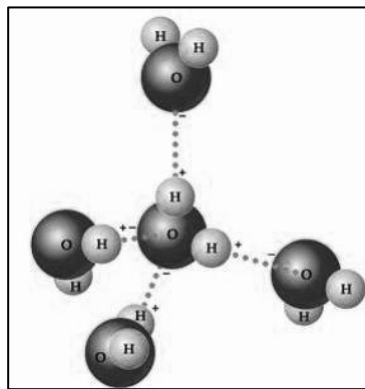
4.3.1 Tensão superficial

As moléculas possuem a característica de se atraírem e repelirem entre si. A força de atração ou repulsão está relacionada ao estado físico das substâncias. Em um sólido a atração é mais forte, para um líquido é mais fraca e para gases são desprezíveis. (AZEVEDO, 2011)

De acordo com Daltin (2011), a molécula de água sofre forte atração das suas moléculas vizinhas. Para cada molécula de água há um número de moléculas vizinhas que a atraem, porém o somatório vetorial das forças de atração tem resultante nula, pois há moléculas vizinhas em todas as direções. Entretanto, este

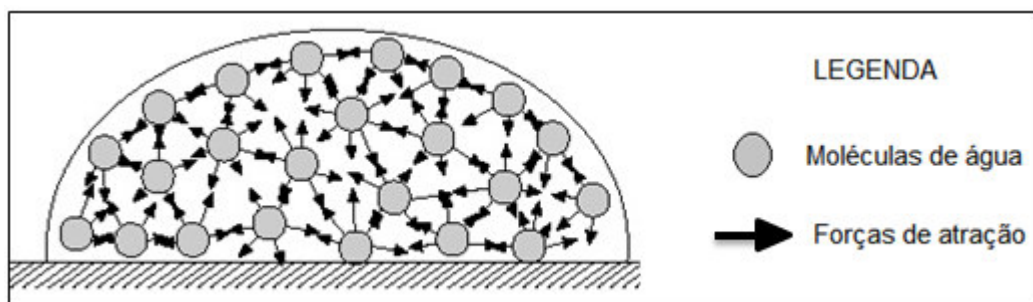
comportamento não é observado para as moléculas de água que estão na área superficial, pois na superfície, as moléculas de água sofrem atração das moléculas abaixo delas, mas não tem moléculas de água acima delas. Isso provoca um “desbalanceamento” das moléculas da superfície, ou seja, favorecendo uma força de atração perpendicular à superfície e voltada para dentro do líquido. Qualquer movimento de superfície (como a formação de uma gota) resulta em um número maior de moléculas que migram do meio do líquido para a superfície, se movimentando de forma contrária a esta força. (DALTIM, 2011). Na Figura 11 é possível observar todas as forças de atração intermoleculares entre as moléculas de água em um líquido e na Figura 12 pode se verificar as resultantes das forças de atração entre as moléculas em uma gota.

FIGURA 11 - Forças de atração intermoleculares entre as moléculas de água



Fonte: (OLIVEIRA, Eliakim Ferreira, 2010)

FIGURA 12 - Resultantes das forças de atração entre as moléculas de água em uma gota



Fonte: (Modificado de DINIZ, Michelle, 2011)

De acordo com Azevedo (2011) pode-se definir a tensão superficial como as forças que estão na interface de líquidos não miscíveis, impedindo que eles se misturem.

Roman et al. (2007) explica que os líquidos, em geral, assumem um estado de baixa energia, isto acontece quando sua área superficial é mínima. A gota, por exemplo, tem a forma de uma esfera. Quando se deseja aumentar a área superficial, torna-se necessário aplicar energia, desta forma, a energia requerida para aumentar esta área superficial de um líquido é denominada tensão superficial.

A tensão superficial varia de acordo com o líquido e depende também dos solutos. A água, na sua forma pura e livre, em estado líquido, quando em menores quantidades tem a tendência de formar gotas esféricas. As pressões externas, como a gravidade, podem causar deformações. (KISSMANN, 1997)

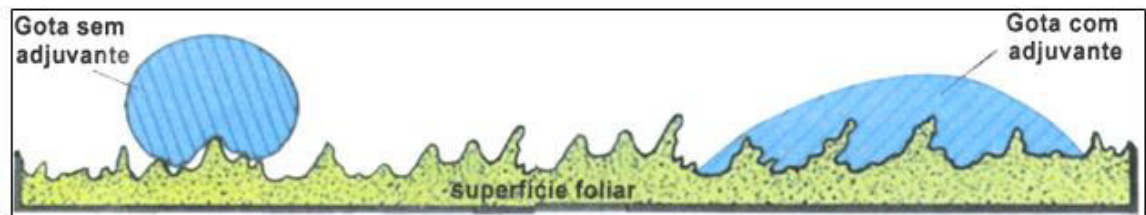
Um surfactante tem propriedades de interação tanto com a água quanto com o óleo (hidrofóbico). Quando se adiciona um surfactante à água, as suas moléculas substituem as forças coesivas da água por ligações mais fortes entre água e surfactante. Desta forma, o desbalanceamento de forças é reduzido, portanto sendo necessária menor quantidade de energia para causar a deformação e espalhar a gota. (ROMAN et al., 2007)

Em plantas, a molhabilidade de suas folhas é dependente dos constituintes de sua epiderme. Para uma boa molhabilidade, a atração pela água precisa ser maior que a tensão superficial desse líquido. (KISSMANN, 1997)

É proposto por Daltin (2011) que, se o volume do líquido é grande, então o número de moléculas em sua superfície é muito menor em relação ao total de moléculas, sendo assim, observa-se pouca influência da tensão superficial nesta condição. Entretanto, para volumes menores, como o de uma gota, a tensão superficial é uma característica físico-química muito importante, pois é essa propriedade que determina o tamanho da gota do líquido.

Segundo Azevedo (2011), a tensão superficial influencia a formação da pulverização, transporte e evaporação. Quanto maior a tensão superficial maior é o tamanho da gota devido à resistência de tensão superficial da atomização. Quando se utiliza um surfactante, pode-se observar a diminuição da tensão superficial e do tamanho da gota, devido a melhor espalhabilidade. Na Figura 13 pode-se observar essa propriedade.

FIGURA 13 - Uma gota sobre a superfície foliar com e sem adjuvante



Fonte: (AZEVEDO, 2011)

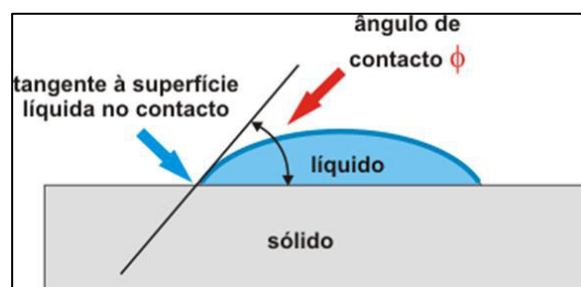
O valor da tensão superficial da água a 25°C corresponde a 71,96 mN/m. (AZEVEDO, 2011)

4.3.2 Ângulo de contato

Moita Neto (2006) explica que, quando se formam gotas no processo de pulverização, estas se depositam nas plantas e, desta maneira, formam um ângulo de contato com a superfície. Ao se medir o ângulo de contato da gota que fica na superfície pode caracterizá-la quanto à capacidade de molhabilidade e umectação.

Segundo Daltin (2011) tanto a molhabilidade quanto a umectação são termos que descrevem o mesmo fenômeno, porém em aplicações diferentes. O termo molhabilidade é utilizado para caracterizar o quanto uma gota de um líquido se espalha sobre uma superfície, molhando-a. Já o termo de umectação é usado para descrever a molhabilidade em superfícies mais complexas, como o molhamento de um material têxtil, epiderme de plantas entre outros, em que a capilaridade é fundamental para que o líquido penetre profundamente. Na Figura 14 pode-se observar uma gota depositada em uma superfície sólida, juntamente com o ângulo de contato formado.

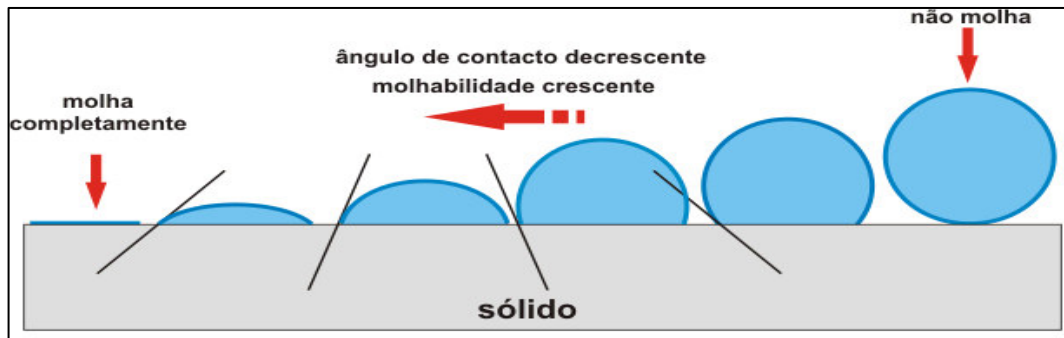
FIGURA 14 - Ângulo de contato de uma gota em uma superfície sólida



Fonte: (ALHANATI, 2014)

Se o ângulo é menor que 90° , pode-se dizer que a superfície da planta é molhada pelo líquido, ou seja, interação do tipo hidrofílica. No entanto, se os ângulos forem superiores a 90° essas superfícies são caracterizadas como hidrofóbicas. (MOITA NETO, 2006). A Figura 15 mostra a molhabilidade da gota de acordo com o ângulo de contato formado.

FIGURA 15 - Molhabilidade da gota de acordo com o ângulo de contato

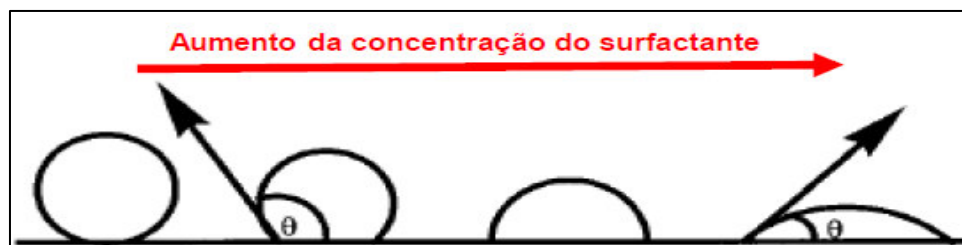


Fonte: (ALHANATI, 2014)

De acordo com Roman et al. (2007) esse parâmetro varia de forma considerável com a posição da gota na folha, idade e a espécie de planta. O ângulo de contato formado é maior nas espécies de difícil molhamento.

Steubaut (2001) verificou que há clara relação direta entre a diminuição da tensão superficial e do ângulo de contato. Em geral, o ângulo de contato é reduzido por surfactantes à medida que a sua concentração aumenta de 0,001 % para 0,1 %. Na Figura 16 é possível verificar o impacto da concentração de surfactantes com a formação do ângulo de contato.

FIGURA 16 - Variação do ângulo de contato com adição de surfactantes



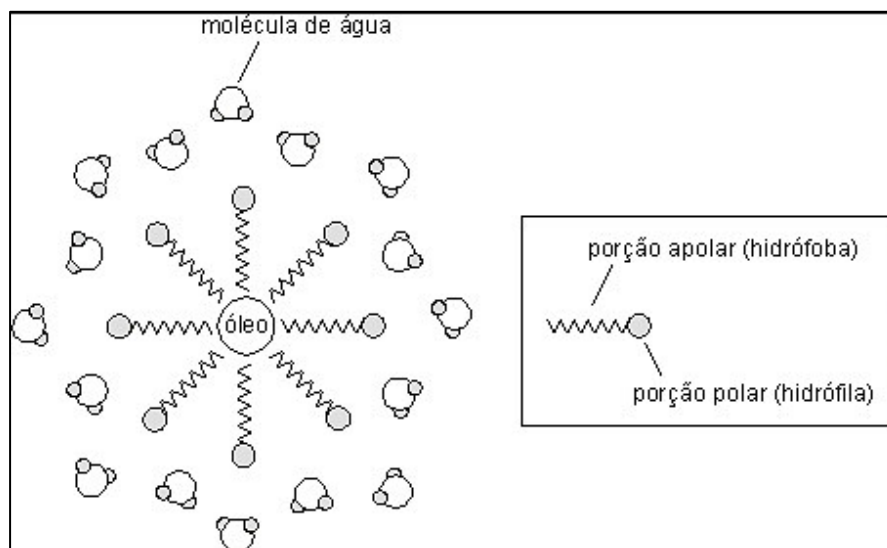
Fonte: (CHRISTOFFOLETI, 2011)

O valor do ângulo de contato (θ) da água a 25°C corresponde a 90° (AZEVEDO, 2011).

4.3.3 Concentração Micelar Crítica (CMC)

As moléculas de surfactantes quando estão em solução de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis têm característica de adsorver preferencialmente nas interfaces, devido ao caráter hidrofóbico de suas caudas, bem como as características hidrofílicas das cabeças. Quando todas as interfaces disponíveis estiverem saturadas energeticamente, a diminuição da energia livre de Gibbs pode ser conseguida por outros mecanismos, tais como a cristalização ou precipitação do surfactante na solução, causando a separação de fases. A formação de agregados moleculares ou micelas é uma alternativa, sendo esta preferencial, uma vez que a diminuição da tensão superficial causa um aumento da entropia. Os sistemas micelares são considerados como termodinamicamente estáveis, por apresentarem energia livre de Gibbs menor que zero ($\Delta G < 0$) (GOMES, 2012). Na Figura 17 abaixo, mostra o esquema de uma micela em uma solução.

FIGURA 17 - Esquema de uma micela em solução aquosa



Fonte: (ROCHA, Wagner Xavier, 1999)

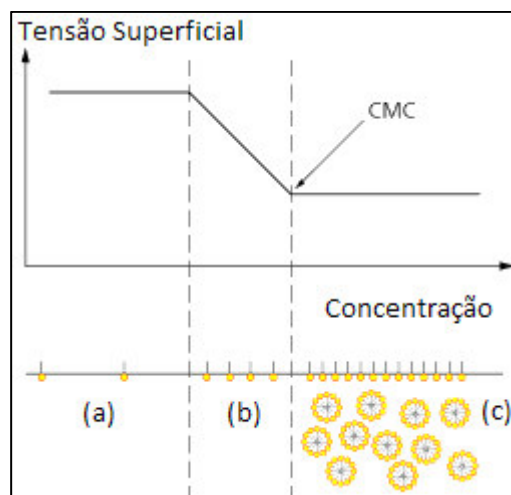
Segundo Daltin (2011), para cada tipo de surfactante há uma concentração na qual todos os espaços da superfície ficam preenchidos e a quantidade de surfactantes excedente atinge uma concentração mínima necessária para o início

de formação de micelas. Esta característica físico-química é denominada de concentração micelar crítica (CMC).

Azevedo (2011) explica que para minimizar a tensão superficial, as moléculas de surfactantes precisam estar dispersas uniformemente no líquido e suas duas regiões (hidrofóbicas e hidrofílicas) devem estar alinhadas adequadamente com as moléculas de água. A CMC exigida é mais perceptível na função de umectante. Se a solução a ser pulverizada estiver abaixo da CMC, não haverá formação de micelas, logo o surfactante move-se lentamente em direção à área úmida e então, este é adsorvido. Por outro lado, acima da CMC, as moléculas de surfactantes são liberadas para manter o equilíbrio da solução para que a área úmida avance rapidamente.

Quando se mede a tensão superficial de uma solução aquosa com variação de concentração de um surfactante, obtém-se um perfil de gráfico como o mostrado abaixo na Figura 18. Observa-se que as moléculas de surfactante vão ocupando os espaços na superfície do líquido (a) até que a superfície se torne saturada destas moléculas (b) fazendo com que a tensão superficial caia com o aumento de concentração do surfactante até o ponto onde a CMC é atingida. A partir daí, mesmo que se aumente a concentração do surfactante, a tensão superficial atinge um patamar constante, independente da concentração (c) (CURRAN et al., ALLISON, 2003).

FIGURA 18 - Distribuição do surfactante em água, efeito da tensão superficial e formação de micelas



Fonte: (modificado de Royal Society of Chemistry, 2014)

5. MATERIAIS E METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS

Como amostra utilizou-se um lote de um defensivo agrícola fungicida comercial do tipo Suspo-Emulsão (Opera - BASF), um adjuvante comercial (Assist - BASF) como adjuvante-padrão e nove formulações experimentais de adjuvantes foram testados, com diferentes aditivos como, óleo mineral, óleo vegetal, éster metílico vegetal, álcool graxo etoxilado, óleo graxo etoxilado, dois tensoativos do tipo emulsificante e um iônico. As formulações de adjuvantes com suas combinações estão expostas na Tabela 4 abaixo:

TABELA 4 - Formulações de adjuvantes - FA

Adjuvantes	Formulações de Adjuvantes - FA								
	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9
Solvente aromático									
Óleo mineral									
Óleo vegetal									
Éster metílico vegetal									
Álcool graxo Etoxilado									
Óleo graxo Etoxilado									
Emulsificante									
Iônico									

Fonte: Próprio autor

➤ **Composição do adjuvante comercial:**

Assist - Mistura de hidrocarbonetos parafínicos, ciclo parafínicos e aromáticos saturados e insaturados provenientes da destilação do petróleo; óleo mineral e outros ingredientes. (BULA Assist – BASF S.A.)

5.1.1 Reagente para calda / vidraria

➤ Reagentes para calda

- Água padrão de 20 ppm (em termos de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$)
- Defensivo agrícola comercial – OPERA – BASF S.A.
- Adjuvante comercial – ASSIST – BASF S.A.
- Formulação de adjuvante (FA) - BASF S.A.

➤ Vidraria

- Proveta de vidro com tampa com capacidade de 100 mL (PYREX).

5.1.2 Equipamentos

➤ Para medida de Tensão Superficial

- Tensiômetro K100 – KRÜSS, Alemanha.
- Anel de Du Nouy
- Container de vidro

FIGURA 19 - Tensiômetro K100 - KRÜSS



Fonte: (KRÜSS, Manual do equipamento)

➤ **Para medida do Ângulo de contato**

- Medidor de ângulo de contato DSA 100 - KRÜSS, Alemanha.
- Superfície de aço inox
- Seringa de vidro

FIGURA 20 - Medidor de ângulo de contato DSA 100 - KRÜSS



Fonte: (KRÜSS, Manual do equipamento)

5.2 METODOLOGIA

- **Preparo das amostras**

As amostras foram preparadas adicionando-se o defensivo agrícola comercial a uma das formulações de adjuvantes e completando o volume de 100 mL da proveta com água deionizada. Inverteu-se a proveta em 180° por 30 vezes para garantir a total homogeneização da calda.

O cálculo para determinar o volume do defensivo e da formulação de adjuvante, foi baseado nas doses declaradas no rótulo do produto. Para cada formulação de adjuvantes variou-se a concentração em três doses diferentes.

As amostras foram preparadas seguindo as doses declaradas no rótulo:

- **Dose da calda de aplicação:** 150 L/ha
- **Dose do Fungicida:** 0,5 L/ha
- **Dose dos adjuvantes:** Variou-se a concentração: 0,05 %; 0,25 % e 0,50 % (valores em % m/m) em relação à dose da calda de aplicação.

- **Parâmetros dos equipamentos**

- **Tensiômetro K100**

As amostras foram testadas utilizando o anel de Du Nouy a 25 °C, com 10 intervalos de tempo definidos. A média das 10 medidas foi anotada.

- **Medidor de ângulo de contato DSA 100**

As amostras foram testadas utilizando uma seringa de vidro, onde a gota depositou-se em uma superfície de aço inox a 25 °C. Para cada amostra realizou-se 5 repetições, a média das medidas foi anotada.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados das análises de Tensão Superficial e Ângulo de Contato

A finalidade deste experimento é avaliar a melhor ou as melhores formulações de adjuvantes através de análises físico-químicas que caracterizam a atividade superficial e a espalhabilidade das caldas resultantes da mistura de defensivos agrícolas, água e adjuvante. O bom desempenho do adjuvante é avaliado através de baixos valores de tensão superficial e de ângulo de contato. O experimento foi conduzido conforme o descrito no item 3.2

6.2 Resultados de tensão superficial

6.2.1 Tensão superficial da calda sem adjuvante

Analisou-se uma amostra placebo, contendo somente água e defensivos agrícolas com o intuito de avaliar uma resposta da tensão superficial da calda sem interferência do adjuvante. A Tabela 5 mostra o valor médio da tensão superficial [mN/m] da calda a 25 °C sem adição de adjuvante após dez medições.

TABELA 5 – Valor médio de tensão superficial [mN/m] da calda sem adjuvante

Tensão Superficial [mN/m] - 25 °C	
Medições	Resultado
1	35,2427
2	35,1331
3	35,0627
4	34,9923
5	34,9375
6	34,8906
7	34,8958
8	34,8967
9	34,8811
10	34,9185
Média	34,985

Fonte: Próprio autor

De acordo com Tabela 5 é possível observar através do valor médio de tensão superficial a significativa diminuição deste parâmetro em relação à água quando comparada em seu estado puro (71,96 mN/m), isso é devido as interações intermoleculares dos surfactantes contidos no defensivo agrícola. As micelas formadas contribuem na emulsificação do produto com a água e, conseqüentemente, altera seu valor tensão superficial padrão a uma dada temperatura.

6.2.2 Tensão superficial da calda com adjuvante a 0,05 % m/m

Analisaram-se dez amostras com concentração de dose de adjuvantes de 0,05 % m/m na calda. Dentre estas, nove continham as formulações experimentais de adjuvantes e uma contendo o adjuvante padrão comercial Assist. O intuito foi avaliar a variação da tensão superficial da calda com a adição dos adjuvantes nesta concentração. A Tabela 6 mostra o valor médio da tensão superficial [mN/m] da calda a 25 °C com adição de adjuvante após dez medições.

TABELA 6 - Valores médios de tensão superficial [mN/m] com adjuvantes a 0,05 % m/m

Tensão Superficial [mN/m] – 25 °C										
Medições	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	Assist
1	33,05	34,23	35,21	35,66	35,29	32,89	32,76	35,02	35,14	33,31
2	32,78	33,94	35,09	35,46	35,13	32,75	32,63	34,77	34,94	33,14
3	32,63	33,85	35,02	35,31	35,03	32,71	32,57	34,66	34,79	33,05
4	32,54	33,76	34,97	35,18	34,95	32,68	32,53	34,58	34,67	32,96
5	32,44	33,68	34,92	35,09	34,90	32,64	32,52	34,48	34,58	32,90
6	32,39	33,63	34,85	35,00	34,84	32,63	32,54	34,43	34,49	32,83
7	32,33	33,56	34,84	34,91	34,79	32,60	32,54	34,39	34,41	32,78
8	32,30	33,52	34,79	34,85	34,75	32,57	32,54	34,36	34,33	32,74
9	32,25	33,45	34,79	34,80	34,69	32,55	32,52	34,31	34,27	32,68
10	32,22	33,42	34,74	34,74	34,69	32,54	32,53	34,30	34,23	32,66
Média	32,49	33,70	34,92	35,10	34,91	32,66	32,57	34,53	34,58	32,91

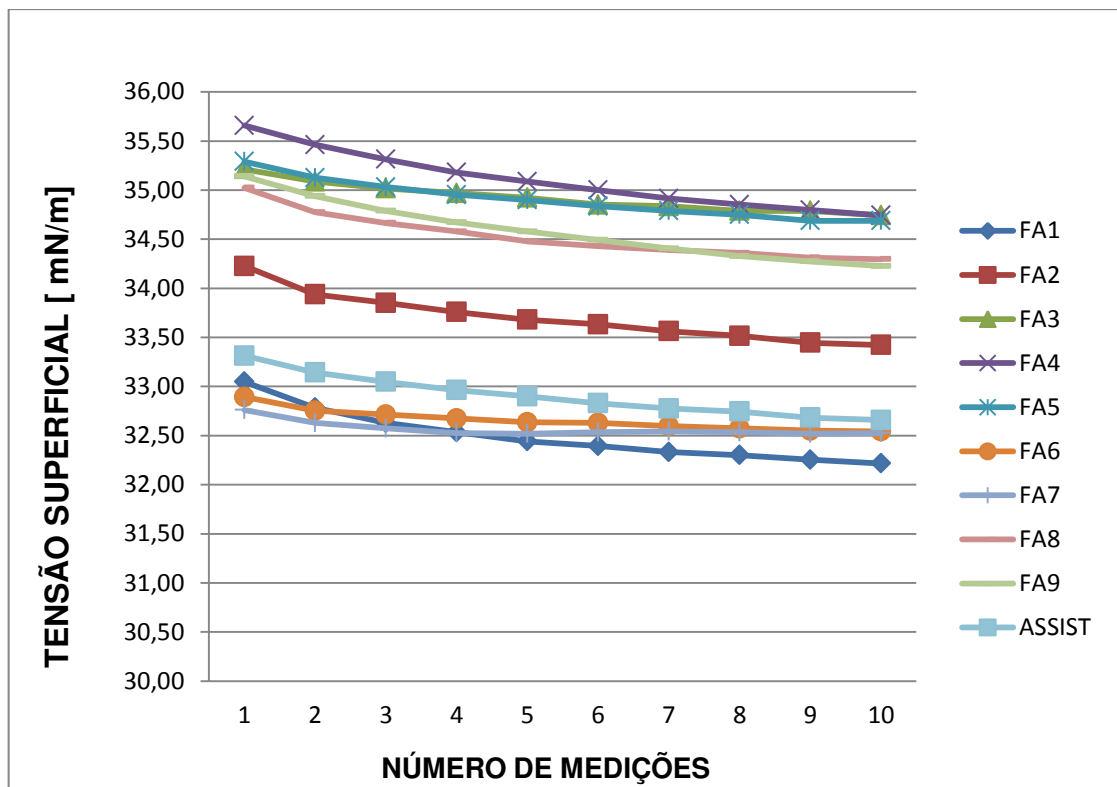
Fonte: Próprio autor

Conforme a Tabela 6 é possível notar as diferenças de valores de tensão superficial da calda para os diferentes tipos de formulação de adjuvantes. Observa-se que o maior valor de tensão superficial encontrado é da FA4 com

35,10 mN/m, obtendo-se uma diferença de 2,19 mN/m quando comparado com o Assist. Já as caldas contendo as formulações FA1, FA7 e FA6 obtiveram valores de tensão superficiais menores que o do Assist comercial, sendo que o FA1 obteve o menor valor com 32,49 mN/m.

Na Figura 21 é possível visualizar graficamente as diferenças dos resultados de tensão superficial para concentração de 0,05 % m/m de adjuvante na calda.

FIGURA 21 - Análises de tensão superficial [mN/m] na calda com 0,05 % m/m de adjuvante



Fonte: Próprio autor

6.2.3 Tensão superficial da calda com adjuvante a 0,25 % m/m

Analisaram-se dez amostras com concentração de dose de adjuvantes de 0,25 % m/m na calda. Dentre estas, nove continham as formulações experimentais de adjuvantes e uma contendo o adjuvante padrão comercial Assist. O objetivo foi avaliar a variação da tensão superficial com um aumento de cinco vezes da

concentração de adjuvantes na calda. A Tabela 7 mostra o valor médio da tensão superficial [mN/m] da calda a 25 °C com adição de adjuvante após dez medições.

TABELA 7 - Valores médios de tensão superficial [mN/m] com adjuvantes a 0,25 % m/m

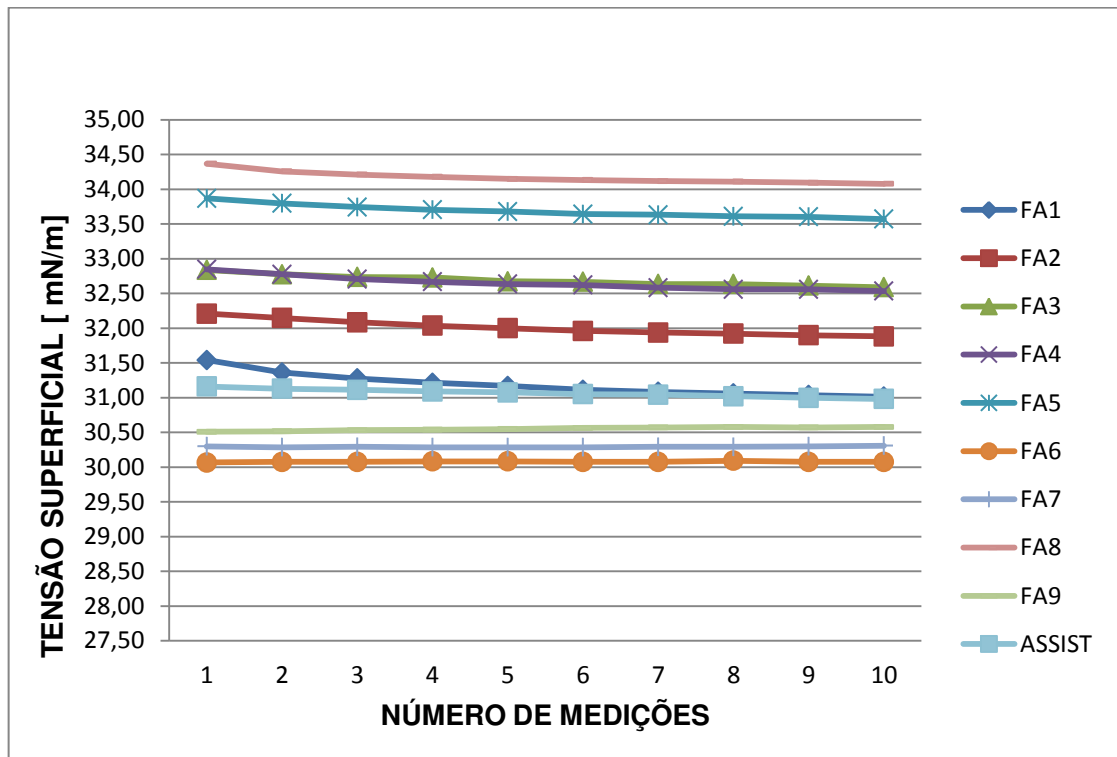
Tensão Superficial [mN/m] - 25 °C										
Medições	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	Assist
1	31,54	32,21	32,84	32,85	33,87	30,07	30,30	34,37	30,51	31,16
2	31,36	32,15	32,78	32,78	33,80	30,08	30,28	34,26	30,52	31,13
3	31,28	32,08	32,74	32,71	33,74	30,08	30,29	34,21	30,53	31,11
4	31,21	32,04	32,73	32,67	33,70	30,08	30,28	34,18	30,54	31,09
5	31,17	32,00	32,68	32,64	33,68	30,08	30,28	34,15	30,55	31,07
6	31,11	31,96	32,67	32,62	33,64	30,08	30,28	34,13	30,56	31,05
7	31,08	31,94	32,64	32,58	33,63	30,08	30,29	34,12	30,57	31,04
8	31,06	31,92	32,64	32,56	33,61	30,09	30,29	34,11	30,58	31,02
9	31,04	31,90	32,61	32,56	33,60	30,08	30,30	34,09	30,57	31,00
10	31,01	31,88	32,59	32,54	33,57	30,08	30,31	34,08	30,58	30,98
Média	31,19	32,01	32,69	32,65	33,68	30,08	30,29	34,17	30,55	31,07

Fonte: Próprio autor

De acordo a Tabela 7 pode-se observar algumas diferenças nos valores de tensão superficial da calda para esta concentração de adjuvantes. Verifica-se que o maior valor de tensão superficial encontrado para esta nova composição é da FA8 com 34,17 mN/m, obtendo-se uma diferença de 3,10 mN/m quando comparado com o Assist (31,07 mN/m). Já as caldas contendo as formulações FA6, FA7 e FA9 obtiveram valores de tensão superficiais menores que o do adjuvante padrão comercial, sendo que o FA6 obteve o menor valor com 30,08 mN/m. E mesmo com uma adição de 0,25 % m/m adjuvante os valores de tensão superficial das formulações FA5 e FA8 permaneceram com valores semelhantes aos obtidos com a concentração de 0,05 % m/m de adjuvante do experimento anterior.

Na Figura 22 é possível visualizar graficamente as diferenças dos resultados para a tensão superficial na concentração de 0,25 % m/m de adjuvante na calda.

FIGURA 22 - Análises de tensão superficial [mN/m] na calda com 0,25 % m/m de adjuvante



Fonte: Próprio autor

6.2.4 Tensão superficial da calda com adjuvante a 0,50 % m/m

Neste experimento, testaram-se as dez amostras com uma concentração de dose de adjuvantes de 0,50 % m/m na calda. Dentre estas, nove continham as formulações experimentais de adjuvantes e uma contendo o adjuvante padrão comercial Assist. O objetivo foi avaliar a variação da tensão superficial com um aumento de dez vezes da concentração de adjuvantes na calda. Na prática, em aplicações no campo, a dose de 0,50 % m/m é a máxima concentração de adjuvante utilizada, pois acima disso o custo benefício da utilização deste produto não se torna viável. Tabela 8 mostra o valor médio da tensão superficial [mN/m] da calda a 25 °C com adição de adjuvante após dez medições

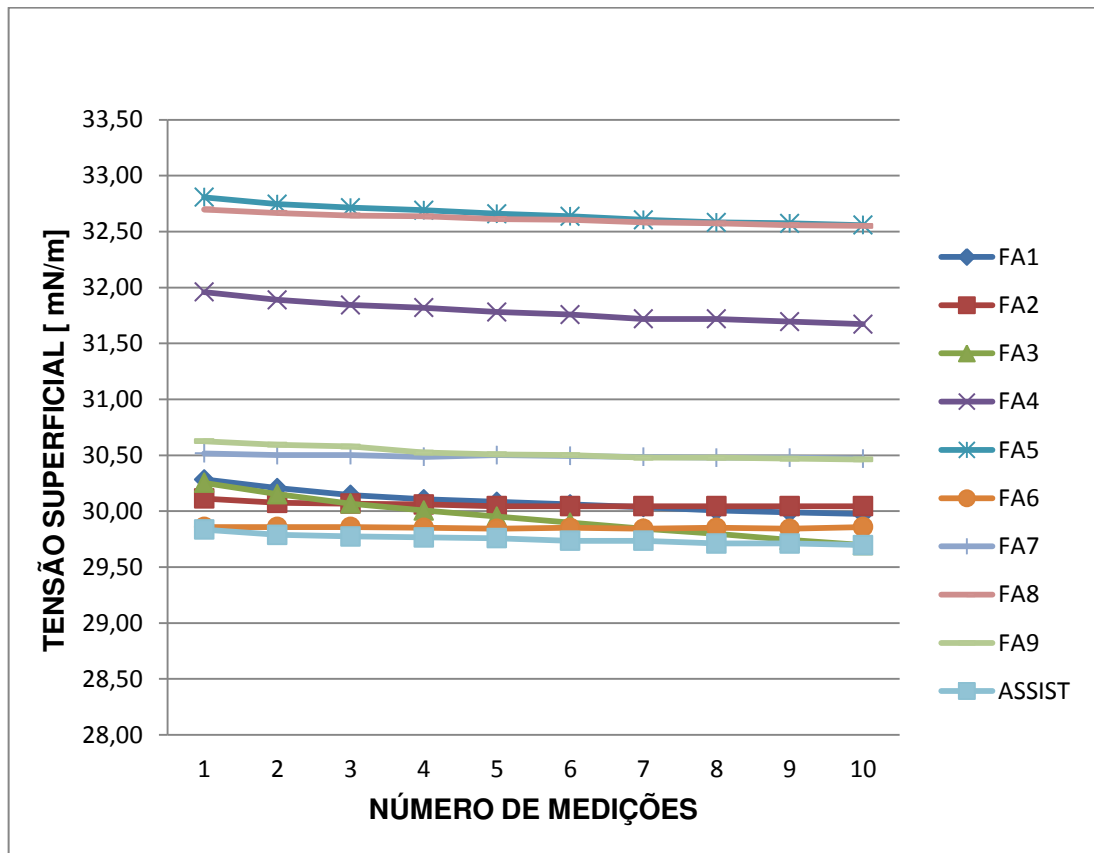
TABELA 8 - Valores médios de tensão superficial [mN/m] com adjuvantes a 0,50 % m/m

Tensão Superficial [mN/m] - 25 °C										
Medições	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	Assist
1	30,28	30,11	30,25	31,96	32,81	29,86	30,52	32,70	30,62	29,84
2	30,21	30,08	30,15	31,89	32,75	29,86	30,50	32,67	30,59	29,79
3	30,14	30,07	30,07	31,84	32,71	29,86	30,50	32,64	30,58	29,77
4	30,11	30,06	30,01	31,82	32,69	29,85	30,49	32,64	30,52	29,77
5	30,08	30,04	29,95	31,78	32,66	29,84	30,50	32,61	30,51	29,76
6	30,06	30,04	29,90	31,76	32,64	29,85	30,49	32,61	30,50	29,73
7	30,04	30,04	29,84	31,72	32,61	29,84	30,49	32,58	30,48	29,73
8	30,01	30,04	29,80	31,72	32,58	29,85	30,48	32,57	30,48	29,71
9	29,99	30,04	29,74	31,70	32,57	29,84	30,48	32,56	30,47	29,71
10	29,97	30,04	29,70	31,67	32,56	29,86	30,47	32,55	30,46	29,70
Média	30,09	30,06	29,94	31,79	32,66	29,85	30,49	32,61	30,52	29,75

Fonte: Próprio autor

Conforme a Tabela 8 nota-se algumas diferenças nos valores de tensão superficial da calda para esta concentração de adjuvantes. Verifica-se que o maior valor de tensão superficial encontrado para esta nova composição é da FA5 com 32,66 mN/m, obtendo-se uma diferença de 2,91 mN/m quando comparado com o Assist (29,75 mN/m). Entre as formulações de adjuvantes experimentais as fórmulas FA1, FA2, FA3 e a FA6 obtiveram valores muito próximos em relação ao padrão, sendo que a FA6 com a menor diferença. No entanto, todas estas formulações apresentaram um resultado maior que a do Assist. Na Figura 23 é possível visualizar graficamente as diferenças dos resultados de tensão superficial com concentração de 0,50 % m/m de adjuvante na calda.

FIGURA 23 - Análises de tensão superficial [mN/m] na calda com 0,50 % m/m de adjuvante



Fonte: Próprio autor

6.3 Resultados de ângulo de contato

6.3.1 Ângulo de contato da calda sem adjuvante

Neste experimento, analisou-se, previamente, uma amostra placebo contendo somente água e defensivos agrícolas com o objetivo de avaliar uma resposta do ângulo de contato da calda sem interferência do adjuvante. A Tabela 9 mostra o valor médio do ângulo de contato (θ) da calda a 25 °C sem adição de adjuvante após cinco medições.

TABELA 9 - Valor médio do ângulo de contato $[\theta]$ da calda sem adjuvante

Ângulo de contato $[\theta]$ – 25 °C	
Medições	Resultado
1	88,90
2	88,70
3	89,00
4	88,30
5	88,10
Média	88,60

Fonte: Próprio autor

Nota-se que o valor obtido neste experimento é próximo do valor da água em seu estado puro a 25 °C ($\theta = 90^\circ$). Este resultado é um indicador que esta calda tem uma baixa ação de molhamento ou espalhabilidade.

6.3.2 Ângulo de contato da calda com adjuvante a 0,05 % m/m

Analisaram-se dez amostras com concentração de dose de adjuvantes de 0,05 % m/m na calda. Dentre estas, nove continham as formulações experimentais de adjuvantes e uma contendo o adjuvante padrão comercial Assist. Desta forma, pode-se verificar através da Tabela 10 o valor médio do ângulo de contato da calda a 25 °C com adição de adjuvante nesta concentração após cinco medições.

TABELA 10 - Valor médio do ângulo de contato $[\theta]$ da calda com adjuvante a 0,05 % m/m

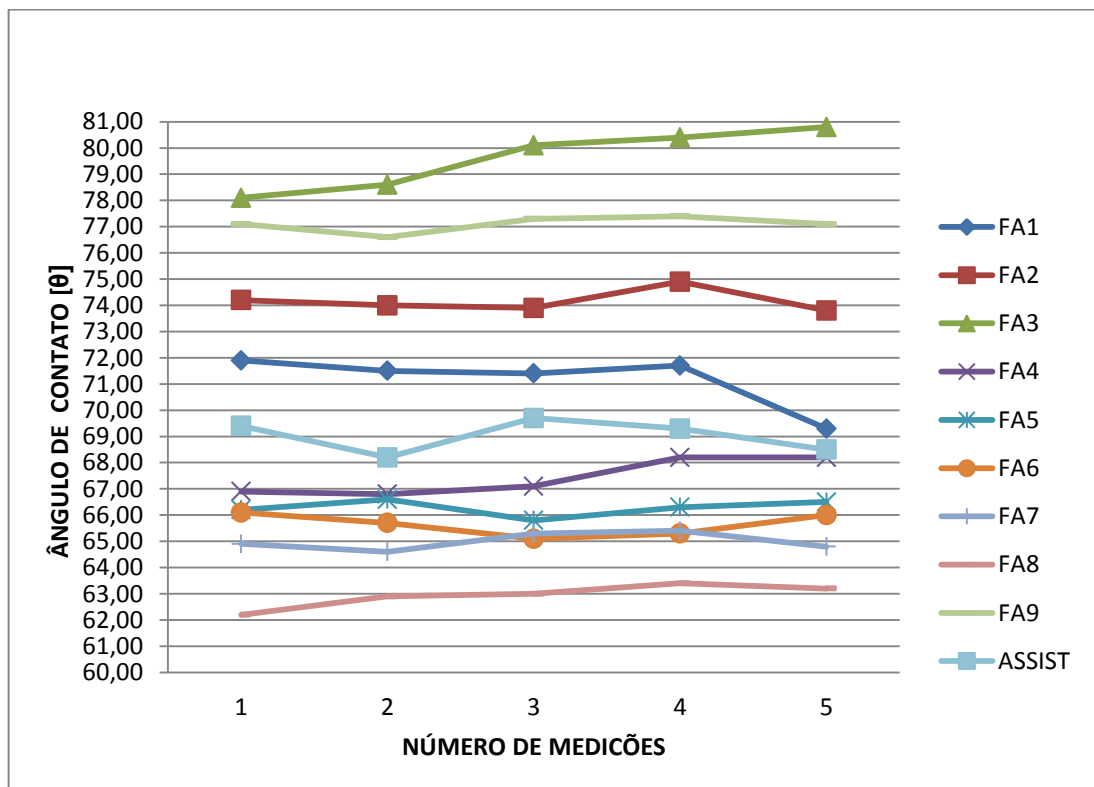
Ângulo de Contato $[\theta]$ - Calda com 0,05 % m/m de Adjuvante										
Medições	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	Assist
1	71,90	74,20	78,10	66,90	66,20	66,10	64,90	62,20	77,10	69,40
2	71,50	74,00	78,60	66,80	66,60	65,70	64,60	62,90	76,60	68,20
3	71,40	73,90	80,10	67,10	65,80	65,10	65,30	63,00	77,30	69,70
4	71,70	74,90	80,40	68,20	66,30	65,30	65,40	63,40	77,40	69,30
5	69,30	73,80	80,80	68,20	66,50	66,00	64,80	63,20	77,10	68,50
Média	71,16	74,16	79,60	67,44	66,28	65,64	65,00	62,94	77,10	69,02

Fonte: Próprio autor

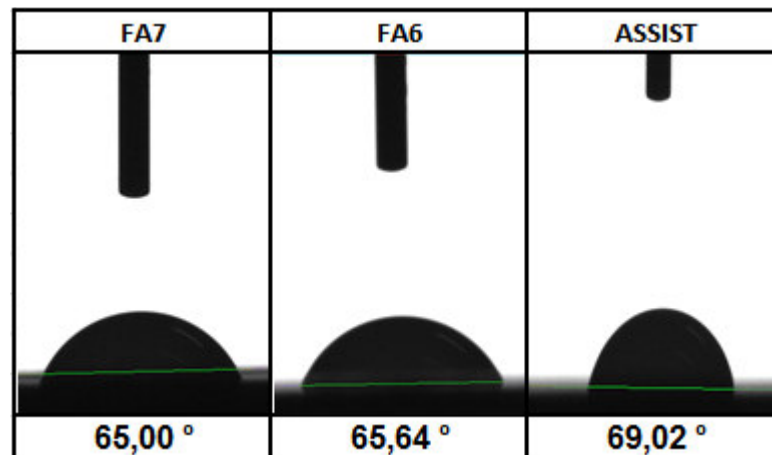
Conforme a Tabela 10 nota-se algumas diferenças nos valores de ângulo de contato da calda para esta concentração de adjuvantes. O maior valor de ângulo de contato encontrado foi da formulação FA3 com 79,60° obtendo-se uma diferença de 10,58° quando comparado com o Assist (69,02°). As formulações de adjuvantes experimentais FA8, FA7, FA6, FA5 e a FA4 obtiveram valores de ângulo de contato inferiores que o do adjuvante padrão, sendo a amostra de FA8 a menor com 62,94°.

Na Figura 24 é possível visualizar graficamente as diferenças dos resultados de ângulo de contato com concentração de 0,05 % m/m de adjuvante na calda e na Figura 25 o comparativo da gota entre algumas formulações de adjuvante e o Assist para esta concentração.

FIGURA 24 - Análises de ângulo de contato na calda com 0,05 % m/m de adjuvante



Fonte: Próprio autor

FIGURA 25 - Comparativo da gota para calda a 0,05 % m/m

Fonte: Próprio autor

6.3.3 Ângulo de contato da calda com adjuvante a 0,25 % m/m

Analisaram-se dez amostras com concentração de dose de adjuvantes de 0,25 % m/m na calda. Dentre estas, nove continham as formulações experimentais de adjuvantes e uma contendo o adjuvante padrão comercial Assist. Desta forma, pode-se verificar através da Tabela 11 a variação do ângulo de contato com um aumento de cinco vezes da concentração de adjuvantes na calda a 25 °C após cinco medições.

TABELA 11 - Valor médio do ângulo de contato [θ] da calda com adjuvante a 0,25 % m/m

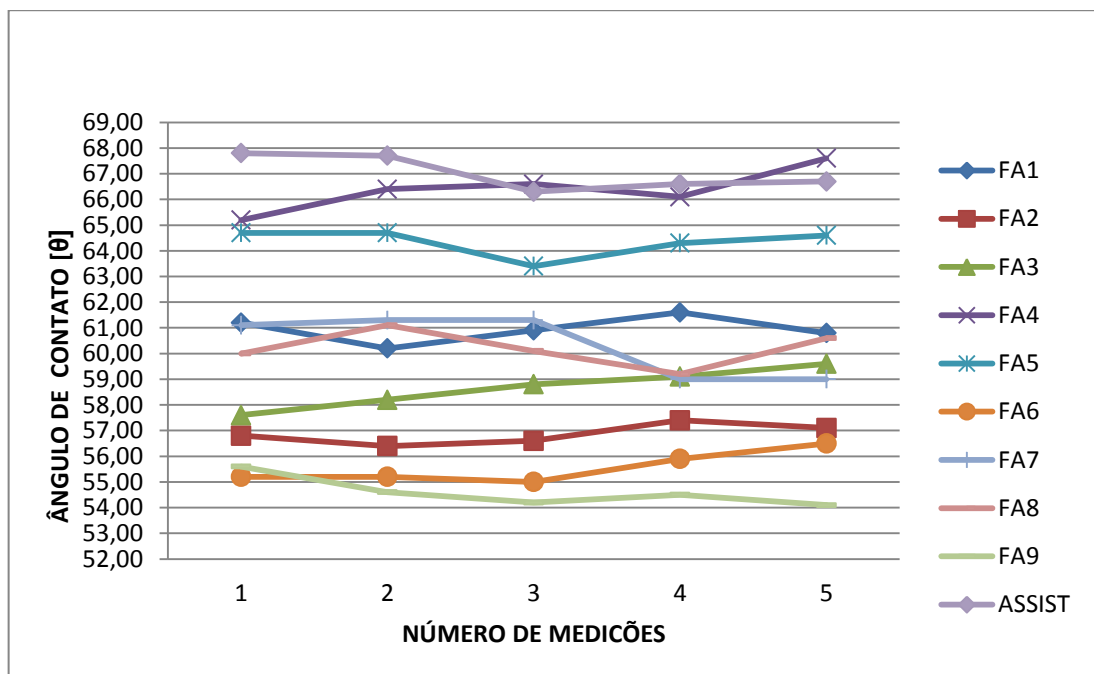
Ângulo de Contato [θ] - Calda com 0,25 % m/m de Adjuvante										
Medições	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	Assist
1	61,20	56,80	57,60	65,20	64,70	55,20	61,10	60,00	55,60	67,80
2	60,20	56,40	58,20	66,40	64,70	55,20	61,30	61,10	54,60	67,70
3	60,90	56,60	58,80	66,60	63,40	55,00	61,30	60,10	54,20	66,30
4	61,60	57,40	59,10	66,10	64,30	55,90	59,00	59,20	54,50	66,60
5	60,80	57,10	59,60	67,60	64,60	56,50	59,00	60,60	54,10	66,70
Média	60,94	56,86	58,66	66,38	64,34	55,56	60,34	60,20	54,60	67,02

Fonte: Próprio autor

De acordo com a Tabela 11 nota-se algumas diferenças nos valores de ângulo de contato da calda para esta nova concentração de adjuvantes. Todas as nove

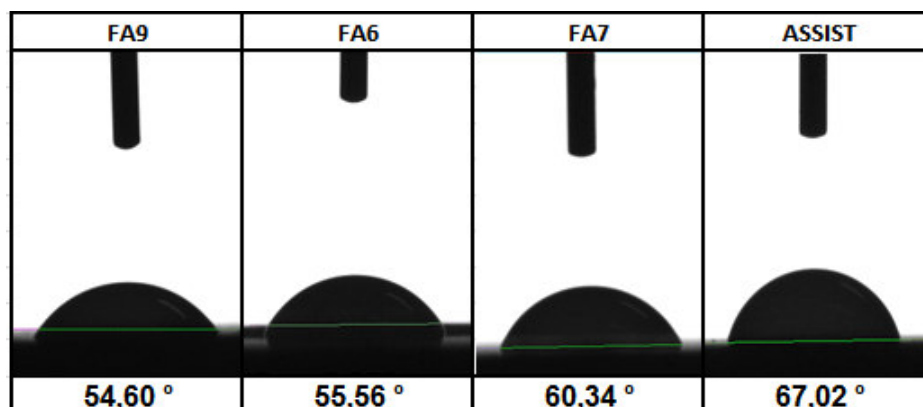
formulações experimentais de adjuvante apresentaram valor de ângulo de contato menor que o do adjuvante padrão Assist (67,02°). Destaca-se a amostra FA4 com o maior valor encontrado com 66,38° e FA9 com menor resultado com 54,60°, seguido de FA6, FA2, FA3, FA8, FA7, FA1, FA5. Na Figura 26 é possível visualizar graficamente as diferenças dos resultados de ângulo de contato com concentração de 0,25 % m/m de adjuvante na calda e na Figura 27 o comparativo da gota entre algumas formulações de adjuvante e o Assist para esta concentração.

FIGURA 26 - Análises de ângulo de contato na calda com 0,25 % m/m de adjuvante



Fonte: Próprio autor

FIGURA 27 - Comparativo da gota para calda a 0,25 % m/m



Fonte: Próprio autor

6.3.4 Ângulo de contato da calda com adjuvante a 0,50 % m/m

Analisaram-se dez amostras com concentração de dose de adjuvantes de 0,50 % m/m na calda. Dentre estas, nove continham as formulações experimentais de adjuvantes e uma contendo o adjuvante padrão comercial Assist. Desta forma, pode-se verificar através da Tabela 12 a variação do ângulo de contato com um aumento de dez vezes da concentração de adjuvantes na calda a 25 °C após cinco medições.

TABELA 12 - Valor médio do ângulo de contato [θ] da calda com adjuvante a 0,50 % m/m

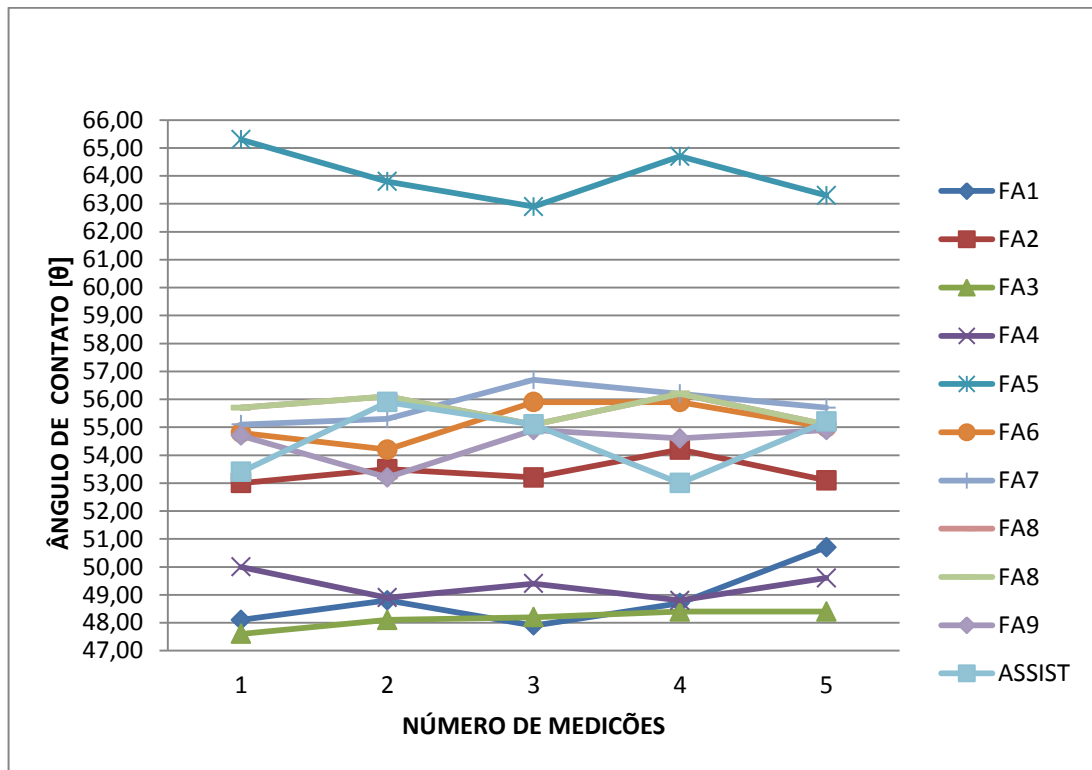
Ângulo de Contato [θ] - Calda com 0,50 % m/m de Adjuvante										
Medições	FA1	FA2	FA3	FA4	FA5	FA6	FA7	FA8	FA9	Assist
1	48,10	53,00	47,60	50,00	65,30	54,80	55,10	55,70	54,70	53,40
2	48,80	53,50	48,10	48,90	63,80	54,20	55,30	56,10	53,20	55,90
3	47,90	53,20	48,20	49,40	62,90	55,90	56,70	55,10	54,90	55,10
4	48,70	54,20	48,40	48,80	64,70	55,90	56,20	56,20	54,60	53,00
5	50,70	53,10	48,40	49,60	63,30	55,00	55,70	55,10	54,90	55,20
Média	48,84	53,40	48,14	49,34	64,00	55,16	55,80	55,64	54,46	54,52

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 12 verificam-se algumas diferenças nos valores de ângulo de contato da calda para esta nova concentração de adjuvantes. O maior valor de ângulo de contato encontrado foi da formulação FA5 com 64,00° obtendo-se uma diferença de 9,48° quando comparado com o Assist (54,52°). As formulações de adjuvantes experimentais FA3, FA1, FA4, FA2 e a FA9 obtiveram valores de ângulo de contato inferiores que o do adjuvante padrão, sendo a amostra FA3 o menor ângulo 48,14°.

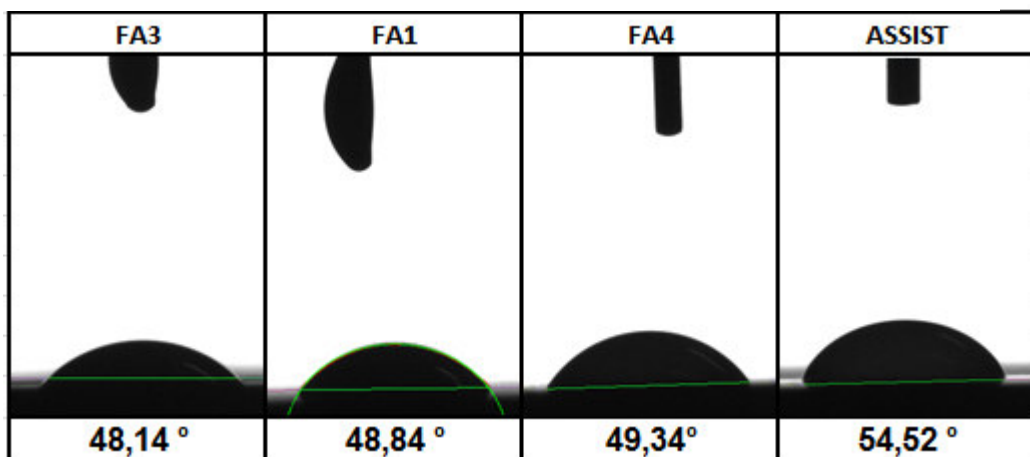
Na Figura 28 pode-se visualizar graficamente as diferenças dos resultados de ângulo de contato com concentração de 0,50 % m/m de adjuvante na calda e na Figura 29 o comparativo da gota entre algumas formulações de adjuvante e o Assist para esta concentração.

FIGURA 28 - Análises de ângulo de contato na calda com 0,50% m/m de adjuvante



Fonte: Próprio autor

FIGURA 29 - Comparativo da gota para calda a 0,50 % m/m



Fonte: Próprio autor

6.4 Quadro final dos resultados de tensão superficial versus ângulo de contato

Em resumo, podemos destacar abaixo na Tabela 13, as melhores formulações frente aos parâmetros físico-químicos estudados, onde se observou uma diminuição simultânea da tensão superficial e do ângulo de contato em comparação ao padrão Assist.

TABELA 13 - Resumo dos resultados de tensão superficial versus ângulo de contato

Formulações de Adjuvantes (FA)	Tensão Superficial Conc. de Adjuvante [% m/m]			Ângulo de Contato Conc. de Adjuvante [% m/m]			Melhor resposta para o decaimento de ambos os parâmetros
	0,05	0,25	0,50	0,05	0,25	0,50	
FA1	D	A	A	A	D	D	---
FA2	A	A	A	A	D	D	---
FA3	A	A	A	A	D	D	---
FA4	A	A	A	D	D	D	---
FA5	A	A	A	D	D	A	---
FA6	D	D	A	D	D	A	Conc. de 0,05 % e 0,25 %
FA7	D	D	A	D	D	A	Conc. de 0,05 % e 0,25 %
FA8	A	A	A	D	D	A	---
FA9	A	D	A	A	D	D	Conc. de 0,25 %

LEGENDA:

AUMENTO: **A**

DIMINUIÇÃO: **D**

Fonte: Próprio autor

7. CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos pelas análises físico-químicas de tensão superficial e ângulo de contato, pode-se destacar quatro pontos principais para a conclusão da escolha das melhores formulações de adjuvantes:

1. Foi verificado que, apesar do ângulo de contato ter sido menor em comparação ao padrão para as formulações FA3, FA1 e FA4 com concentração de 0,50 % m/m do adjuvante, nenhuma das formulações tiveram resultados satisfatórios em relação à diminuição da tensão superficial quando comparado com o padrão (Assist) para essa concentração de adjuvante. Portanto, pode-se concluir que todas as formulações com concentrações de adjuvantes 0,50 % m/m não são recomendadas para o uso na aplicação no campo.
2. O aumento da concentração de adjuvante de 0,25% m/m para 0,50% m/m conferiu uma variação do valor da tensão superficial muito baixa para as formulações FA4, FA6, FA7 e FA9. Sendo assim, pode-se inferir que a Concentração Micelar Crítica (CMC) dos adjuvantes tenha sido atingida.
3. Em relação à tensão superficial, as melhores respostas quando comparadas ao adjuvante padrão Assist são de FA1, FA7 e FA6 para 0,05 % m/m de adjuvante. E de FA6, FA7 e FA9 para 0,25 % m/m de adjuvante.
4. Em relação ao ângulo de contato, as melhores respostas são de FA8, FA7, FA6, FA5 e FA4 para 0,05 % m/m de adjuvante. E de FA9, FA6, FA2, FA3, FA8, FA5 e FA7 para 0,25 % m/m de adjuvante.
5. Quando comparamos os dois parâmetros (tensão superficial e ângulo de contato) as melhores formulações que satisfazem os dois critérios de diminuição da tensão superficial e concomitantemente o ângulo de contato, quando comparado ao padrão Assist são: FA7 e FA6 para 0,05 % m/m de adjuvante e FA6, FA7 e FA9 para 0,25 % m/m de adjuvante. Sendo que com a menor concentração de adjuvante (0,05 % m/m) as formulações FA7 e FA6, para os dois parâmetros, apresentaram valores muito próximos, ambos satisfatórios. E com a concentração de 0,25 % m/m as formulações

FA9 e FA6 apresentaram uma diminuição muito maior do ângulo de contato quando comparado a FA7.

Sendo assim, podemos dizer pelos resultados obtidos que as melhores formulações que possivelmente apresentarão bons efeitos de molhabilidade e umectação na aplicação no campo são: FA6 e FA7 para ambas as concentrações de adjuvantes (0,05 e 0,25 % m/m); e FA9 apenas com o uso de cinco vezes mais adjuvante (0,25 % m/m)

As três melhores formulações de adjuvantes possuem em comum em sua composição os tensoativos: Ester metílico vegetal, álcool graxo etoxilado, óleo graxo etoxilado e um tensoativo iônico que são bons agentes penetrantes, emulsificantes e umectantes respectivamente. E como aditivos o FA6 possui o óleo mineral, o FA9 tanto óleo mineral quanto o vegetal e o FA7 não possui aditivos.

Quando comparado com o adjuvante comercial Assist, pode-se destacar também que, as formulações FA6, FA7 e FA9 não possuem solventes aromáticos em sua composição, desta forma diminui o risco de fitotoxicidade nas plantas, e conseqüentemente tornam-se formulações mais sustentáveis ambientalmente.

REFERÊNCIAS

- ALLISON, D. **Adjuvants and Additives in Crop Protection**, Richmond, UK: PJB Publications Ltd. AGROW Reports, 2003. 141 p.
- ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. São Paulo: Organização Andrei Editora Ltda, 2009. 1.378p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 12679 - Agrotóxicos e afins - Produtos técnicos e formulações, Terminologia**. (2004).
- ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**, Vol. 11.05. Designation. 1999.
- AZEVEDO, L. A. S. **Adjuvantes agrícolas para a proteção de plantas**. 1. Ed. Rio de Janeiro: IMOS Gráfica e Editora, 2011, 264 p.
- AZEVEDO, L. A. S. **Fungicidas Sistêmicos. Teoria e Prática**. Campinas: EMPOMI Gráfica Editora, 2007. 284 p.
- BOSCHIERO, M. **Uso de adjuvantes em aplicações de defensivos**. Reunião de Pesquisa, BCS, 2005 (Palestra).
- CRUZ FILHO, J.; CHAVES, G. M. **Antibióticos, fungicidas e nematicidas empregados no controle de doenças de plantas**. Viçosa, Centro de Ensino e extensão, UFV, 1979, 257 p.
- CURRAN, W. S.; McGLAMERY, M.D.; LIEBL, R. A.; LINGENFELTER, D. D. **Adjuvants for herbicide performance**. Pennsylvania State university. PA Coop. Extension Svc., 1999 Agronomy Facts 37.
- CZARNOTA, M.; THOMAS, P. **Using Surfactants, Wetting Agents, and Adjuvants in the Greenhouse**. University of Georgia College of Agricultural and Environmental Sciences. The Cooperative Extension Service. Bulletin 1.314, 2009.
- DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e Aplicações**. Edgar Blucher. 2011.

DOMOTO, P. **Spray Additives for improving Pest Control**. Iowa State University, Dept. of Horticulture. Iowa Wine Growers Conference January 29, 2005.

GOMES, Glêce Milene Santana. **Estudo da Formação de Sistemas Micelares Reversos e Aplicação em Processos de Extração de α -Lactoalbumina**. 2012. 64 f. - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Fevereiro de 2012

HARTNELL, G. **The innovation of agrochemical: regulation and patent protection**. Research Policy, v. 25, 1996. 379-395 p.

HAZEN, J. L. **Adjuvants – Terminology, classification, and chemistry**. Weed Technology, v.14, n 4, 2000, p. 773-784.

HESS, F. D. **Surfactantes and Additives**. Proceedings of the California. Weed Science Society. V. 51, nº 1, p.156-172. 1999

HOLLOWAW, P. J.; BUTLER, E. M. C.; WEEB, D. A.; WESTERN, N. M.; TUCK, C. R.; HAYES, A. L.; MILLER, P. C. H. **Effects of some agricultural tank-mix adjuvants on the deposition efficiency of aqueous sprays on foliage**. Crop Protection, V. 19, nº 1,, 2000. p. 27-37 (11).

KISSIMAN, K. G. **Adjuvantes para caldas de defensivos agrícolas**. BASF: São Paulo, 1997, 45 p.

MACEDO, J. A. B. D. **Introdução à química ambiental**. 1ª edição. Juiz de For a: Jorge Macedo. 2002.

MATARAZO, F. J. **Pesticides & Adjuvants. Overview of Market, legislation and challenges related to illegal use**. Crop World South America, 2010 (Oral presentation).

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Agrotóxicos. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/agrotoxicos>> - Acesso em: 19 de Abril/2014

MOITA NETO, J.M. **Molhamento e ângulo de contato**. 2006. Teresina: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Piauí. Disponível em:

<<http://www.fapepi.pi.gov.br/ciencia/documentos/Molhamento.PDF>>. Acesso em: 25 de Abril/ 2014.

RHODIA. **Surfactants and Specialties for Plant Protection Europe**. Agrochemical Formulations. Brochure, 8p. 2010.

ROMAN, E.; BECKIE, H.; VARGAS, L.; HALL, L.; RIZZARDI, M. A.; WOLF, M.T. **Como funcionam os herbicidas**. Passo Fundo: Gráfica e Editora Berthier, 2007, 160p.

STEURBAUT, H. Screening method for evaluation of adjuvants and additives for fungicides. Ed. H de Ruiters. Proc. 6 th ISAA. Amsterdam, The Netherlands, 2001. p. 339-348

TADROS, T. F. **Surfactants in Agrochemicals**. Marcel Dekker, v 54, 1996.

TEIXEIRA, T. A. P. **Utilização de ferramentas estatísticas no desenvolvimento de uma formulação de defensivo agrícola**. 2012. 43 f. Monografia – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

VARGAS, L.; ROMAN, E.S. **Conceitos e aplicações dos adjuvantes**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. 10 p. html (Embrapa Trigo. Documentos Online, 56). Disponível em: < http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do56.htm>. Acesso em: 19 de Abril/2014