

INFLUÊNCIA DOS ÍONS Mg, Ca, Fe, Cu E Zn SOBRE A TENSÃO SUPERFICIAL ESTÁTICA DE SOLUÇÕES CONTENDO SURFATANTE¹

Influence of Mg, Ca, Fe, Cu and Zn Ions on Static Surface Tension of Surfactant Solutions

SILVA, F.M.L.², VELINI, E.D.³ e CORRÊA, T.M.⁴

RESUMO - O objetivo do estudo foi avaliar a influência da presença de cinco íons em uma calda de pulverização contendo o surfatante Aterbane. A tensão superficial foi analisada por meio da medição da massa de um conjunto de 25 gotas, com quatro repetições constituindo um tratamento. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, os tratamentos foram combinados em esquema fatorial 9x5x2, sendo nove concentrações do surfatante Aterbane (0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; e 3%), cinco íons (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ e Zn⁺⁺⁺) e duas concentrações desses elementos (10 e 100 ppm). Na segunda etapa, os tratamentos foram combinados em esquema fatorial 5x5x1, utilizando-se os mesmos cinco elementos (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ e Zn⁺⁺⁺), em cinco concentrações (1, 5, 20, 50 e 200 ppm), com apenas uma concentração do surfatante Aterbane (0,025%). Outros nove tratamentos permitiram avaliar as tensões superficiais das concentrações do surfatante (0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; e 3%) sem a adição dos íons. Os resultados mostraram que houve interferência dos íons sobre as soluções, já que, com exceção do Fe⁺⁺⁺ (na concentração de 10 e 100 ppm) e do Cu⁺⁺⁺ (na concentração de 100 ppm), todos os íons reduziram a tensão mínima alcançada e aumentaram a eficiência do surfatante, implicando benefícios à ação do surfatante e sobre as características de possíveis soluções de aplicação. Todos os íons avaliados promoveram reduções nas tensões superficiais de soluções do surfatante na concentração de 0,025%.

Palavras-chave: tecnologia de aplicação, metodologia, Mitscherlich.

ABSTRACT - The objective of this study was to evaluate the influence of 5 ions on a spray solution containing the surfactant aterbane. Surface tension was analyzed by measuring the mass of a set of 25 drops, with four repetitions constituting a treatment. The work was divided in two stages. In the first, the treatments were arranged in a 9x5x2 factorial design, nine Aterbane concentrations (0.01; 0.025; 0.05; 0.1; 0.2; 0.5; 1; 2; and 3%) and five ions (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ and Zn⁺⁺⁺) at 2 concentrations (10 and 100 ppm). In the second stage, the treatments were arranged in a 5x5x1 factorial design using the same five elements (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ and Zn⁺⁺⁺) at 5 concentrations (1, 5, 20, 50 and 100 ppm) with only one surfactant concentration (0.025%). Nine other treatments allowed to evaluate the surface tensions of the surfactant concentrations without ion addition. The results showed that the ions interfered in the solutions, except for Fe (at concentration of 10 and 100 ppm) and Cu (at concentration of 100 ppm), since all ions reduced the minimum tension reached and increased surfactant effectiveness, enhancing surfactant action and the characteristics of possible application solutions. All ions evaluated reduced the surface tensions of the surfactant solutions at a concentration of 0.025%.

Keywords: application technology, methodology, Mitscherlich.

¹ Recebido para publicação em 16.3.2006 e na forma revisada em 4.8.2006.

² Aluno de graduação, Departamento de Produção Vegetal/Agricultura, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista – FCA/UNESP, Caixa postal 237, 18603-970 Botucatu-SP, <fmlsilva@fca.unesp.br>; ³ Professor Dr., Departamento de Produção Vegetal/Agricultura – FCA/UNESP; ⁴ Eng.-Agr., M.S., Programa de Pós-Graduação em Agricultura, Departamento de Produção Vegetal/Agricultura – FCA/UNESP.



INTRODUÇÃO

A água é considerada solvente universal para moléculas polarizadas e o veículo mais importante na aplicação de agrotóxicos. Entretanto, devido à elevada tensão superficial ($72,6 \text{ mN m}^{-1}$), apresenta baixa capacidade de retenção quando aplicada à cutícula das plantas (Montório, 2001).

Tensão superficial é a força que existe na superfície dos líquidos. Esta tensão se deve às fortes ligações intermoleculares, as quais dependem das diferenças elétricas entre as moléculas, e pode ser definida como a força por unidade de comprimento que duas camadas superficiais exercem uma sobre a outra.

Na massa de um líquido, as moléculas sofrem atrações iguais de todos os lados, exceto na interface líquido-ar, ou líquido-vapor, pois acima dessa superfície não há moléculas líquidas para exercerem as mesmas forças de coesão. Essas forças distribuem-se, então, entre as moléculas vizinhas e das regiões inferiores. Resulta que nas moléculas da superfície a coesão é maior, e elas se aproximam, formando uma película tensa – a película de tensão superficial (Durigan, 1993).

O efeito da tensão superficial está presente em diversos segmentos industriais, como os de cosméticos, de materiais de limpeza, de tintas e de produtos fitossanitários. Na área dos produtos fitossanitários, o seu efeito é fundamental para o desenvolvimento de formulações e para a eficácia nas aplicações em campo. Nas formulações, é importante a presença de compostos que reduzem a tensão superficial, facilitando o contato entre os diversos componentes de um produto formulado, promovendo a diluição do produto em água e aumentando a estabilidade da solução obtida (Bianco, 1985).

Atualmente, são comercializados diversos tipos de herbicidas, diferenciando-se pela concentração do ingrediente ativo e pela presença ou ausência de surfatantes em sua composição. Segundo Schönherr et al. (1990), os surfatantes, como agentes modificadores das características físico-químicas de soluções, causam alterações na adesão, velocidade de espalhamento, área de molhamento e retenção das gotas pulverizadas sobre as superfícies foliares.

De acordo com Durigan (1993), a principal ação de um surfatante é a de reduzir a tensão superficial da água nas gotículas pulverizadas, diminuindo acentuadamente o ângulo de contato da gota com as superfícies cuticulares. Segundo Montório (2001), os surfatantes reduzem a tensão superficial do líquido de pulverização, diminuindo o ângulo de contato das gotas aplicadas sobre a superfície foliar, fazendo com que elas deixem de ser esféricas. A adição de surfatantes às caldas de pulverização melhora o processo de coalescência das gotas, contribuindo para a formação de películas líquidas sobre as superfícies foliares.

O aumento da ação dos herbicidas pela adição dos surfatantes pode permitir redução de dose ou promover eficácia contra espécies de difícil controle; esse incremento de eficiência está relacionado com aumento da molhabilidade da superfície, redução de tensão superficial e ângulo de contato da gota, além de aumentar a penetração cuticular (Singh, 1993).

No Brasil, devido ao pequeno número de profissionais que pesquisam o comportamento de surfatantes e à escassez de métodos experimentais adequados ao estudo do problema, são poucas as informações disponíveis nessa área (Costa, 1997; Montório, 2001).

Devido à importância da tensão superficial, torna-se necessário otimizar o desempenho da água na aplicação de agrotóxicos, preparando, para isso, soluções de herbicidas que visam obter a máxima eficiência, proporcionando o mínimo risco aos profissionais e ao meio ambiente, envolvidos no processo de aplicação.

A água utilizada como solvente na aplicação de agroquímicos possui características distintas, principalmente quanto à composição química. A presença e concentração de íons na água de pulverização podem interferir diretamente no desempenho dos produtos aplicados em pulverizações agrícolas. A falta de informações sobre a influência das características químicas da água evidencia a importância deste trabalho.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo da tensão superficial foi realizado no laboratório de Matologia da Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP – campus de Botucatu.

No preparo das soluções foi utilizado o surfatante Aterbane BR, cujo ingrediente ativo (i.a.) é o condensado de alcofenóis com óxido de eteno e sulfonados orgânicos; a concentração do i.a. é de 466 g L⁻¹. Também foram utilizados os íons Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ e Zn⁺⁺⁺.

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, os tratamentos foram combinados em esquema fatorial 9x5x2, sendo nove concentrações do surfatante Aterbane (0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; e 3%), cinco íons (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ e Zn⁺⁺⁺) e duas concentrações desses elementos (10 e 100 ppm), totalizando 90 tratamentos. Na segunda, os tratamentos foram combinados em esquema fatorial 5x5x1, utilizando-se os mesmos cinco elementos (Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺⁺ e Zn⁺⁺⁺) em cinco concentrações (1, 5, 20, 50 e 200 ppm), com apenas uma concentração do surfatante Aterbane (0,025%), totalizando 25 tratamentos. Outros nove tratamentos permitiram avaliar as tensões superficiais das concentrações do surfatante (0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; e 3%) sem a adição dos íons.

A tensão superficial das soluções foi estimada através de medição das massas de conjuntos de 25 gotas por repetição (quatro repetições), utilizando-se balança analítica com precisão de 0,1 mg. As gotas foram depositadas em um bquer sobre a balança, com uma camada de 3 cm de óleo vegetal, para evitar perdas por evaporação.

As gotas foram obtidas com auxílio de um sistema de produção de microfluxos desenvolvido por Corrêa & Velini (2002). O sistema é constituído de um motor, uma seringa de 3 mL e um capilar (utilizado em cromatografia), que possibilitou trabalhar com a solução no

plano horizontal e a uma velocidade constante predeterminada, aumentando a uniformidade de gotas dentro dos tratamentos.

A análise estatística dos dados foi feita com o auxílio do programa SAS; na análise de regressão foi utilizado o modelo de Mitscherlich modificado. Para que este modelo se ajustasse aos dados obtidos, houve a necessidade de modificá-lo.

$$\text{Modelo original: } Y = A.[1 - 10^{-C.(X+B)}]$$

$$\text{Modelo utilizado: } Y = T_{\text{água}} - A.[1 - 10^{-C.(X)}]$$

em que Y = tensão superficial, em mN m⁻¹ (mili Newtons por metro); A = assíntota horizontal máxima alcançada no modelo original; C = concavidade da curva; T_{água} = 72,6 mN m⁻¹; X = concentração do surfatante em porcentagem; e T_{água} - A = assíntota horizontal mínima alcançada no modelo utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das análises de regressão dos dados de tensão superficial, segundo o modelo de Mitscherlich com modificações. São mostrados os valores das constantes do modelo (A e C), das tensões mínimas previstas (72,6 - A), dos coeficientes de determinação (r²), da estatística "F" e dos coeficientes de variação. Os baixos valores do coeficiente de variação indicaram que o método utilizado permitiu obter estimativas precisas das tensões superficiais das soluções. Os coeficientes de determinação das curvas ajustadas foram superiores a 0,97, indicando a elevada precisão do método e do modelo adotado. Desse modo, conclui-se pela elevada confiabilidade dos resultados apresentados nas Figuras 1 a 5.

Tabela 1 - Resultados das análises de variância e regressão da primeira parte do estudo, em mN m⁻¹ - parâmetros das equações obtidas

Parâmetro do modelo de Mitscherlich	Aterbane	Mg ⁺⁺		Ca ⁺⁺		Cu ⁺⁺⁺		Fe ⁺⁺⁺		Zn ⁺⁺⁺	
		10 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm	10 ppm	100 ppm
A	36,68	42,02	41,72	38,85	42,20	35,57	42,56	37,56	40,07	41,58	43,43
C	17,51	49,72	28,83	40,08	48,29	37,02	42,51	22,37	9,13	151,17	36,61
Tensão mínima	35,92	30,58	30,88	33,75	30,40	37,03	30,04	35,04	32,53	31,02	29,17
R ²	0,983	0,997	0,999	0,994	0,993	0,997	0,991	0,998	0,976	0,993	0,998
F	3.350,71**	14.399,67**	29.741,48**	8.063,04**	5.061,49**	22.815,89**	3.930,36**	29.083,44**	1.603,79**	5.079,45**	20.081,31**
CV	4,01	1,97	1,37	2,60	3,33	1,53	3,79	1,37	5,89	3,33	1,68

** Significativo a 1% de probabilidade.



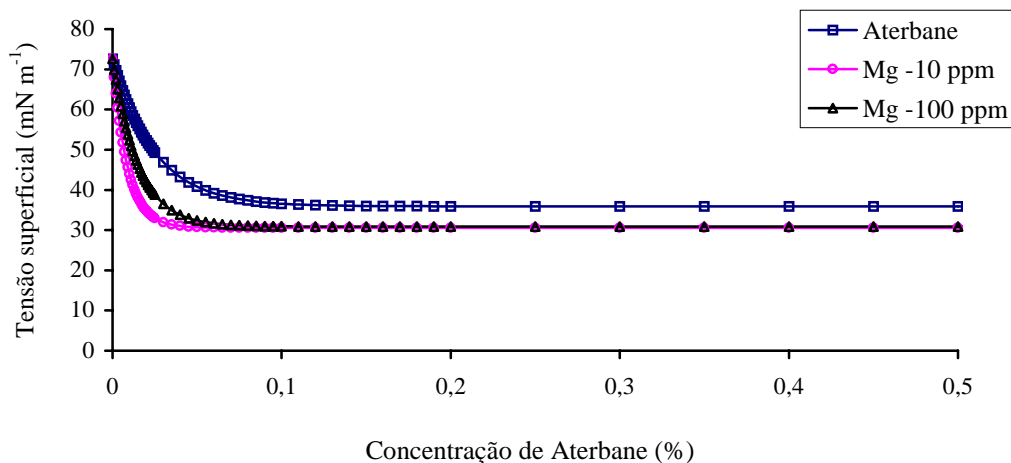


Figura 1 - Tensões superficiais em função da concentração do surfatante Aterbane com o íon Mg^{2+} nas concentrações de 10 e 100 ppm. Estimativas segundo o modelo de Mitscherlich.

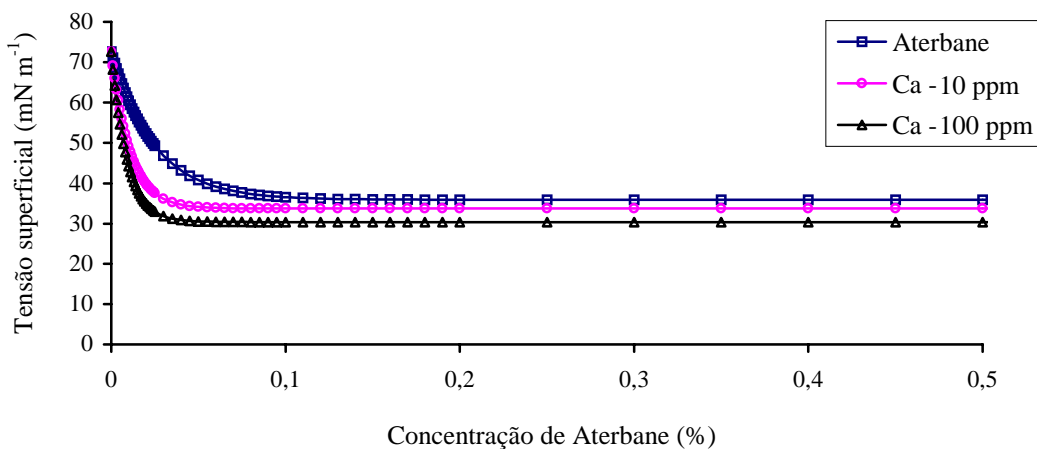


Figura 2 - Tensões superficiais em função da concentração do surfatante Aterbane com o íon Ca^{2+} nas concentrações de 10 e 100 ppm. Estimativas segundo o modelo de Mitscherlich.

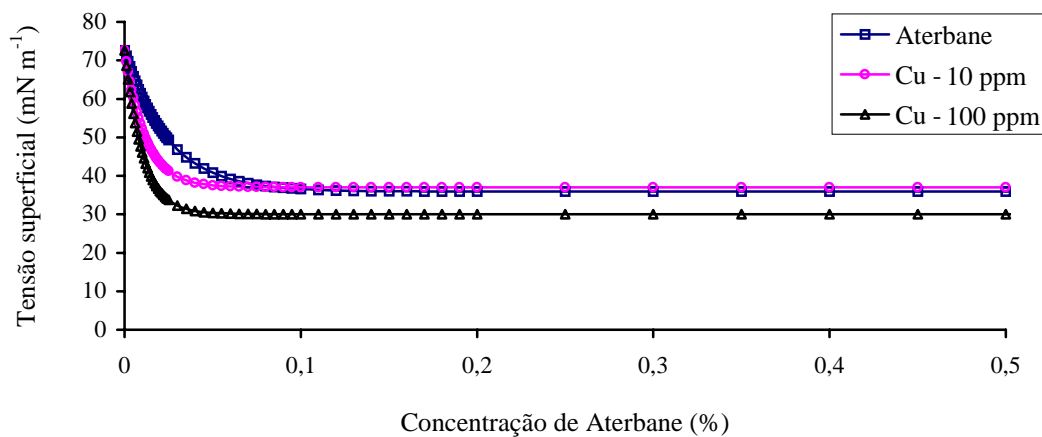


Figura 3 - Tensões superficiais em função da concentração do surfatante Aterbane com o íon Cu^{3+} nas concentrações de 10 e 100 ppm. Estimativas segundo o modelo de Mitscherlich.

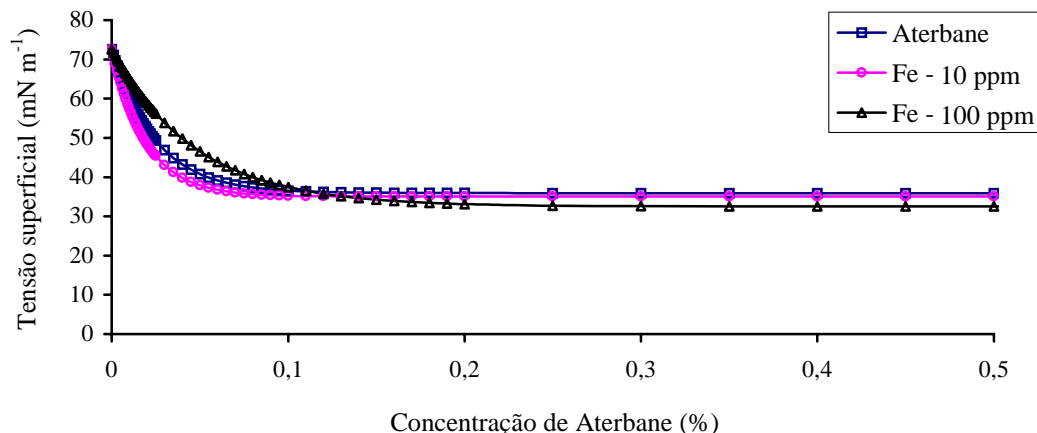


Figura 4 - Tensões superficiais em função da concentração do surfatante Aterbane com o íon Fe^{+++} nas concentrações de 10 e 100 ppm. Estimativas segundo o modelo de Mitscherlich.

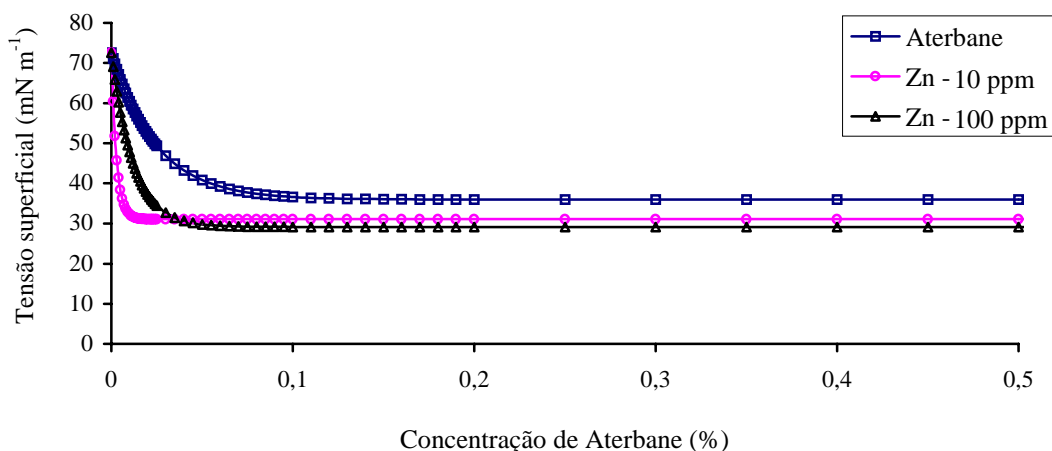


Figura 5 - Tensões superficiais em função da concentração do surfatante Aterbane com o íon Zn^{+++} nas concentrações de 10 e 100 ppm. Estimativas segundo o modelo de Mitscherlich.

A análise dos valores das tensões mínimas indica que, na concentração de 100 ppm, todos os íons reduziram a tensão superficial mínima, sendo os máximos efeitos verificados para o Zn^{+++} . Na menor concentração, apenas Mg^{++} e Zn^{+++} reduziram de modo intenso a tensão mínima alcançada. Os menores efeitos, considerando as duas concentrações, foram promovidos pelo Fe^{+++} . No caso do Cu^{+++} , os efeitos observados na menor e maior concentração foram antagônicos, ocorrendo a elevação e a redução da tensão mínima alcançada, respectivamente.

Os valores da constante "C" correspondem ao principal indicador da eficiência do surfatante em promover novas reduções de tensão

para acréscimos unitários em suas concentrações. Nas Figuras 1 a 5, pode-se observar que os maiores valores da constante "C" correspondem a curvas com maior concavidade. Exceto pelo Fe^{+++} , todos os íons avaliados aumentaram as estimativas da constante "C", indicando respostas mais intensas da tensão a acréscimos nas concentrações do surfatante. Não houve um padrão claro de comportamento para as concentrações dos diferentes íons. Para o Ca^{++} e o Cu^{+++} , os maiores valores da constante "C" ocorreram na concentração de 100 ppm. Para Mg^{++} e Zn^{+++} o comportamento foi inverso, com maiores valores da constante "C" na menor concentração dos íons. No caso do Fe^{+++} , verificou-se que o valor da constante

“C” foi elevado ou reduzido nas concentrações de 10 e 100 ppm, respectivamente.

Em coerência com a análise dos valores da tensão mínima e da constante “C”, as Figuras 1 a 5 indicam que, exceto pelo Fe⁺⁺⁺ (nas duas concentrações) e pelo Cu⁺⁺⁺ (na maior concentração), todos os íons reduziram a tensão mínima alcançada e aumentaram a eficiência do surfatante (avaliado pelo valor da constante “C”), implicando benefícios à ação do surfatante e sobre as características das soluções de aplicação. Na menor concentração de Cu⁺⁺⁺ houve aumento na eficácia do surfatante, associado à elevação da tensão mínima alcançada. Para o Fe⁺⁺⁺, as diferentes concentrações apresentaram efeitos antagônicos em termos de eficácia (valor de “C”), mas ambas promoveram pequenas reduções nas tensões mínimas.

No segundo estudo, avaliaram-se os efeitos de diferentes concentrações dos íons sobre a tensão superficial de uma solução contendo o surfatante estudado (Aterbane BR) na concentração de 0,025%. Essa concentração foi selecionada por encontrar-se na região em que são esperadas maiores respostas da tensão superficial a acréscimos ou reduções na concentração do surfatante. Ou seja, efeitos dos íons, indisponibilizando ou alterando a eficácia do surfatante, teriam maior probabilidade de resposta. Os resultados são apresentados na Tabela 2. Destacam-se os baixos coeficientes de variação, indicando a precisão do método de avaliação de tensão utilizado.

Os resultados são coerentes com os obtidos no primeiro estudo. Todos os íons avaliados promoveram reduções nas tensões superficiais de soluções do surfatante (0,025% de Aterbane BR). Os efeitos foram, em geral, intensificados pelo aumento na concentração dos íons. As maiores e menores reduções de tensão foram promovidas pelo Zn⁺⁺⁺ e pelo Fe⁺⁺⁺, respectivamente. Os demais íons apresentaram comportamentos intermediários.

A análise de todos os dados em conjunto indica que a avaliação da tensão superficial através da massa de gotas produzidas na extremidade de tubos capilares de vidro pode ser feita com elevados níveis de precisão. O modelo de Mitscherlich, após as modificações apresentadas, ajustou-se adequadamente aos dados de tensão superficial, permitindo detectar alterações tanto na tensão mínima quanto na eficiência do surfatante. Os íons Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ e Zn⁺⁺⁺, nas concentrações de 10 e 100 ppm, aumentaram a eficácia e reduziram a tensão mínima alcançada com o uso do surfatante utilizado.

É importante ressaltar que os componentes do surfatante utilizado são amplamente usados como aditivos em formulações de herbicidas ou como adjuvantes agregados à solução de aplicação. Desse modo, conclui-se que a presença dos íons estudados pode alterar a tensão superficial de soluções de aplicação de herbicidas, com possíveis efeitos no espalhamento, na retenção e no escorrimento desta e, conseqüentemente, na ação desses produtos.

Tabela 2 - Análise estatística e valores médios da tensão superficial (mN m⁻¹) com o surfatante Aterbane na concentração de 0,025%

Concentração dos íons (ppm)	Íons				
	Ca ⁺⁺	Cu ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Mg ⁺⁺⁺	Zn ⁺⁺⁺
0	49,72	49,72	49,72	49,72	49,72
1	39,68	39,60	43,82	39,50	37,95
5	37,38	35,84	41,17	38,02	35,89
20	36,34	36,83	37,75	36,18	34,77
50	37,02	34,94	36,78	35,09	33,47
200	37,02	35,28	42,61	36,15	33,27
F	7.041,42**	4.844,17**	2.313,23**	5.226,16**	11.361,67**
CV	0,79	1,00	1,22	0,94	0,70
DMS (t a 5%)	3,499	3,516	3,560	3,501	3,489

** significativo a 1% de probabilidade.

LITERATURA CITADA

- BIANCO, C. A. Tensão superficial e estado físico. In: ENCONTRO NACIONAL DE FORMULAÇÕES DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS, 1., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Instituto Biológico de São Paulo, 1985. p. 161-172.
- CORRÊA, T. M.; VELINI, E. D. Desenvolvimento de equipamento para medição da tensão superficial estática de soluções. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado. **Resumos...** Gramado: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002. p. 686.
- COSTA, E. A. D. **Efeitos de surfatantes sobre a tensão superficial de soluções de rodeo.** 1997. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Proteção de Plantas) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1997.
- DURIGAN, J. C. **Efeitos de adjuvantes na aplicação e eficácia dos herbicidas.** Jaboticabal: FUNEP, 1993. 42 p.
- MONTÓRIO, G. A. **Eficiência dos surfatantes de uso agrícola na redução da tensão superficial.** 2001. 70 f. Dissertação (Doutorado em Agronomia – Proteção de Plantas) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.
- SCHÖNHERR, J. et al. Foliar uptake of pesticides and its activation by adjuvantes: Theories and methods for optimization. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF PESTICIDE CHEMISTRY: ADVANCES IN INTERNATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT, AND LEGISLATION, 7., 1990, Hamburgo. **Proceedings...** Weinheim: VCH, 1991. p. 237-253.
- SINGH, M.; MACK, R. E. Effect of organosilicone-based adjuvants on herbicide efficacy. **Pestic. Sci.**, v. 38, n. 2/3, p. 219-225, 1993.

