

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EVAPORAÇÃO DE GOTAS DE CALDAS CONTENDO FUNGICIDAS E
ADJUVANTES DEPOSITADAS EM SUPERFÍCIE**

CAROLINE MICHELS VILELA

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Campus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU-SP

Julho – 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**EVAPORAÇÃO DE GOTAS DE CALDAS CONTENDO FUNGICIDAS E
ADJUVANTES DEPOSITADAS EM SUPERFÍCIE**

CAROLINE MICHELS VILELA

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Rocha Antuniassi

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Campus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU-SP

Julho – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO
DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA
- LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Vilela, Caroline Michels, 1986-
V711e Evaporação de gotas de caldas contendo fungicidas e
adjuvantes depositadas em superfície / Caroline Michels
Vilela.- Botucatu :[s.n.], 2012
viii, 62 f. : il., color., tabs.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista
Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2012
Orientador: Ulisses Rocha Antunias
Inclui bibliografia

1. Pulverização 2. Fungicidas. 3. Tecnologia de aplica-
ção. 4. Produtos químicos agrícolas - Aplicação. I. Antu-
nias, Ulisses Rocha . II. Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade
de Ciências Agrônomicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “EVAPORAÇÃO DE GOTAS DE CALDAS CONTENDO FUNGICIDAS E
ADJUVANTES DEPOSITADAS EM SUPERFÍCIE”

ALUNA: CAROLINE MICHELS VILELA

ORIENTADOR: PROF. DR. ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. ULISSES ROCHA ANTUNIASSI



PROF. DR. CASIMIRO DIAS GADANHA JUNIOR



PROF. DR. RONE BATISTA DE OLIVEIRA

Data da Realização: 02 de julho de 2012.

DEDICO

Aos meus pais, Edgar e Joana.

Aos meus irmãos Gilliard e Gabriel.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que apoiaram e incentivaram este trabalho, especialmente meus pais Edgar e Joana e tio Edmundo.

Ao professor Dr. Ulisses Rocha Antuniassi, pela orientação, compreensão, apoio e amizade.

Ao professor Dr. Casimiro Dias Gadanha Júnior, pela orientação durante a graduação.

Aos professores Drs. Paulo Roberto Arbex Silva, Caio Antonio Carbonari e Rone Batista de Oliveira pelas contribuições neste trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho Anne C. A. Silva, Alisson A. B. Mota, Rodolfo G. Chechetto, Fernando K. Carvalho, Flávio Gurgacz, Ulisses Gandolfo, Guilherme Moleiro e João Paulo Rodrigues pelo companheirismo, amizade e contribuições a este trabalho.

Às amigas Tatiana, Marcella e Ana Cláudia pelo apoio e pela imensurável amizade que levarei sempre comigo.

Ao Antônio Carlos Silva, pela imensa contribuição e ideias para a realização deste trabalho e amizade.

A Faculdade de Ciências Agronômicas, Campus de Botucatu, pela oportunidade.

Aos amigos e funcionários da patrulha.

Aos funcionários da biblioteca, do Departamento de Engenharia Rural e da seção de Pós-graduação.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

1. RESUMO.....	1
2. SUMMARY.....	3
3. INTRODUÇÃO.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 Tecnologia de Aplicação de Agrotóxicos.....	7
4.2 Adjuvantes.....	9
4.2.1 Adjuvantes ativadores.....	12
4.2.2 Adjuvantes úteis.....	16
4.3 Deposição e evaporação de gotas.....	17
4.3.1 Influência das condições ambientais na evaporação de gotas.....	20
4.3.2 Ação de adjuvantes na deposição e evaporação de gotas.....	21
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
5.1 Tratamentos.....	25
5.2 Condições ambientais.....	26
5.3 Sistema de captura de imagens.....	27
5.4 Evaporação de gotas.....	29
5.5 Deposição das gotas.....	30
5.6 Relação entre evaporação e deposição das gotas em superfície.....	35
5.7 Tensão Superficial.....	36
5.8 Delineamento estatístico.....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
6.1 Evaporação de gotas.....	38
6.2 Deposição das gotas.....	43
6.3 Índice de Cobertura.....	50

6.4	Tensão superficial.....	51
6.5	Correlações entre as variáveis analisadas.....	53
7.	CONCLUSÕES	54
8.	REFERÊNCIAS.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Descrição dos tratamentos utilizados no experimento.....	26
Tabela 2. Coeficientes de determinação (R^2) do tempo de evaporação dos tratamentos.	38
Tabela 3. Coeficientes de determinação (R^2) da taxa de evaporação dos tratamentos.	41
Tabela 4. Coeficientes de regressão (R^2) do índice de cobertura dos tratamentos.	50
Tabela 5. Correlações entre as variáveis.	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema (A) e detalhe do sistema real (B) de captura de imagens utilizado no experimento: câmera perpendicular (a); câmera lateral (b); gota depositada (c); lâmina de vidro (d).	28
Figura 2. Imagem real do sistema desenvolvido.	28
Figura 3. Exemplo de imagem gerada pela câmera perpendicular. O horário (10:41:45) está registrado na parte superior da imagem.	30
Figura 4. Escala utilizada para calcular o aumento das imagens.....	31
Figura 5. Imagem gerada pela câmera posicionada perpendicularmente e detalhe das medições realizadas.	32
Figura 6. Gota depositada, considerada como uma calota esférica. S é o comprimento da calota; h é a altura da calota e R o raio da esfera.	33
Figura 7. Exemplo de imagem gerada pela câmera posicionada lateralmente a gota e detalhes das medições.	34
Figura 8. Exemplo de uma gota que não tem formato circular depositada na lâmina de vidro.....	34
Figura 9. Tempo de evaporação estimado em função da umidade relativa.....	39
Figura 10. Tempo de evaporação (médias \pm IC _{5%}) dos tratamentos para 45 \pm 1 % UR.....	40
Figura 11. Relação percentual do tempo de evaporação em relação à UR de 60%.	41
Figura 12. Taxa de evaporação estimada em função da umidade relativa.	42
Figura 13. Taxa de evaporação (médias \pm IC _{5%}) dos tratamentos para 45 \pm 1 % UR.	42
Figura 14. Área (médias \pm IC _{5%}) inicial (I), média (Méd) e máxima (Máx) molhada pelas gotas dos tratamentos.	43
Figura 15. Incremento de área (médias \pm IC _{5%}) dos tratamentos em relação à área inicial gotas.....	44
Figura 16. Incremento de área dos tratamentos em relação à área inicial de gotas de água.	45
Figura 17. Ângulo de contato inicial (médias \pm IC _{5%}) entre a gota e a superfície.	46
Figura 18. Redução da altura e da área molhada da gota ao longo do tempo de evaporação. ..	47
Figura 19. Redução do volume da gota depositada ao longo do tempo.	48

Figura 20. Comportamento da evaporação de uma gota ao longo do tempo. Imagens da câmera lateral (a, c, e, g) e da câmera perpendicular (b, d, f, h).	49
Figura 21. Índice de cobertura calculado em função da umidade relativa.	50
Figura 22. Índice de cobertura (médias \pm IC _{5%}).	51
Figura 23. Tensão superficial (médias \pm IC _{5%}) das caldas analisadas.	52

1. RESUMO

A necessidade de aumentar a produção agrícola tem como uma de suas ferramentas o uso de agrotóxicos para o controle de doenças, pragas e plantas daninhas. A tecnologia de aplicação visa o uso correto dos agrotóxicos, a fim de maximizar a eficácia das pulverizações e reduzir riscos. Os adjuvantes podem contribuir com a tecnologia de aplicação, pois muitos produtos e têm influência na qualidade e eficiência do processo de pulverização. Em especial, adjuvantes podem interferir no processo de evaporação de gotas no alvo, seja por aumentá-la, por propiciar maior espalhamento, resultando em maior área exposta à evaporação, ou por reduzi-la, já que alguns têm a propriedade de absorver umidade do ambiente e manter as gotas sobre os alvos por mais tempo. Este trabalho teve como objetivo avaliar a evaporação de gotas depositadas em superfície de caldas de fungicidas com adjuvantes, correlacionando este processo com a umidade relativa do ar e a tensão superficial das soluções. Os tratamentos foram compostos por caldas de fungicida isolado (Priori Xtra) e misturados com óleo mineral (Nimbus), organosilicone (Silwet) e óleo vegetal (Óleo Vegetal Nortox). As condições ambientais foram controladas e monitoradas, mantendo-se a temperatura entre 23 e 24 °C durante as avaliações, assim como se variou a umidade relativa do ar entre 40 e 80%. Foi desenvolvido um sistema de captura de imagens, composto de duas

câmeras, sendo uma posicionada lateralmente e outra perpendicularmente à lâmina de vidro onde as gotas, de diâmetro de 985 μm , foram depositadas, visando avaliar o processo de deposição e evaporação das gotas. Foram coletados dados de 12 observações entre as UR de 40 a 80%, e desenvolvida modelagem para caracterizar a deposição e a evaporação em função da umidade relativa. Também foram feitas três repetições para UR de $45 \pm 1\%$. A tensão superficial das caldas foi determinada por meio de gotas geradas pela extremidade de um capilar, com três repetições para cada tratamento. As médias dos tratamentos foram comparadas pelo Intervalo de Confiança para Diferenças entre as Médias, a 5% de probabilidade (IC95%). Foram calculadas correlações entre as variáveis pelo Coeficiente de Pearson, a 5% de probabilidade. Os resultados mostraram que a evaporação de gotas foi afetada pela umidade relativa do ar e pelo uso de adjuvantes, sendo o óleo mineral o adjuvante que proporcionou o tratamento menos sensível às variações de umidade. As características relacionadas à deposição da gota não foram afetadas pelas variações da umidade relativa do ar, mas somente pelo uso de adjuvantes. O organosilicone foi o adjuvante que promoveu maior mudança na evaporação e deposição das gotas em superfície. A regressão do índice de cobertura demonstrou a tendência de adjuvantes distintos (organosilicone e óleo vegetal) apresentarem índices semelhantes, um por elevada área molhada e outro por elevado tempo de evaporação.

DROPLET EVAPORATION OF SPRAY SOLUTIONS WITH FUNGICIDES AND ADJUVANTS ON A SURFACE.

Botucatu, 2012. 37p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: CAROLINE MICHELS VILELA

Adviser: ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

2. SUMMARY

The need to increase agricultural production has as a tool the use of pesticides to control diseases, pests and weeds. The application technology aims the correct pesticide use, to maximize the spraying efficacy and risks reduction. Adjuvants have contributed with application technology, and influence the droplet evaporation process on target, either by increase it, due increase spreading, resulting in greater area exposed to evaporation, or by reducing evaporation, once some adjuvant can absorb humidity from ambient and keep droplets in target longer. This work aimed to evaluate droplets evaporation of sprau solutions with fungicides and adjuvants on a surface and correlate it with air relative humidity and spray solutions surface tension. The treatments were a fungicide (Priori Xtra) isolated and mixed with tree adjuvants, there are a mineral oil (Nimbus), an organsilicone (Silwet) and a veget oil (Oleo Vegetal Nortox). The temperature and relative humidity were controlled by a heater, an air conditioning, humidifier and a dehumidifier. The temperature during the evaluations was kept between 23 and 24 °C. There was developed a system to capture images, composed by two cameras, positioned perpendicular and lateral to the glass slides where the droplets, 985 µm diameters, were deposited, to evaluate deposition and evaporation. Twelve observations were done between 40 and 80% humidity and developed regression models for those data to characterize evaporation due humidity changes.. Also were done tree repetitions at humidity $45 \pm 1\%$ to compare treatments. The surface tension was measured through droplets generated by a capillar, with 3 repetitions for treatment. The treatments averages were compared using Confidence Interval at 5% probability and the correlations between variables were analyzed using Pearson at 5% of probability. The droplet

evaporation was affected by relative humidity and adjuvants use. The mineral oil was the adjuvant less sensitive to relative humidity changes. The characteristics relations to droplet deposition were not influenced by relative humidity changes. The organsilicone was the adjuvant that most promotes changes in the droplets evaporation and deposition on a surface. The coverage index regression shows a tendency of two distinct adjuvants (organsilicone and vegetal oil) has similar index, one by large coverage area and other by high evaporation time.

3. INTRODUÇÃO

É crescente a preocupação com o aumento da produção de alimentos, fibras e energia, que pode ocorrer pela expansão de áreas ou pelo aumento da produtividade das áreas já cultivadas. No entanto, o aumento de áreas requer o desmatamento de novas áreas ou ocupação de áreas destinadas a outros fins, como pastagens, sendo o aumento da produtividade das áreas já cultivadas a opção mais viável e ambientalmente aceitável.

Uma das ferramentas que auxilia o aumento da produtividade das áreas cultivadas é o uso de agrotóxicos para o controle de doenças, pragas e plantas daninhas. A principal forma de uso de agrotóxicos é por meio de pulverização, que consiste em fragmentar, através das pontas de pulverização, a calda, que é composta pelo produto, e na maior parte das vezes, água como veículo de aplicação. Do volume total aplicado, parte irá atingir o alvo e parte será perdida por evaporação, por ser carregada pelo vento, entre outros. Esta parte da pulverização que é perdida é considerada a deriva de uma aplicação.

A eficácia de uma aplicação está relacionada com o depósito e consequente absorção do ingrediente ativo pelos alvos. A cobertura, tempo de evaporação das gotas depositadas sobre o alvo, bem como as condições ambientais são alguns dos fatores que

influenciam na absorção do ingrediente ativo. Caso algum destes fatores não seja adequado no momento da aplicação, o controle será ineficiente.

Além de possível dano ao ambiente, a deriva também resulta em controle ineficiente e alto custo, tanto pelo desperdício de produtos como pelos danos que o mau controle causará na cultura. Muitas vezes os benefícios dos agrotóxicos são distorcidos por exemplos de uso inadequado e falta de conhecimento sobre as técnicas de aplicação. Dessa forma, o uso correto dos agrotóxicos vem sendo a cada dia mais cobrado pela opinião pública. A tecnologia de aplicação de agrotóxicos visa estudar ferramentas que possam utilizar o mínimo de agrotóxicos, com eficácia e com o mínimo de perdas possível.

Uma das formas de maximizar as aplicações de agrotóxicos é através da utilização de adjuvantes às caldas de pulverização. Estes produtos são substâncias utilizadas para auxiliar as aplicações, como também para minimizar perdas. É um grupo muito complexo, com diversas funções. O incremento do espalhamento das gotas, que resultam em aumento da cobertura das gotas sobre o alvo, é uma característica de diversos grupos de adjuvantes. No entanto, o aumento da cobertura também aumenta a área das gotas expostas à evaporação. Adjuvantes com propriedades umectantes tem a capacidade de manter as gotas depositadas sobre os alvos por mais tempo. Ambas as funções acima podem resultar em maior absorção do ingrediente ativo, e, conseqüentemente, maior eficácia da aplicação.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a evaporação de gotas depositadas em superfície de caldas de fungicidas com adjuvantes, correlacionando este processo com a umidade relativa do ar e a tensão superficial das soluções.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Tecnologia de Aplicação de Agrotóxicos

O uso de agrotóxicos causa preocupações devido a exposições de trabalhadores, contaminação ambiental e impactos diversos nos ecossistemas (XU et al., 2010), sendo a redução de seu uso um dos principais objetivos da tecnologia de aplicação (YU et al., 2009c).

Para Matuo (1990), a tecnologia de aplicação consiste na colocação correta do produto biologicamente ativo no alvo, em quantidade necessária, de forma econômica, com o mínimo de contaminação de outras áreas. Para que as gotas se depositem sobre os alvos, estas devem ser grande suficiente para atingir o alvo desejado, mesmo sofrendo alguma evaporação no deslocamento da ponta até a superfície do alvo, mas pequena suficiente para promover a cobertura necessária no alvo (REICHARD et al., 1977), para que assim, o princípio ativo tenha a ação esperada.

Para realizar uma aplicação bem sucedida de agrotóxicos, deve-se atentar à forma de aplicação (ABI SAAB et al., 2011), seleção de pontas, ajuste do volume de

calda (ANTUNIASSI; BAIO, 2008), formulação do agrotóxico, estrutura das plantas e condições de microclima (ZHU et al., 2008; YU et al., 2009a). Xu et al. (2009) relataram que a dificuldade das aplicações provém da variedade e métodos de aplicação, diversidade de culturas, insetos, doenças e plantas daninhas, das propriedades físico-químicas de caldas, condições ambientais, segurança dos aplicadores, leis ambientais, além da viabilidade econômica. Os métodos de aplicação de agrotóxicos são basicamente por via sólida, líquida ou gasosa, sendo a aplicação via líquida a mais utilizada, tendo neste caso a água como o diluente mais comum (RAMOS; PIO, 2008).

Um composto químico com atividade fitossanitária raramente é aplicado de forma isolada (KISSMANN, 1998). A formulação do agrotóxico é responsável por facilitar a dispersão homogênea deste composto nos veículos de aplicação (VALKENBURG, 1982). As aplicações agrícolas são afetadas por diversas variáveis relacionadas aos agrotóxicos, como a estabilidade, solubilidade, incompatibilidade, volatilização, formação de espuma, tamanho de gota, deriva, tensão superficial, cobertura, aderência, penetração, entre outros (STICKLE, 1992).

Courshee (1967), apud Antuniassi e Baio (2008), definiu a cobertura dos alvos por uma aplicação de acordo com a Equação 1.

$$C = 15 \frac{VRK^2}{AD} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

C = cobertura;

V= volume de pulverização;

R = taxa de recuperação;

K = fator de espalhamento das gotas;

A = superfície vegetal;

D = diâmetro das gotas.

Antuniassi e Baio (2008) não utilizam a equação para determinar a cobertura de uma aplicação, mas sim de forma teórica, a fim de auxiliar a compreensão dos fatores que interferem na cobertura. De acordo com a equação, aumentar o volume de aplicação, a taxa de recuperação, o espalhamento e reduzir o tamanho de gotas aumenta a

cobertura, para uma mesma superfície vegetal. O volume de pulverização pode ser facilmente modificado a fim de favorecer a cobertura. No entanto, esta prática resulta em menor rendimento da operação, devido ao maior volume de calda gasta por área. A redução do diâmetro das gotas pode ser feita pela alteração das pontas de pulverização, contudo, deve-se atentar ao possível aumento da deriva. A taxa de recuperação é um fator de difícil manejo, e pode ser incrementada pela redução da deriva, sendo o aumento do diâmetro das gotas uma forma de reduzi-la, o que se opõe a técnica de redução do tamanho de gotas, por reduzir a cobertura. Além disso, a taxa de recuperação é muito influenciada pelas condições ambientais, devido à sua influência na deriva, e não podem ser controladas, mas apenas monitoradas. O fator de espalhamento, para uma determinada aplicação, é característica da calda de pulverização e não pode ser alterado.

A adição de adjuvantes às caldas de pulverização pode interferir na cobertura, por modificar a taxa de recuperação, através da redução da deriva, o fator de espalhamento e o diâmetro de gotas, sendo possível, sem alterar o volume de aplicação, para uma dada superfície vegetal, incrementar a cobertura de uma aplicação, que resulta em maior absorção, e conseqüentemente, maior eficácia.

4.2 Adjuvantes

Os adjuvantes surgiram com o propósito de auxiliar outros materiais a serem mais eficientes (HAZEN, 2000) e são utilizados em agrotóxicos para assegurar que cada gota de água contenha quantidade similar do ingrediente ativo, já que muitos destes não são solúveis em água (STICKLE, 1992). Chow e Grant (1992) afirmam que os adjuvantes são essenciais para um bom desempenho da maior parte dos agrotóxicos, por aumentar sua eficácia e conseqüentemente reduzir a quantidade de ingrediente ativo no ambiente. Baur et al. (1997) relataram que raramente os agrotóxicos são vendidos sem adjuvantes, sendo que a maior parte das formulações contém surfatantes. De acordo com Green (2000), os adjuvantes estão auxiliando a revolucionar este setor como uma ferramenta para os usuários melhorarem a aplicação, com melhor relação custo-benefício, além do controle de pragas, doenças e plantas daninhas de forma mais aceitável ambientalmente.

McWhorter (1982) e Hazen (2000) relatam que Gillete, nos anos de 1888, 1889 e 1890 foi o primeiro pesquisador nos Estados Unidos a estudar adjuvantes, utilizando soluções de sabão, óleos animais e querosene para aumentar a toxicidade de formulações de arsênico em plantas daninhas. McWhorter (1982) ainda relata que melação, cola, óleo de linhaça, entre outros, também foram utilizados como adjuvantes.

O decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002), que regulamenta os agrotóxicos, define aditivo e adjuvantes, sendo o primeiro destas substância ou produto adicionado a agrotóxicos, componentes e afins, para melhorar sua ação, função, durabilidade, estabilidade e detecção ou para facilitar o processo de produção. Já adjuvante é definido como produto utilizado em mistura com produtos formulados para melhorar a sua aplicação. Araújo e Raetano (2011) evidenciaram que a lei deixa claro que adjuvantes são produtos a serem misturados com agrotóxicos, mas não define se o aditivo deve ser adicionado ao produto no processo de fabricação ou como o uso de adjuvante. Os autores definem adjuvantes e aditivos como sinônimos, assim como Tu e Randall (2001) e Vargas e Roman (2006). A American Society for Testing and Materials (ASTM) (1995), de forma mais restrita, afirma que adjuvantes são produtos apenas adicionados a calda de pulverização.

Os adjuvantes são substâncias que facilitam a aplicação, reduzem perdas e riscos, melhoram o desempenho do agrotóxico (TU; RANDALL, 2001; ARAÚJO; RAETANO, 2011; VARGAS; ROMAN, 2006; KISSMANN, 1998) ou modificam as características físicas das misturas (ASTM, 1995, VARGAS; ROMAN, 2006), com exceção da água (KISSMANN, 1998).

De acordo com Green (2000), os adjuvantes, através de mudanças das propriedades físicas e químicas, podem influenciar os processos de formulação de agrotóxicos (compatibilidade, solubilidade, estabilidade e formação de espuma), pulverização (deriva e evaporação), retenção (reflexão e adesão), modificar a deposição (molhamento, espalhamento e solubilização) e penetração. Suas funções são descritas por Stickle (1992) como molhante, adesiva, espalhante, espumante, anti-espumante, dispersante, redutor de deriva e também como responsável pelo aumento da atividade biológica do agrotóxico.

De acordo com McWhorter (1982), os adjuvantes são provavelmente o grupo menos compreendido dentre os químicos utilizados na agricultura e diferenças sobre a terminologia destes produtos é esperada (HAZEN, 2000; GREEN, 2000).

Dentre os adjuvantes, os surfatantes são os mais utilizados e possivelmente os mais importantes (MILLER; WESTRA, 1998). Os surfatantes podem ser classificados como modificador de calda, por aumentar a emulsificação, dispersão, espalhamento, adesão e molhamento; no entanto, também interferem na absorção do produto por modificar as características da cutícula da planta, podendo, também, ser classificado como ativador (HESS, 1997), além de possuir características do grupo dos adjuvantes úteis, como os anti-espumantes (MCMULLAN, 2000). Dessa forma, um adjuvante pode ter mais que uma função (TU; RANDALL, 2001), mas nenhum irá proporcionar todos os efeitos descritos (STICKLE, 1992) sendo a classificação destes produtos apenas uma maneira de compreender seu modo de ação e suas propriedades.

Araújo e Raetano (2011), sugeriram a divisão de adjuvantes em surfatantes, óleos (minerais e vegetais), adesivos, antiespumantes, anti-evaporantes, retardadores de deriva, acidificantes (reduzidores de pH), tamponantes, protetores solar, espessantes, quelatizantes e fertilizantes nitrogenados como adjuvantes.

Os adjuvantes foram classificados por Penner (2000) em ativadores, modificadores de pulverização e úteis. Os adjuvantes ativadores aumentam a eficácia de agrotóxicos. Os modificadores da pulverização alteram as características físicas da pulverização e os úteis aumentam as condições de uso de um agrotóxico.

Hess (1997) não utiliza a classe de adjuvantes úteis. Ativadores são aqueles que influenciam na absorção de agrotóxicos devido a interação direta com a cutícula da planta e os modificadores da pulverização são aqueles que afetam o molhamento, espalhamento e a adesão da calda de pulverização. Vargas e Roman (2006) utilizam classificação semelhante a Hess (1997), mas nomeiam os adjuvantes ativadores como aditivos.

Hazen (2000); McMullan (2000) e Tu e Randall (2001) também dividem os adjuvantes em duas classes. Uma destas são os úteis, ou modificadores de mistura em tanque, semelhante ao utilizado por Penner (2000). A outra classe compreende os adjuvantes ativadores, que são os adjuvantes que aumentam a eficácia dos agrotóxicos, como os adjuvantes que tem a capacidade de molhamento e espalhamento, adesivos, umectantes e penetrantes. Por ser a classificação mais comum na bibliografia consultada, esta foi a descrita neste trabalho.

4.2.1 Adjuvantes ativadores

Os adjuvantes ativadores são aqueles que influenciam na eficácia de agrotóxicos, geralmente por aumentar a taxa de absorção pelos alvos (HAZEN, 2000; TU; RANDALL, 2001). Este grupo compreende os adjuvantes com propriedades molhantes, espalhantes, adesivos e umectantes. De acordo com Tu e Randall (2001), os adjuvantes ativadores são os surfatantes, óleos vegetais, óleos de sementes metilados, óleos minerais, derivados de silicones e fertilizantes nitrogenados.

Os adjuvantes com propriedade molhante são caracterizados pelo efeito de auxiliar as caldas ou suspensões a terem um melhor ângulo de contato com a superfície tratada, sendo normalmente surfatantes não iônicos (HAZEN, 2000). São substâncias que apresentam sítios polares e apolares, que funcionam como pontes entre a água (polar) e superfícies apolares, o que permite maior molhabilidade de superfícies hidrofóbicas (KISSMANN, 1998). Os adjuvantes com propriedades espalhantes são agentes molhantes que permite a gota se espalhar além do seu diâmetro inicial de contato (HAZEN, 2000). De acordo com Durigan e Correia (2008), são substâncias que aumentam a área coberta de um dado volume de um líquido sobre um sólido ou sobre outro líquido, por romper a tensão superficial da água nas gotas pulverizadas.

Os adjuvantes com propriedades adesivas são utilizados para ajudar a manter o depósito de produto aplicado no alvo depois da redução do volume de uma gota. São substâncias não evaporantes, de natureza viscosa, que permite a adesão e a atividade do produto por um período mais longo (HAZEN, 2000). De acordo com Durigan e Correia (2008), são substâncias que se misturam bem com a água e têm forte adesão às moléculas da cutícula.

De acordo com Hazen (2000), umectantes são variações de adesivos, que reduzem a taxa de evaporação, e tendem a reter o depósito na superfície do alvo, por não secarem rapidamente após a evaporação da parte aquosa, deixando-o em forma líquida por mais tempo, facilitando sua absorção. Em condições ambientais desfavoráveis, como alta temperatura e baixa umidade, ou situações em que se utilizam gotas muito pequenas, umectantes permitem maior vida das gotas. Quando a gota seca, o ingrediente ativo tende a se cristalizar, sendo esta forma a menos disponível para absorção (TU; RANDALL, 2001; HESS,

1999). O aumento da vida da gota é resultado da capacidade que os umectantes têm de retirar a umidade do ambiente para manter um maior nível de umidade próximo ao depósito da pulverização (HESS, 1999). Os umectantes mais comuns são glicerina, propileno glicol, dietileno glicol, polietileno glicol e uréia (HAZEN, 2000).

O termo surfatante é derivado de “*surface active agents*” (TU; RANDALL, 2001). É um material que quando adicionado a um meio líquido, modifica as propriedades do meio na superfície ou interface, pois sua porção lipofílica é repelida, ficando próxima a superfície, e dessa forma, reduz a tensão superficial (KISSMANN, 1998). Esta redução possibilita maior molhamento, espalhamento e aumenta a emulsificação, permitindo que o produto aplicado seja distribuído de forma mais ampla sobre os alvos (HAZEN, 2000; ARAÚJO; RAETANO, 2011; STICKLE, 1992; TU; RANDALL, 2001), o que conseqüentemente aumenta a absorção de agrotóxicos pelas plantas (STICKLE, 1992).

Além destes fatores, Tu e Randall (2001) descreveram outros motivos pelos quais os surfatantes aumentam o contato entre as gotas e a superfície das plantas e aumentam a absorção: por aumentarem a retenção das gotas nas plantas; por aumentar a penetração através de pelos e escamas ou outras estruturas das folhas; por prevenir a cristalização da pulverização e retardar a secagem do depósito, pela retenção de água nas gotas. Hess (1999) relatou que o aumento da eficácia de agrotóxicos também é explicado pela solubilização de parte lipídica da cutícula da planta, facilitando a absorção do produto. Ainda segundo o autor, a penetração da calda pelos estômatos não ocorre sem a presença de surfatantes, sendo os organossilicones os surfatantes que tem o maior potencial de reduzir a tensão superficial para que a infiltração pelos estômatos seja possível.

A maior parte das moléculas de surfatantes é composta por uma cadeia longa de hidrocarbonetos lipofílicos, não solúveis em água, e um grupo hidrofílico polar, solúveis em água (HESS, 1997, VALKENBURG, 1982). A relação entre estes dois segmentos de um surfatante é que denifirá suas propriedades físicas, e é conhecida como Balanço Hidro-Lipofílico (BHL), tendo como resultado um número adimensional, que caracteriza o surfatante. Kissmann (1998) descreveu a forma que se pode calcular o BHL de surfatantes (Equação 2). O autor evidencia que esta equação é mais precisa para surfatantes não iônicos. Para surfatantes iônicos, normalmente o BHL é determinado experimentalmente (HESS, 1997).

$$BHL = \frac{20MH}{(MH - ML)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

BHL = balanço hidro-lipofílico;

MH = peso molecular do segmento hidrofílico;

ML = peso molecular do segmento lipofílico.

O resultado do BHL é um valor entre 1 e 20, sendo considerados lipofílicos surfatantes com BHL até 8, de 9 a 11 são intermediários e valores maiores que 12 indicam surfatantes hidrofílicos (HESS, 1997).

Os surfatantes geralmente são classificados por seu segmento polar (VALKENBURG, 1982), que pode ser iônico ou não iônico, divididos em quatro grupos (HAZEN, 2000; HESS, 1999), sendo os grupos não iônicos e iônicos – aniônicos, catiônicos e anfóteros (TU; RANDALL, 2001). O primeiro grupo corresponde a agentes tensoativos que não contém partes ionizáveis, mas que contém segmentos lipofílicos e hidrofílicos (VALKENBURG, 1982). Devido à ausência de carga, este tipo de surfatante é compatível com a maior parte dos agrotóxicos (STICKLE, 1992; TU; RANDALL, 2001). Os surfatantes iônicos – aniônicos são agentes em que parte da molécula ativa contém segmentos lipofílicos exclusivamente negativos quando em solução aquosa. Anfóteros catiônicos possuem segmentos lipofílicos de forma exclusivamente positiva, quando em solução aquosa. Segundo Kissmann (1998), seu uso não é comum devido à tendência de ser reativo, o que pode gerar incompatibilidade com agrotóxicos. Os anfóteros são capazes de formar, em solução aquosa, segmentos aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH. A lecitina, derivado de soja, é um adjuvante anfótero comumente utilizado na agricultura (TU; RANDALL, 2001). Os surfatantes mais utilizados são os não iônicos e os aniônicos (HESS, 1999).

Durigan e Correia (2008) relataram que os surfatantes comercializados apresentam características de espalhante, adesivante e umectante, sendo que uma destas se destaca no produto comercial, de acordo com a molécula utilizada.

Os organosilicones causam grande espalhamento das gotas na superfície das folhas, reduzem drasticamente a tensão superficial, superior a outros surfatantes

(HESS, 1999), sendo o aumento do espalhamento devido ao tamanho compacto da porção lipofílica (TU; RANDALL, 2001). Por aumentar a superfície das gotas expostas, a taxa de evaporação destas gotas tende a aumentar. No entanto, organossilicones tem propriedades umectantes, que reduzem a evaporação (HESS, 1997).

De acordo com Hess (1999), os óleos são basicamente de dois tipos: óleo mineral refinado e óleos de sementes, chamados de óleo vegetal. Os óleos podem ser utilizados nas aplicações agrícolas com diversas finalidades, tais como o controle de insetos ou fungos (MINGUELA; CUNHA, 2010); como veículo de dispersão em baixos volumes de aplicação (BOHMONT, 2006), e adjuvante. As principais vantagens da utilização de óleos como adjuvantes são a diminuição da evaporação de gotas e maior facilidade de penetração através da cutícula (DURIGAN; CORREIA, 2008).

Óleos minerais são provenientes da destilação do petróleo (HESS, 1999; TU; RANDALL, 2001) e necessitam de processos de refinação para serem utilizados como adjuvantes agrícolas. De acordo com Durigan e Correia (2008), os óleos minerais são compostos por hidrocarbonetos, sendo as formas básicas a parafínica, naftênica, olefínica e aromática. A fitotoxicidade é menor para os óleos parafínicos, seguidos pelos óleos naftênicos, olefínicos e aromáticos.

Óleos vegetais são provenientes de plantas (HESS, 1999), como também de óleos de sementes (TU; RANDALL, 2001), por pressão ou extração por solventes e necessitam de purificação para remoção de mucilagens, fosfolipídios, entre outros (HESS, 1997). Geralmente são triglicerídeos ou óleos metilados (TU; RANDALL, 2001; HESS, 1999). Kissmann (1998) relata que no Brasil, devido a grande disponibilidade e menor custo, há grande uso do óleo proveniente da soja.

Os óleos, misturados a surfatantes, são conhecidos por óleos emulsionados, e possuem de 80 a 98% de óleo e de 2 a 20% de surfatante. A necessidade de surfatante nesta mistura é para emulsificar o óleo em água, a fim de manter a estabilidade da solução (DURIGAN; CORREIA, 2008), além de reduzir a tensão superficial da calda. Os óleos emulsionados também reduzem a evaporação das gotas, tanto no processo de transporte quanto na superfície depositada (KISSMANN, 1998). Por estes fatores, os óleos emulsionados normalmente aumentam mais a absorção de agrotóxicos quando comparado a somente um surfatante (HESS, 1999).

Os fertilizantes nitrogenados são adicionados com a intenção de fertilização como também para aumentar a eficácia de agrotóxicos. Também podem ser considerados adjuvantes úteis por evitar a precipitação no tanque ou na superfície da folha (TU; RANDALL, 2001). Fertilizantes nitrogenados aumentam a atividade do agrotóxico, por aumentar a penetração e ou absorção, aumentando a translocação (FOY, 1996), pois alguns destes compostos têm a penetração facilitada, podendo melhorar também a passagem de outras moléculas, além do estímulo fisiológico, uma vez que a entrada de nitrogênio nas folhas induz a ativação momentânea da fisiologia, facilitando a ação de agrotóxicos (KISSMANN, 1998).

4.2.2 Adjuvantes úteis

Os adjuvantes úteis agem sobre as propriedades da calda de pulverização, não afetam diretamente a eficácia do agrotóxico, mas podem reduzir efeitos negativos da aplicação, contribuindo para o melhor desempenho do agrotóxico (MCMULLAN, 2000). As funções dos adjuvantes úteis são citadas por McMullan (2000) e Hazen (2000) como compatibilizantes, anti-espumante, redutores de deriva, depositantes, condicionadores de água, acidificantes e tamponantes. Entre estas funções, adjuvantes que tem a capacidade de redução da deriva são o maior alvo das pesquisas devido ao seu grande impacto nas pulverizações agrícolas, seja pela redução do controle como também pela dispersão do ingrediente ativo no ambiente.

Segundo ASTM (1995), anti-espumante são materiais que elimina ou suprime espuma no tanque de pulverização. De acordo com Kissmann (1998), anti-espumantes geralmente são à base de silicones.

Compatibilizantes são definidos como material tensoativo que permite a aplicação simultânea de dois ou mais componentes, como agrotóxicos e fertilizantes líquidos, misturados no tanque de pulverização, ou que aumente a uniformidade da aplicação (TU; RANDALL, 2001).

Depositantes são adjuvantes que aumentam a deposição da pulverização no alvo. Estes adjuvantes têm a função de reduzir perdas por evaporação de gotas na superfície dos alvos e perdas por depósito de gotas fora do alvo, como escorrimento (ASTM, 1995).

Os condicionadores de água minimizam ou anulam a interação de íons da calda de pulverização com os agrotóxicos (MCMULLAN, 2000). São utilizados quando a água utilizada nas pulverizações possui grande quantidade de sais, que podem se precipitar devido à reação com os agrotóxicos presentes na calda (TU; RANDALL, 2001).

Os acidificantes são geralmente ácidos diluídos e, de acordo com a ASTM (1995), são substâncias que adicionadas ao tanque de pulverização, reduzem o pH da calda.

Os tamponantes são substâncias, que, ao ser adicionada ao tanque de pulverização, auxiliam as mudanças de pH e sua formulação consiste em moléculas ácido-básicas que atuam como doador ou receptor de prótons (HESS, 1999). A ação destes adjuvantes é muito importante, pois possibilita controlar o pH da solução, evitando assim a degradação dos agrotóxicos utilizados na pulverização (TU; RANDALL, 2001).

Redutores de deriva são materiais que, adicionados ao tanque de pulverização, reduzem a deriva da pulverização (ASTM, 1995). A porção da pulverização que resultará em deriva é a porção de gotas muito finas, de diâmetro entre 50 e 150 μm (MATTHEWS, 1992). O aumento da viscosidade proporcionada por estes produtos aumenta o diâmetro médio volumétrico (DMV) das gotas aplicadas, que resulta em redução das gotas sujeitas à deriva (OLIVEIRA, 2011). Pela redução da deriva, estes produtos podem consequentemente aumentar a quantidade de agrotóxico depositado no alvo (MCMULLAN, 2000). Estes adjuvantes são geralmente compostos de polímeros, como polissacarídeos (TU; RANDALL, 2001; KISSMANN, 1998).

4.3 Deposição e evaporação de gotas

A eficiência das aplicações de agrotóxicos é frequentemente relacionada com o espalhamento e a evaporação das gotas aplicadas, e pode ser reduzida se o ingrediente ativo não se espalhar de forma uniforme sobre o alvo (XU et al., 2010). A fragmentação da calda em gotas aumenta a superfície exposta do líquido, o que contribui para a evaporação (CORRÊA, 1985; MATTHEWS, 1992). O uso de gotas grandes minimiza perdas por deriva e evaporação, no entanto, proporcionam menor cobertura quando

comparadas às gotas mais finas (ANTUNIASSI; BAIIO, 2008). O Quadro 1 exemplifica teoricamente o número de gotas esféricas resultantes da fragmentação de um volume de 1 litro em gotas de diversos diâmetros, além do somatório da área das gotas (número de gotas vezes a área). Os valores foram calculados a partir de equações do volume e área de uma esfera.

Quadro 1. Diâmetro de gota, área correspondente, número de gotas equivalente da fragmentação de um volume de 1 litro e área total das gotas.

Diâmetro (μm)	Área (mm^2)	Número de gotas	Área Total (m^2)
800	2,01	3.730.194	7,5
400	0,50	29.841.552	15,0
200	0,13	238.732.415	30,0
100	0,03	1.909.859.317	60,0
50	0,01	15.278.874.537	120,0

A redução da metade do diâmetro da gota resulta em 4 vezes menos área e o número de gotas é aumentado em 8 vezes. A somatória da área das gotas é duplicada pela redução da metade do diâmetro das gotas. De acordo com os dados da tabela, é evidente a preocupação com a evaporação de gotas à medida que se reduz seu tamanho.

O tempo de evaporação de uma gota pode ser determinado pela Equação 3, proposta por Amsden (1962), apud Matthews (1992). O tempo de extinção calculado para diferentes condições e diâmetros de gotas está apresentado no Quadro 2.

$$t = \frac{d^2}{80\Delta T} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

t = tempo de extinção da gota (s);

d = diâmetro da gota (μm);

ΔT = diferença de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) entre bulbo seco e bulbo úmido.

Quadro 2. Tempo de extinção de gotas em diferentes condições ambientais*.

Diâmetro inicial da gota (μm)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)						
	2 (83)	3 (74)	4 (66)	5 (59)	6 (58)	7 (45)	8 (38)
400	1.000	667	500	400	333	286	250
200	250	167	125	100	83	71	63
100	63	42	31	25	21	18	16
50	16	10	8	6	5	4	4

*Considerando temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$. Os valores entre parênteses representam a umidade relativa do ar correspondente ao ΔT . Adaptado de Matthews (1992).

Perdas de massa pela evaporação tornam as gotas mais susceptíveis ao arraste por correntes de ar ou a evaporação total antes de atingir o alvo (CORRÊA, 1985). Os problemas relacionados à evaporação de gotas necessitam de atenção, principalmente pelo fato que a água é volátil e é o veículo mais utilizado em aplicações (MATTHEWS, 1992). Além dos cálculos teóricos já descritos, diversos trabalhos expõem a evaporação das gotas durante o transporte até o alvo (HOLTERMAN, 2003; VESALA; KUKKONEN, 1992; BAINES; JAMES, 1994). No entanto, pouco foi discutido a respeito da evaporação das gotas na superfície do alvo, bem como a ação de adjuvantes durante este processo.

Quando as gotas são depositadas sobre o alvo, irão ocorrer os processos de espalhamento e evaporação (BUKOVAC et al., 1995, apud ZHU et al., 2008). Yu et al. (2009b) relatam que o tamanho de gotas, umidade relativa do ar, estrutura da folha e a formulação do agrotóxico são fatores que mais influenciam a evaporação de gotas na superfície das folhas. O tempo de evaporação da gota influencia na absorção e translocação do ingrediente ativo (XU et al., 2011).

Ramsey et al. (2005) relatam que após a evaporação das gotas, as folhas podem parar de absorver o agrotóxico. De acordo com Yu et al. (2009b) e Xu et al. (2011), após a evaporação podem se formar cristais do ingrediente ativo, que impede sua absorção, pode ser prevenida pelo aumento do tempo de evaporação. Este aumento, de acordo com Ramsey et al. (2006), aumenta a eficácia da aplicação. No entanto, quanto maior o tempo para evaporação destas gotas, maior a possibilidade da redução da eficácia devido ao possível escoamento (YU et al., 2009a).

4.3.1 Influência das condições ambientais na evaporação de gotas

A adesão das gotas na superfície da folha depende das interações com a calda de pulverização. Estas interações, de acordo com Zabkiewicz (2000), por sua vez são afetadas pelas condições do ambiente.

Ramsey et al. (2005) relatam que as condições ambientais influenciam a atividade de agrotóxicos foliares no momento da aplicação. A proporção da pulverização que atinge o alvo é influenciada pelas condições climáticas do local, portanto, compreender estes fatores que afetam o movimento das gotas é muito importante (MATTHEWS, 1992), sendo a temperatura, umidade relativa, a velocidade e direção do vento as condições mais importantes (RAMOS; PIO, 2008; MATTHEWS, 1992; RAMSEY et al., 2005).

Altas temperaturas, antes e depois da aplicação, aumentam a penetração de agrotóxicos através da cutícula da planta, no entanto, também aumenta a volatilização dos líquidos e podem aumentar a evaporação das gotas a um ponto de cessar a penetração do agrotóxico (REED et al., 1992; HULL et al., 1982; DEVINE et al., 1993, apud RAMSEY et al., 2005).

Matuo (1990) afirma que nas horas iniciais da manhã e nas horas finais da tarde, são os períodos onde a umidade relativa do ar está maior e, portanto, mais favoráveis à pulverização. Para a maioria dos casos, as aplicações devem ser realizadas respeitando os limites de no mínimo 50% de umidade relativa do ar e de 30°C de temperatura, e vento entre 3 e 10 km h⁻¹. Antuniassi et al. (2005) restringe os limites de temperatura (°C) e umidade relativa do ar (%) de acordo com o tamanho de gotas utilizado, de acordo com o Quadro 3.

Quadro 3. Limites de temperatura e umidade relativa do ar para diferentes tamanhos de gotas (ANTUNIASSI et al, 2005).

Fatores	Classes de gotas de acordo com as condições climáticas		
	Muito finas ou finas	Finas ou médias	Médias ou grossas
Temperatura	abaixo de 25 °C	25 a 28 °C	acima de 28 °C
Umidade relativa	acima de 70%	60 a 70%	50 a 60%

De acordo com Ramsey et al. (2006), a umidade do ar tem grande efeito na aplicação de agrotóxicos foliares, principalmente sobre a cutícula da planta e também sobre a evaporação e deposição das gotas. Ramsey et al. (2005) descreveram que diversos estudos já foram conduzidos a fim de avaliar a influência das condições ambientais sobre

pulverizações e que em muitos destes estudos, a umidade relativa tem maior influência na eficácia das aplicações que a temperatura do ambiente. A umidade relativa do ar, de acordo com Tubelis et al. (1980), é a relação percentual da concentração de vapor atual, em dada temperatura, e da concentração máxima (de saturação), nesta mesma temperatura e pressão.

Estudos conduzidos por Zhu et al. (2008) relatam que ocorreu redução do tempo de evaporação quando um surfatante foi adicionado à calda de um inseticida, ao contrário da adição de um redutor de deriva, que aumentou o tempo de evaporação. Os autores ainda avaliaram a evaporação em diferentes condições de umidade relativa. A redução da umidade relativa de 90 para 60% e de 60 para 30% ocasionou redução média de 34% do tempo de evaporação.

Ramsey et al. (2006), em estudos sobre a influencia da umidade relativa do ar sobre o controle de *Avena fatua* por glufosinato, relataram que a eficácia da aplicação foi melhor para o tratamento que foi condicionado a alta umidade relativa do ar (99%) após a aplicação, quando comparado ao tratamento que foi submetido a baixa umidade relativa do ar (40%). A adição de umectantes (glicerol, dietileno glicol ou trietileno glicol) a calda de glufosinato, a umidade de 40% após a aplicação, proporcionou controle semelhante ao tratamento sem umectante na condição de umidade relativa do ar de 99%.

4.3.2 Ação de adjuvantes na deposição e evaporação de gotas

Entre as funções descritas dos adjuvantes, está a de modificar as propriedades físico-químicas da calda de pulverização, que compreende o grupo dos adjuvantes ativadores, sendo estas propriedades a tensão superficial, densidade, viscosidade, volatilidade e solubilidade, e geralmente são influenciadas particularmente por surfatantes (HULL et al., 1982). A tensão superficial influencia, juntamente com a superfície do alvo, o ângulo de contato e o molhamento. A evaporação de gotas é afetada por estes fatores, pois ocorre em função da área exposta a evaporação.

De acordo com Kissmann (1998), as moléculas dos elementos químicos se atraem ou repelem. Em líquidos como a água, as moléculas polarizadas exercem atração igualmente em todos os sentidos. No entanto, na superfície deste líquido, pela descontinuidade da fase líquida e contato com moléculas diferentes, ocorre instabilidade de

energia e é gerada maior atração que em seu interior, resultando em maior tensão superficial (KISSMANN, 1998; VALKENBURG, 1982).

A tensão superficial é variável de líquido para líquido. A água, quando pura, tende a formar gotas esféricas. Quando esta gota é depositada em uma superfície, sua forma será influenciada pelo ângulo de contato com esta, que por sua vez, depende das características da superfície (KISSMANN, 1998).

O valor da tensão superficial de líquidos pode ser determinado por tensiômetros (ZHU et al, 2008; IOST, 2008; YU et al., 2009b; .XU et al., 2011). Além deste método, a tensão superficial pode ser estimada pelo método proposto por Mendonça et al. (1999), que consiste em pesar gotas de um líquido, formadas pela extremidade de uma bureta, e compará-lo ao peso das gotas de água, formadas nesta mesma bureta. A tensão superficial do líquido é determinada pela relação do peso de suas gotas com o peso da água e sua tensão superficial ($0,0726 \text{ N m}^{-1}$).

O ângulo de contato pode ser determinado pela captura de imagens e medição por softwares específicos (IOST, 2008), como também pelo método que considera a gota depositada em uma superfície como uma calota esférica e a partir disso, calcula-se o ângulo de contato (XU et al., 2010). Chachalis et al. (2001) utilizaram um goniômetro para determinar o ângulo de contato. De acordo com Cape (1983), o ângulo de contato entre uma gota e a superfície caracteriza a superfície como hidrofílica ou hidrofóbica, sendo que ângulo entre a superfície e uma gota de água maior que 90° caracteriza uma superfície hidrofóbica – folha não molhável, enquanto ângulo menor que 90° , uma superfície hidrofílica – folha molhável.

De acordo com Valkenburg (1982), o molhamento depende da tensão superficial do líquido, da superfície que é depositado como também da interface entre estes. A determinação do molhamento, ou área molhada, pode ser realizada através de análises de imagens das gotas em uma determinada superfície (ZHU et al., 2008), ou pela medição direta das gotas (MENDONÇA et al., 1999). Menor ângulo de contato e menor tensão superficial do líquido proporcionam maior molhamento da superfície (VALKENBURG, 1982).

A determinação do tempo de evaporação de gotas pode ser feito com uma análise sequencial de imagens (ZHU et al., 2008), como também pela análise instantânea com auxílio de uma escala e lupa ou microscópio (CORRÊA; MAZIEIRO, 1980).

Oliveira (2011) determinou a tensão superficial de 33 soluções de água e diversos adjuvantes. Todas as soluções de adjuvantes reduziram a tensão superficial em relação à água, com destaque para os adjuvantes Silwet na concentração de 0,1 e 0,2% e Break Thru a 0,1%, que reduziram a tensão superficial para 19,32; 17,35 e 18,9 mN m^{-1} , respectivamente.

Zhu et al. (2008) avaliaram a tensão superficial de caldas com inseticidas isolados e misturados a adjuvantes, além da água pura. Todos os tratamentos reduziram a tensão superficial em relação à água, especialmente aqueles que continham surfatante. Os autores também avaliaram a evaporação de gotas. O redutor de deriva utilizado aumentou o tempo de evaporação das gotas, ao contrário do surfatante utilizado, que reduziu o tempo de evaporação das gotas, devido ao maior espalhamento da gota, quando comparados à calda que continha somente o inseticida. Resultados semelhantes foram encontrados por Yu et al. (2009a) e Yu et al. (2009b).

Xu et al. (2011) avaliaram a tensão superficial de adjuvantes, em cinco concentrações diferentes, que variaram de um quarto ao dobro da dose recomendada de cada adjuvante, que foram comparados a água pura. O aumento da concentração resultou em redução da tensão superficial para os adjuvantes de base óleo, e uma mistura de óleo e surfatante. O surfatante avaliado não apresentou este padrão, pois a tensão superficial foi maior na dose de duas vezes a recomendação do fabricante quando comparada as demais doses. Todos os tratamentos reduziram a tensão superficial em relação à água, entre 40 a 50%. Os autores também determinaram a área molhada das soluções de adjuvantes em dois tipos de folhas – cerosas e pilosas. A área molhada aumentou na maior parte dos tratamentos com o aumento da concentração do adjuvante e diferiu entre as superfícies avaliadas, para um mesmo adjuvante.

Mendonça et al. (1999) avaliaram a área de molhamento e a tensão superficial de caldas do herbicida glyphosate em mistura com adjuvantes e concluíram que a redução da tensão superficial provoca o aumento da área de molhamento.

Corrêa e Mazieiro (1980) avaliaram o efeito da evaporação de gotas em soluções com adjuvantes, através de gotas das soluções suspensas em fios de fibra de vidro. Os autores evidenciaram que em alguns tratamentos, as gotas não se evaporaram completamente, resultando em um resíduo concentrado do produto. Dos adjuvantes avaliados,

apenas o oxietileno docosanol (O. E. D) diferiu-se dos demais, o qual proporcionou maior tempo até a extinção das gotas.

Gimenes et al. (2011) avaliaram o tempo de evaporação e área molhada de um óleo vegetal concentrado, óleo de semente modificado, um surfatante não iônico e uma mistura de óleo e surfatante, além da água, em diferentes partes de plantas de soja. A área molhada pelas soluções dos adjuvantes foi significativamente superior à água, os adjuvantes não apresentaram resultados diferentes nas áreas que as gotas foram depositadas na planta de soja, a não ser na parte adaxial das folhas, onde os óleos apresentaram maior espalhamento que o surfatante e a mistura de óleo e surfatante. O tempo de evaporação foi reduzido quando os adjuvantes foram adicionados em relação à água.

Xu et al. (2010) utilizaram medidas do ângulo de contato para determinar a molhabilidade de folhas, avaliando dois óleos vegetais, um surfatante e uma mistura de óleo vegetal e um surfatante, além da água, em diversas superfícies. Todas as soluções de adjuvantes reduziram o ângulo de contato das gotas com as superfícies avaliadas em mais de 2 vezes, em relação ao ângulo de contato da gota de água. Entre os adjuvantes avaliados em uma mesma superfície, a maior parte destes não diferiram entre si.

Souza et al. (2011) determinaram a tensão superficial e ângulo de contato de caldas do herbicida mesotriona isolado e com diferentes surfatantes, além da água. O herbicida isolado obteve maior tensão superficial, seguido da água, e dos tratamentos contendo ArgenFrut, Silwet – 77 e Veget'oil e Li 700. Não houve diferenças entre as caldas para o ângulo de contato.

5. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido no Laboratório de Máquinas de Pulverização do NEMPA, Núcleo de Ensaio de Máquinas e Pneus Agroflorestais do Departamento de Engenharia Rural, Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de Botucatu, São Paulo.

O trabalho consistiu em determinar a deposição e evaporação das gotas em superfície. Para avaliar a deposição, foram determinadas as áreas iniciais, médias e máximas molhadas pelas gotas, o ângulo de contato entre a gota e a superfície. A avaliação da evaporação consistiu em determinar o tempo e a taxa de evaporação de gotas em superfície. Além destes fatores foi determinada a tensão superficial das caldas avaliadas.

5.1 Tratamentos

Os tratamentos foram compostos por caldas de fungicida isolado e misturados com adjuvantes, a fim de representar situações reais em pulverizações agrícolas. O fungicida utilizado foi azoxistrobina 200 g L^{-1} + ciproconazol 80 g L^{-1} (Priori Xtra). O

fabricante recomenda a dosagem de 0,1 a 0,5 L p. c. ha⁻¹, sendo utilizado 0,4 L p. c. ha⁻¹. Os adjuvantes utilizados foram um óleo mineral (Nimbus), um óleo vegetal (Óleo Vegetal Nortox) e um organossilicone (Silwet L-77 AG), que pertence à classe dos surfatantes. A composição dos tratamentos está descrita na Tabela 1. O volume de calda utilizado foi equivalente a 100 L ha⁻¹ e as doses dos adjuvantes, de acordo com a recomendação dos fabricantes.

Tabela 1 Descrição dos tratamentos utilizados no experimento

Tratamento	Abreviatura	Composição do adjuvante	Dose do adjuvante (% v v ⁻¹)
Fungicida	F	-	-
Fungicida + Óleo Mineral	FOM	Óleo Mineral 428g L ⁻¹	0,5
Fungicida + Óleo Vegetal	FOV	Óleo vegetal 930 mL L ⁻¹	2,0
Fungicida + Organossilicone	FOS	Copolímero de Poliéster e Silicone 1000 g L ⁻¹	0,1

As caldas foram preparadas com água destilada, momentos antes de serem utilizadas e foram condicionadas em balões volumétricos de 1 litro para agitação antes de sua utilização, a fim de evitar quaisquer problemas de estabilidade de calda, como a precipitação ou a separação de fases da calda.

5.2 Condições ambientais

A proposta do experimento consistiu em relacionar os parâmetros avaliados em diferentes condições de umidade relativa do ar (UR). As avaliações foram realizadas em uma sala de dimensões de 2 x 3 x 4 m, para facilitar o controle das condições de temperatura e umidade relativa do ar, além de evitar correntes de ar. Inicialmente foi pensado em desenvolver um controlador das condições ambientais (temperatura e umidade relativa do ar) para realizar as avaliações. No entanto, este sistema não foi concluído. As condições foram alteradas manualmente com o auxílio de um aquecedor, um condicionador de ar, um

umidificador e um desumidificador de ar. Devido à dificuldade de manter as condições constantes para que fossem realizadas repetições, foram realizadas coletas de dados entre a UR de 40 a 80% e desenvolvidos modelos de regressão para a análise do comportamento das caldas. Repetições foram realizadas para UR de $45 \pm 1\%$. Este valor foi utilizado pela facilidade de ser mantido constante durante as avaliações, além da proximidade do limite descrito em literatura para realização de aplicações de agrotóxicos. A temperatura foi mantida durante as avaliações entre 23 e 24 °C.

A temperatura e umidade relativa do ar foram monitoradas por um termohigrômetro modelo MTH-1362W, do fabricante Minipa. Este equipamento possui interface USB, que permitiu o armazenamento automático dos dados durante todo período de avaliação, com registro de dados a cada 10 segundos.

5.3 Sistema de captura de imagens

Foi desenvolvido um sistema de captura de imagens para avaliar a deposição e evaporação de gotas. Este sistema foi composto de duas câmeras, sendo uma posicionada lateralmente e outra perpendicularmente à lâmina de vidro onde as gotas foram depositadas, uma estrutura de madeira, suportes para as câmeras e para a lâmina de vidro, conforme as Figuras 1 e 2.

As câmeras utilizadas neste sistema são do fabricante Dino-Lite Digital Microscope, sendo a lateral modelo AM 413ZT e a perpendicular modelo AM 313T. As câmeras têm capacidade de aumento de até 200 vezes, resolução de 640x480 pixels, além de interface USB. A escolha destes modelos de câmeras ocorreu pelo custo inferior, quando comparadas a lupas ou microscópios providos de captura de imagens, além da flexibilidade de uso das câmeras. O software fornecido pelo fabricante, DinoCapture 2.0, permite obter imagens em tempo real de ambas as câmeras. Além da captura de imagens, o software tem ferramentas que possibilitam mensurar as dimensões da gota depositada, em função do aumento utilizado.

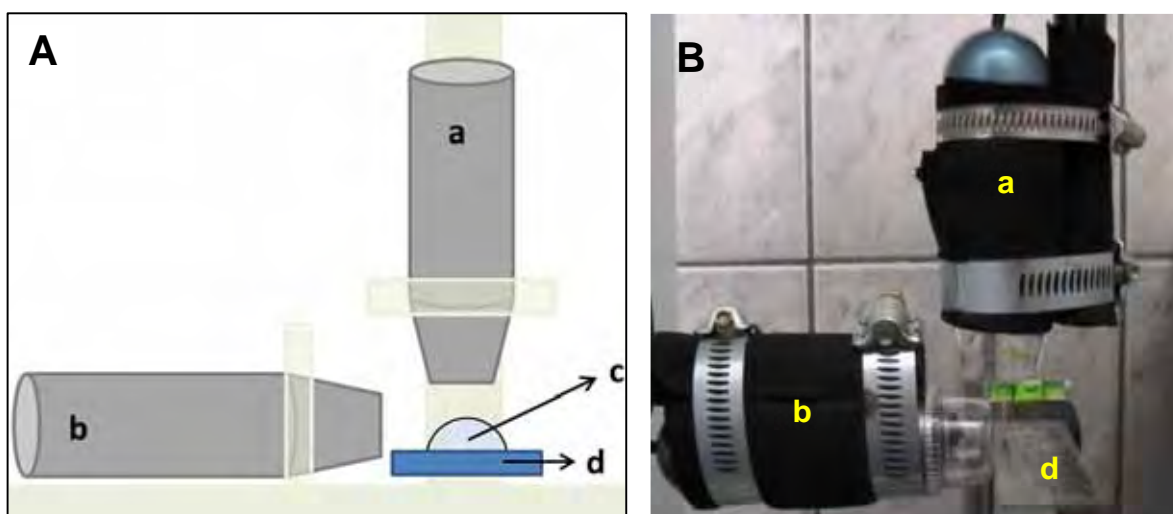


Figura 1. Esquema (A) e detalhe do sistema real (B) de captura de imagens utilizado no experimento: câmera perpendicular (a); câmera lateral (b); gota depositada (c); lâmina de vidro (d).



Figura 2. Imagem real do sistema desenvolvido.

As gotas foram geradas por uma micro seringa, de volume de 0,5 μL , modelo 7000.50C, do fabricante Hamilton. A precisão da micro seringa foi verificada através da pesagem das gotas por uma balança de precisão de 0,00001 g. O volume de 0,5 μL corresponde a 0,00050 g para líquidos com densidade igual a 1 kg L^{-1} . Foram feitas 20 repetições com água e a média das repetições foi igual a 0,00049 g, com coeficiente de variação de 6,94%.

O diâmetro de uma gota que corresponde ao volume de 0,5 μL é de 985 μm . De acordo com a Matthews (1992), gotas acima de 300 μm são classificadas como muito grossas. Devido a limitações do sistema de captura de imagens, não foi possível utilizar tamanho de gota inferior. Zhu et al. (2008) determinaram a evaporação de diversos tamanhos de gotas (de 246 a 886 μm). De acordo com os autores, o comportamento da evaporação dos diferentes tamanhos de gotas foi semelhante. Sendo assim, os resultados deste experimento poderão ser utilizados na prática como referência do comportamento dos tratamentos avaliados, independentemente do tamanho da gota gerada. Uma consideração importante sobre o processo de geração de gotas neste trabalho é que a gota não se desprendia naturalmente da agulha da micro seringa. Para que a gota se depositasse, esta era sutilmente encostada na superfície. Foram testadas outras formas de gerar a gota, como micropipetas. Nestes casos, a gota se soltava naturalmente, mas não havia precisão do volume aplicado.

Lâminas de vidro foram utilizadas como superfície no experimento. As lâminas foram previamente limpas, primeiramente, com algodão embebido por álcool, depois por água e foram secadas com papel toalha, sendo trocada a cada coleta de dados. De acordo com Iost (2008), a lâmina de vidro é uma superfície hidrofílica, por apresentar ângulo de contato com gotas de água inferior a 90°.

5.4 Evaporação de gotas

O tempo de evaporação (T_{evap}) das gotas em superfície foi determinado, em segundos, através da observação pela câmera perpendicular. O tempo foi determinado como o intervalo entre a deposição da gota e sua extinção. Os momentos iniciais e finais da evaporação foram registrados pelas imagens que foram capturadas durante a

evaporação, como ilustrado na Figura 3. Dessa forma, o tempo de evaporação foi calculado pela subtração do horário da imagem final, correspondente ao final da evaporação, pelo horário da primeira imagem, referente ao momento que a gota foi depositada.



Figura 3. Exemplo de imagem gerada pela câmera perpendicular. O horário (10:41:45) está registrado na parte superior da imagem.

Outra forma de expressar a evaporação de gotas encontrada foi através do cálculo da taxa de evaporação ($T_x \text{ evap}$), com a finalidade de relacionar o tempo de evaporação e o volume da gota. Esta variável foi calculada através da divisão do volume inicial da gota ($0,5 \text{ mm}^3$) pelo tempo de evaporação.

5.5 Deposição das gotas

A análise do comportamento das gotas após sua deposição nas lâminas consistiu em determinar as áreas iniciais (AI), médias ($AMéd$) e máximas ($AMáx$) da gota em contato com a superfície (área molhada). A área média foi calculada para caracterizar os tratamentos na relação entre a evaporação e a deposição. As áreas iniciais e máximas foram

dimensionadas com a finalidade de calcular o espalhamento das gotas. Além das áreas molhadas, foi calculado o ângulo de contato das gotas com a superfície. Através das imagens capturadas também foram realizadas observações sobre o a redução da área e do volume da gota ao longo do tempo.

Foram capturadas imagens a cada 15 segundos, desde o momento em que a gota foi depositada, até o final da evaporação. Para calcular a área de cada imagem, primeiramente fez-se a calibração do aumento utilizado. O aumento é regulado na lateral da câmera, provido de uma escala. Esta escala serve somente como uma referência do aumento, pois sua graduação não é detalhada. Por essa razão, fez-se a calibração do aumento utilizando-se uma escala que acompanha as câmeras. Esta escala foi posicionada sobre a lâmina de vidro e uma imagem foi capturada. Posteriormente, com o uso da ferramenta “Line”, uma distância conhecida foi medida e o aumento foi ajustado de forma que a medida apresentada fosse igual à medida real, conforme ilustrado na Figura 4.

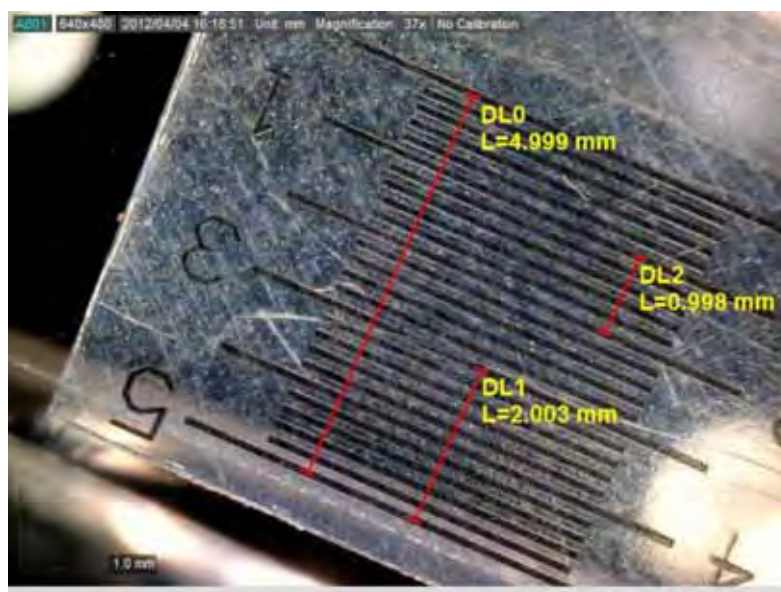


Figura 4. Escala utilizada para calcular o aumento das imagens.

O aumento utilizado foi de 37 a 38,5 vezes. Essa calibração foi realizada quando o foco foi alterado e também ao início de cada tratamento. Após a coleta das imagens, estas foram analisadas com a ferramenta “Polygon”, que permite calcular a área de polígonos (Figura 5). A área inicial correspondeu a área da primeira imagem; a área média foi

calculada como a média de todas as imagens capturadas e a área máxima, a área da imagem de maior área.



Figura 5. Imagem gerada pela câmera posicionada perpendicularmente e detalhe das medições realizadas.

O ângulo de contato (AC) inicial entre a gota e a superfície foi determinado conforme metodologia proposta por Xu et al. (2010) (Equação 4), assumindo que a gota depositada tem o formato de uma calota esférica (Figura 6), sendo a parte azul da figura a calota esférica.

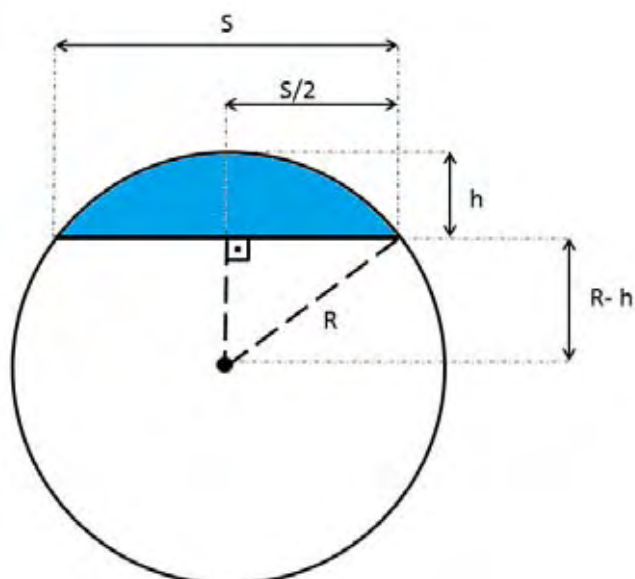


Figura 6. Gota depositada, considerada como uma calota esférica. S é o comprimento da calota; h é a altura da calota e R o raio da esfera.

$$\theta = 90^\circ - \arctg\left(\frac{S}{4h} - \frac{h}{S}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

θ = ângulo de contato entre a gota e a superfície (°);

S = base da calota (μm);

h = altura da calota (μm).

A dimensão h foi obtida pela primeira imagem capturada pela câmera lateral. Assim como para a câmera perpendicular, foi realizada a calibração antes das aquisições das imagens. O aumento utilizado foi de 39 a 41 vezes e a resolução das imagens foi igual à utilizada na câmera perpendicular (640x480 pixels). A mensuração da altura da gota depositada foi feita com a ferramenta “Line”. A Figura 7 ilustra a imagem capturada pela câmera lateral, bem como o detalhe da medida realizada.

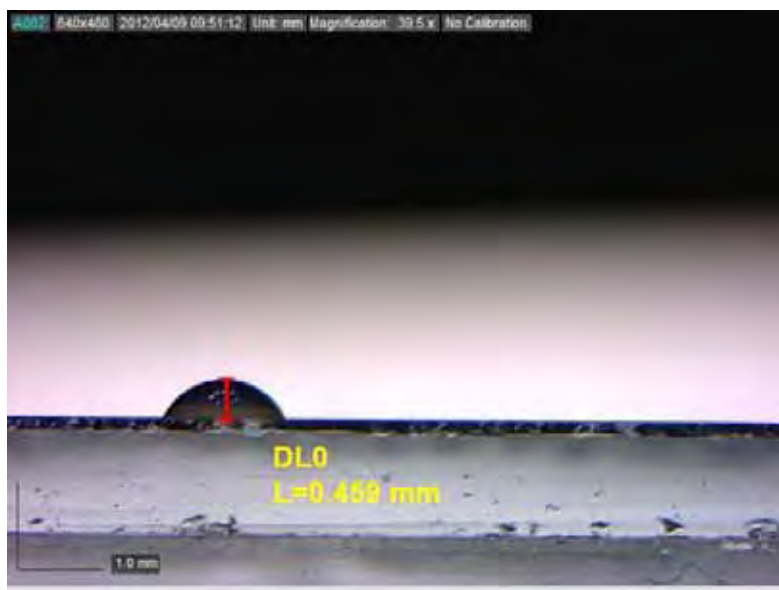


Figura 7. Exemplo de imagem gerada pela câmera posicionada lateralmente a gota e detalhes das medições.

A medida S poderia ser calculada da mesma forma que a medida h. No entanto, as gotas depositadas nem sempre apresentaram uma forma esférica perfeita, como ilustrado na Figura 8. Dependendo de como a gota foi depositada, a visualização pela câmera lateral poderia captar uma medida inferior ou superior ao diâmetro da gota depositada na superfície.

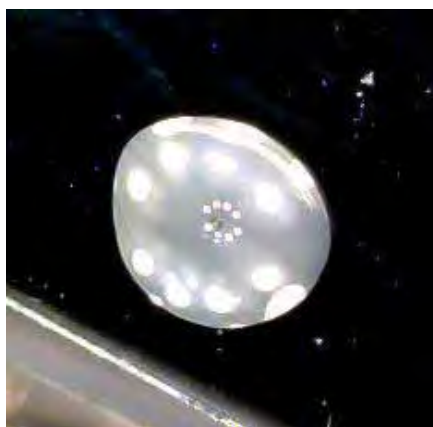


Figura 8. Exemplo de uma gota que não tem formato circular depositada na lâmina de vidro.

Para evitar o sub ou super dimensionamento, a medida S foi calculada a partir da imagem da área das gotas depositadas (câmera perpendicular). A medida S (Figura

6) corresponde ao diâmetro da circunferência da gota depositada. Pela medida da área dessa circunferência (Figura 5), foi possível calcular o diâmetro de uma circunferência perfeita e assim determinar o ângulo de contato.

As observações da redução do volume da gota consistiram em expor, de forma gráfica, a redução da altura, da área e do volume das gotas depositadas. Para calcular o volume das gotas, utilizou-se a metodologia proposta por Zhu et al. (2008), que assumem, como para o cálculo do Ângulo de Contato, que a gota depositada é uma calota esférica (Figura 8). O volume da calota pode ser calculado pela Equação 5.

$$V_s = \frac{\pi \cdot h^2 \cdot (3R - h)}{3} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

V_s = volume da calota esférica (μm^3);

h = altura da calota esférica (μm);

R = raio da esfera (μm).

O valor do raio da esfera (R) pode ser calculado através da Equação 6, resultado da aplicação do teorema de Pitágoras, representado na Figura 6.

$$R = \frac{h}{2} + \frac{S^2}{8h} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

S = base da calota esférica (μm);

h = altura da calota esférica (μm).

Dessa forma, para calcular o volume da gota depositada a cada momento, foi necessário calcular os valores de h e S para todos os momentos (a cada 15 segundos), da mesma forma que foram utilizados para se determinar o ângulo de contato.

5.6 Relação entre evaporação e deposição das gotas em superfície

Devido às diferentes classes de adjuvantes utilizados, foi calculado um índice para relacionar o espalhamento e o tempo de evaporação – índice de cobertura (IC) - que consistiu na multiplicação da área média molhada pelo tempo de evaporação.

5.7 Tensão Superficial

O experimento foi conduzido no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM) do Departamento de Produção Vegetal, Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus de Botucatu, São Paulo.

O estudo da tensão superficial (TS) das caldas foi realizado de acordo com metodologia proposta por Costa (1997) e Correa e Velini (2002). Para determinar a tensão superficial foram utilizados um micromotor, seringas de 5 mL, um capilar de cromatografia, balança de precisão de 0,0001 g, béquer e óleo vegetal.

O método consiste em determinar a massa de gotas geradas na extremidade do capilar. A massa das gotas das caldas avaliadas foi relacionada com gotas de água, uma vez que seu valor de TS é conhecido ($72,6 \text{ mN m}^{-1}$). As gotas foram geradas pela adaptação do capilar a agulha da seringa, onde as caldas foram condicionadas. O micromotor foi responsável por mover o êmbolo da seringa a uma velocidade constante, tendo como resultado a geração de gotas uniformes. A extremidade do capilar foi posicionada acima da balança e as gotas foram depositadas no béquer, sobre a balança. A distância entre o capilar e o béquer foi mantida constante em todas as repetições. Foi adicionada uma camada de óleo vegetal no béquer para evitar perdas por evaporação. O peso de 10 gotas formaram uma repetição, com o total de 3 repetições por tratamento. A TS das caldas foi calculada utilizando a Equação 7.

$$TS_c = \frac{m_c * TS_{\text{água}}}{m_{\text{água}}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

TS_c = tensão superficial (mN m^{-1}) da calda avaliada;

m_c = massa média de gotas da calda;

$TS_{\text{água}}$ = tensão superficial da água ($72,6 \text{ mN m}^{-1}$);

$m_{\text{água}}$ = massa média de gotas de água.

5.8 Delineamento estatístico

As análises relacionadas à evaporação e a deposição das gotas foram realizadas através da coleta de dados de 12 observações entre as UR de 40 a 80%, para desenvolver modelos de regressão, através do programa STATISTICA (STAT SOFT, 2007), sendo o modelo linear (Equação 8) o que se mostrou mais adequado para a análise dos dados.

$$y = a + bx$$

Equação 8

Onde:

y = tempo de evaporação (s);

a = coeficiente angular da reta;

b = coeficiente linear da reta;

x = umidade relativa do ar (%).

Também foram feitas três repetições para UR de $45 \pm 1\%$. As médias dos tratamentos foram comparadas pelo Intervalo de Confiança para Diferenças entre as Médias, a 5% de probabilidade (IC95%), assim como as médias dos resultados da tensão superficial.

Foram calculadas correlações entre as variáveis pelo Coeficiente de Pearson, a 5% de probabilidade, através do mesmo programa utilizado para desenvolver as análises de regressão.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Evaporação de gotas

Os coeficientes da equação e de determinação (R^2) estão apresentadas na Tabela 2. A partir da regressão foi estimado o tempo de evaporação (s) para os tratamentos em função da umidade relativa do ar (UR), apresentados na Figura 9.

Tabela 2. Coeficientes de determinação (R^2) do tempo de evaporação dos tratamentos.

Tratamento	Coefficiente a	Coefficiente b	R^2
Fungicida (F)	-246,521	11,424	0,95
Fungicida + Óleo Mineral (FOM)	6,153	6,884	0,85
Priori Xtra + Óleo Vegetal (FOV)	-326,168	14,274	0,93
Fungicida + Organosilicone (FOS)	-245,092	9,559	0,88

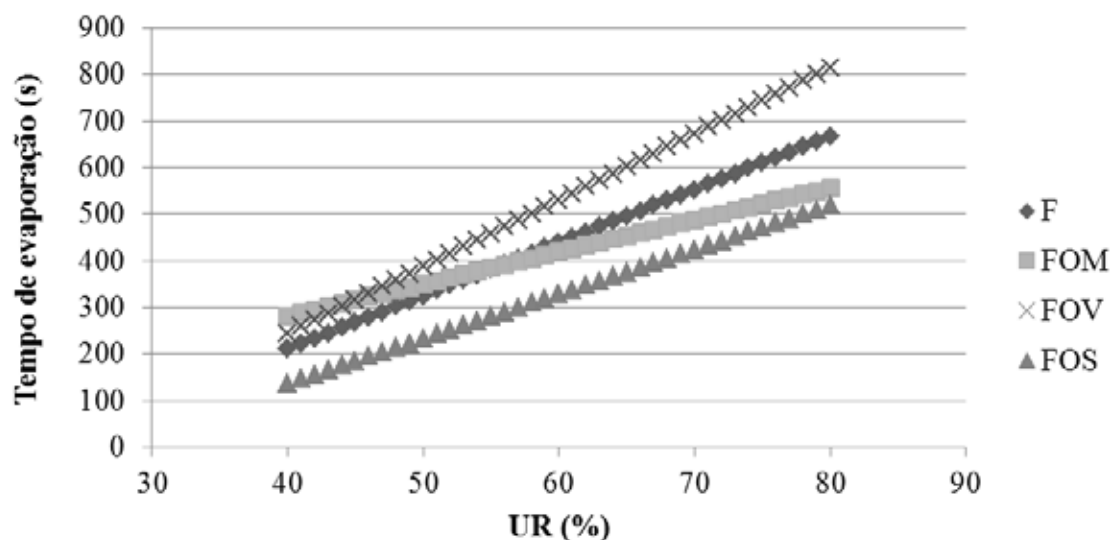


Figura 9. Tempo de evaporação estimado em função da umidade relativa.

Ocorreu o aumento do tempo de evaporação com o aumento da umidade relativa, assim como resultados encontrados por Yu et al. (2009c), em todos tratamentos. Os tratamentos F, FOS E FOV apresentaram comportamento semelhante, sendo o tratamento FOM o que resultou em maior tempo de evaporação, na maioria das condições de UR (para UR maior que 46%), seguido pelos tratamentos F e FOS. Yu et al. (2009c) encontraram 20% de redução do tempo de evaporação pela adição de surfatante à calda de um inseticida, quando comparado à calda do inseticida sem adjuvante, próxima aos 25% encontrados neste trabalho, para a UR de 60%.

De acordo com Kissmann (1998), os óleos reduzem a evaporação da água tanto no trajeto até o alvo como também depois de depositadas, pois as gotículas de água emulsionadas com óleo se evaporam mais lentamente. O tratamento FOM se comportou de forma diferente que os demais, ora com tempo de evaporação superior, ora inferior ao tratamento P. Minguela e Cunha (2010) relatam que a propriedade anti-evaporante é esperada para óleos minerais e vegetais. Apesar de ambos os tratamentos FOV e FOM serem compostos por óleo (vegetal e mineral, respectivamente), não é esperado que tivessem comportamento semelhante. O óleo vegetal foi utilizado na dose de $2\% \text{ v v}^{-1}$, e contém $93\% \text{ v v}^{-1}$ de óleo em

sua composição, enquanto foram utilizados $0,5\% \text{ v v}^{-1}$ do óleo mineral, que contém apenas $42,8 \text{ v v}^{-1}$ de óleo em sua composição.

A comparação dos tratamentos para o tempo de evaporação (s) para UR de $45 \pm 1\%$ está ilustrada na Figura 10.

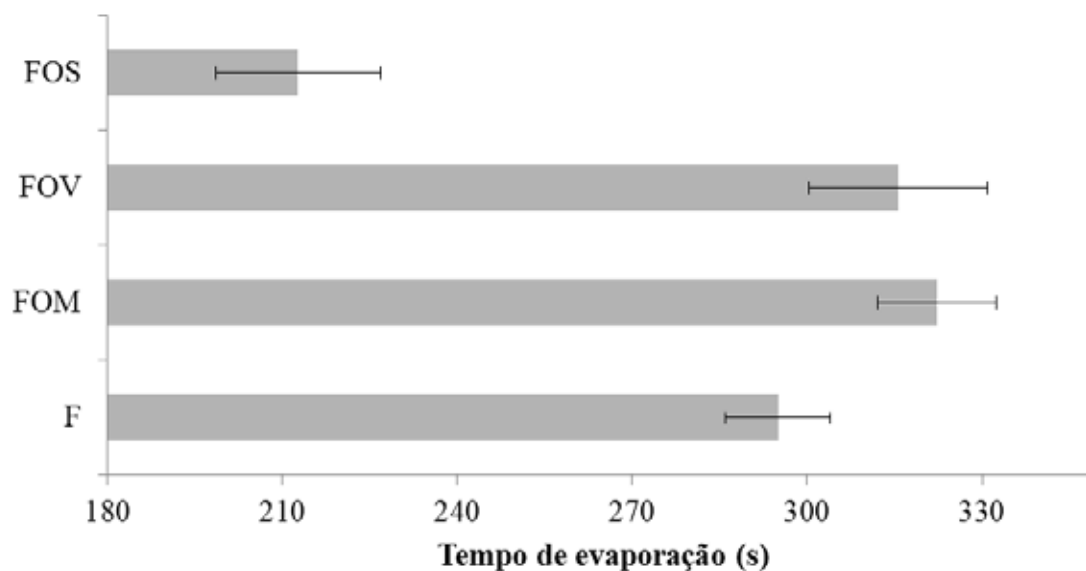


Figura 10. Tempo de evaporação (médias \pm IC_{5%}) dos tratamentos para $45 \pm 1\%$ UR.

Assim como estimado pelo o modelo, para UR de $45 \pm 1\%$, o tratamento FOS apresentou menor tempo de evaporação que os demais tratamentos. Xu et al. (2009) relataram que soluções aquosas com surfatantes resultaram em tempo de evaporação 20% menor quando comparado à apenas água. O tratamento F teve menor valor que o tratamento FOM, mas foram iguais ao tratamento FOV.

Na Figura 11 estão apresentados o aumento ou a redução percentual da evaporação em relação à UR de 60%. Os dados apresentados demonstram que o tratamento FOM é menos sensível a alterações na UR do que os outros tratamentos, que possuem redução/aumento do tempo de evaporação relativo semelhante.

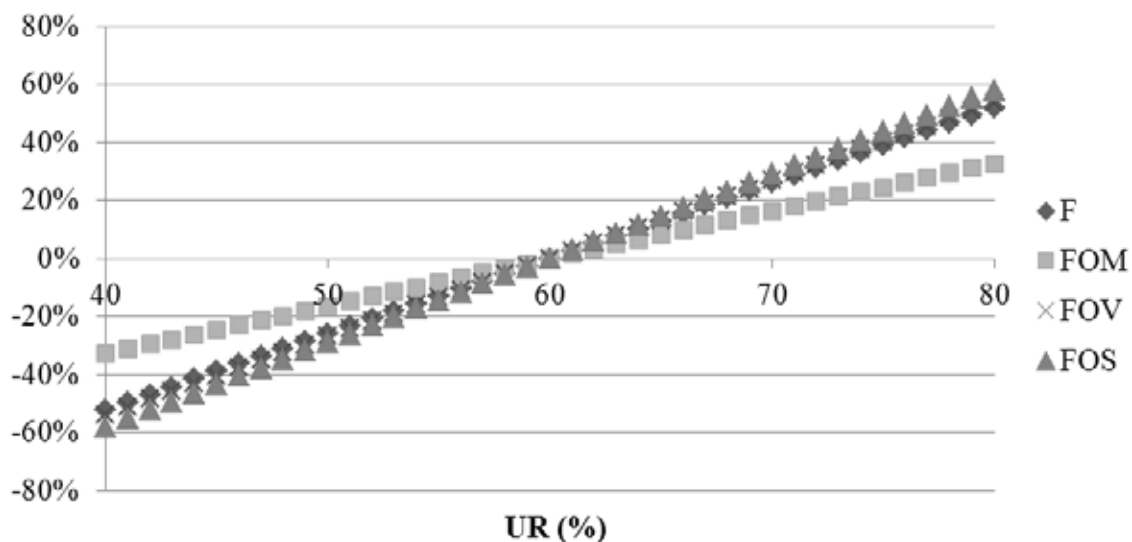


Figura 11. Relação percentual do tempo de evaporação em relação à UR de 60%.

Os coeficientes da equação e de determinação da taxa de evaporação (Tx Evap) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes de determinação (R^2) da taxa de evaporação dos tratamentos.

Tratamento	Coefficiente a	Coefficiente b	R^2
Fungicida	32,651	-0,331	0,88
Fungicida + Óleo Mineral	24,318	-0,196	0,84
Fungicida + Óleo Vegetal	27,995	-0,287	0,90
Fungicida + Organossilicone	45,782	-0,473	0,92

Na Figura 12 está ilustrada a taxa de evaporação a partir da regressão realizada, em função da umidade relativa do ar e a Figura 13, os dados para a UR de 45 ± 1 %.

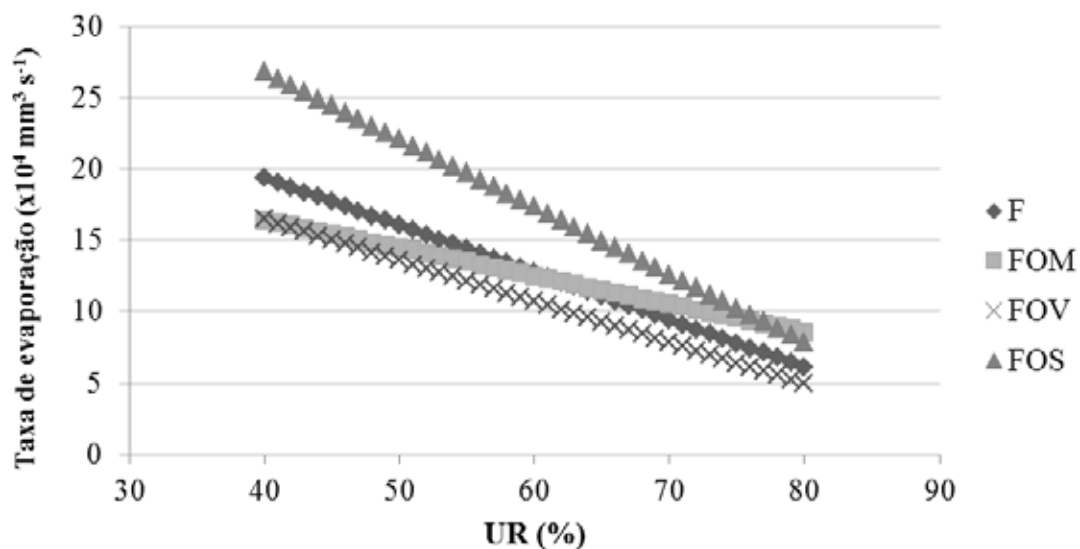


Figura 12. Taxa de evaporação estimada em função da umidade relativa.

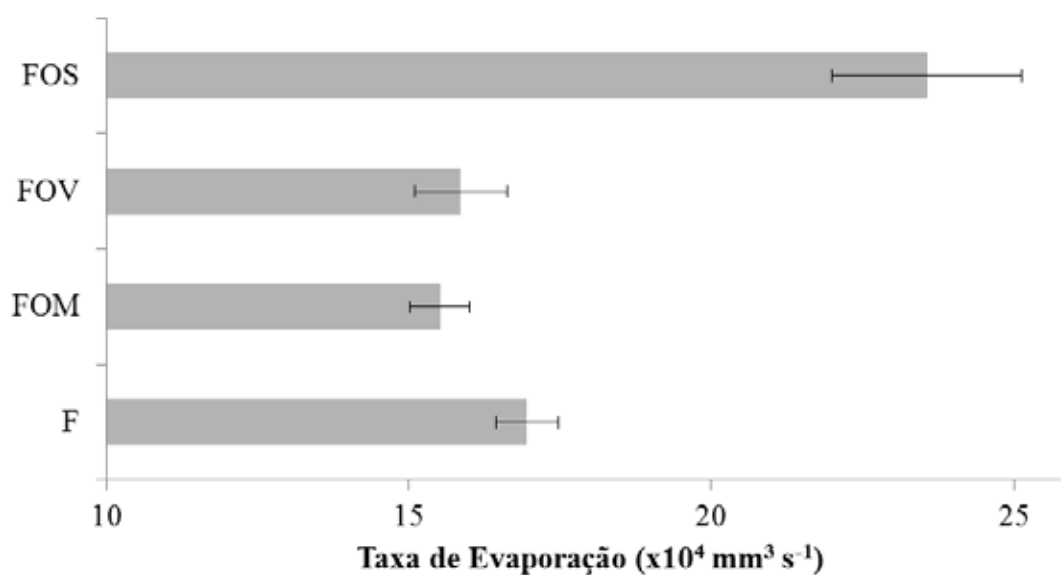


Figura 13. Taxa de evaporação (médias \pm IC_{5%}) dos tratamentos para 45 ± 1 % UR.

A taxa de evaporação foi reduzida em função do aumento da umidade relativa, sendo o seu comportamento o inverso do encontrado para o tempo de evaporação. Os tratamentos F, FOS e FOV apresentaram comportamento semelhante, sendo o tratamento FOS o que apresentou maior taxa de evaporação na maior parte das situações avaliadas. Nas avaliações de UR de $45 \pm 1\%$, o maior valor da taxa de evaporação foi encontrado para o

tratamento FOS, seguido pelo tratamento F, que foi igual ao tratamento FOV, que por sua vez foi igual ao tratamento FOM. A adição do organosilicone aumentou em 39% a taxa de evaporação das gotas em relação ao tratamento sem adjuvante. Xu et al. (2009) encontraram aumento de 29% na taxa de evaporação pela adição de um surfatante em relação à gotas contendo somente água.

6.2 Deposição das gotas

Os resultados de área inicial, média e máxima molhada não corresponderam às variações da UR como as outras variáveis, pois os modelos de regressão não foram significativos, concordando com Zhu et al. (2008), que relataram a mesma situação. Dessa forma estão apresentados somente os dados de área inicial, média e máxima molhada para a UR de 45 ± 1 % (Figura 14).

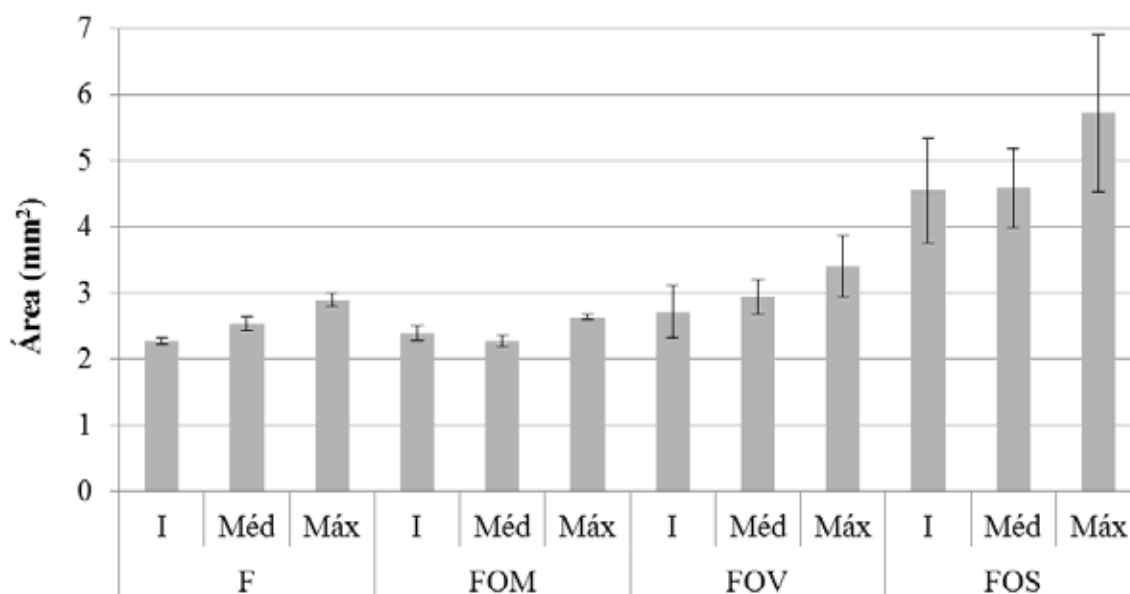


Figura 14. Área (médias \pm IC_{5%}) inicial (I), média (Méd) e máxima (Máx) molhada pelas gotas dos tratamentos.

A área inicial diferiu-se da área média para o tratamento F, e foram iguais para os demais tratamentos. A área média diferiu-se da área máxima para os tratamentos F e FOM. Os tratamentos foram diferentes em relação à área média molhada, sendo o maior valor proporcionado pelo tratamento FOS, seguido pelos tratamentos FOV, F e

FOM. A adição de óleo mineral à calda do fungicida resultou em menor área média molhada. Gimenes et al. (2011) e Xu et al. (2010) encontraram aumento da área média molhada pela adição de adjuvantes em relação à calda contendo somente água. Iost (2008) avaliou a área de molhamento de um óleo vegetal e um óleo mineral, isolados e em mistura com herbicidas. Os resultados demonstraram que o espalhamento depende não só dos adjuvantes utilizados, mas também do agrotóxico e superfície onde a gota foi depositada. A área molhada por soluções com óleo vegetal foi inferior às áreas molhadas de tratamentos que continham surfatantes em trabalho conduzido por Xu et al. (2011). A área máxima teve o mesmo comportamento, mas os tratamentos FOV e F foram iguais.

Na Figura 15 está ilustrada a relação da área máxima pela área inicial de cada tratamento, representando assim o incremento de área, que significa o espalhamento das gotas, em porcentagem.

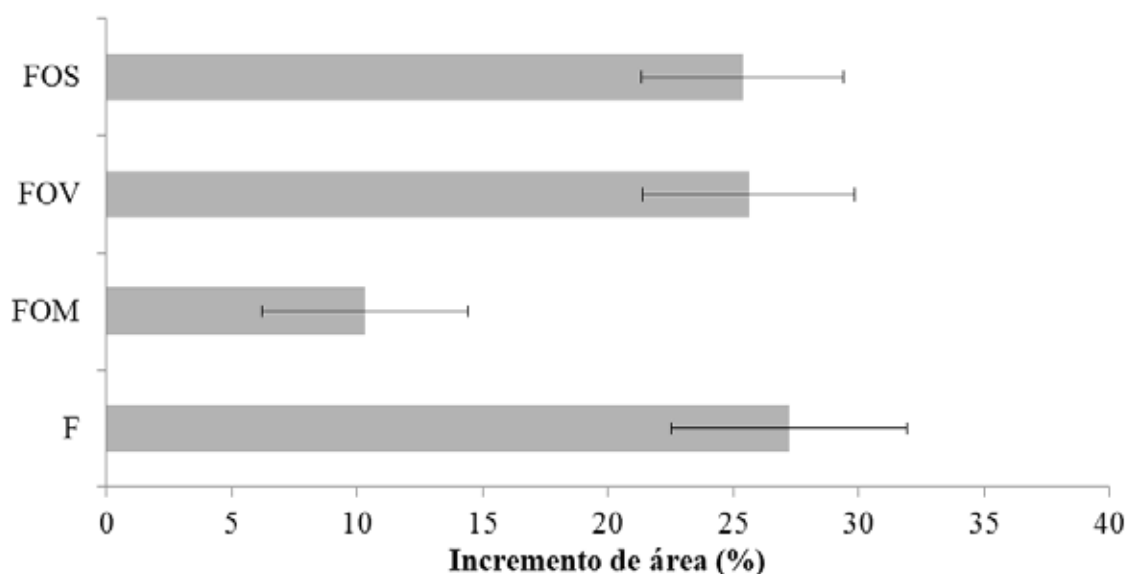


Figura 15. Incremento de área (médias \pm IC_{5%}) dos tratamentos em relação à área inicial gotas.

Os tratamentos F, FOV e FOS foram iguais e superiores ao tratamento FOM. No entanto, este incremento não representa a capacidade real de espalhamento das caldas. Como demonstrado na Figura 14, os tratamentos têm áreas iniciais diferentes, sendo então a Figura 16 ideal apenas para ilustrar o aumento de área de um tratamento em relação à sua área inicial. Para comparar o espalhamento dos tratamentos, foi desenvolvido o incremento de área em relação a uma área inicial igual para todos os tratamentos. Para tanto,

foi utilizada para comparação a média da área inicial de gotas de água. A forma de determinar a área inicial destas gotas foi igual à utilizada para os outros tratamentos. A média das repetições foi igual a $2,072 \text{ mm}^2$ de área inicial para gotas de água. Estes resultados estão compatíveis aos encontrados por Mendonça et al. (1999), que encontrou área de 2 mm^2 para gotas de água de volume de $0,48 \mu\text{L}$. A Figura 16 ilustra incremento de área dos tratamentos quando comparados à uma mesma Área Inicial (no caso, de gotas de água).

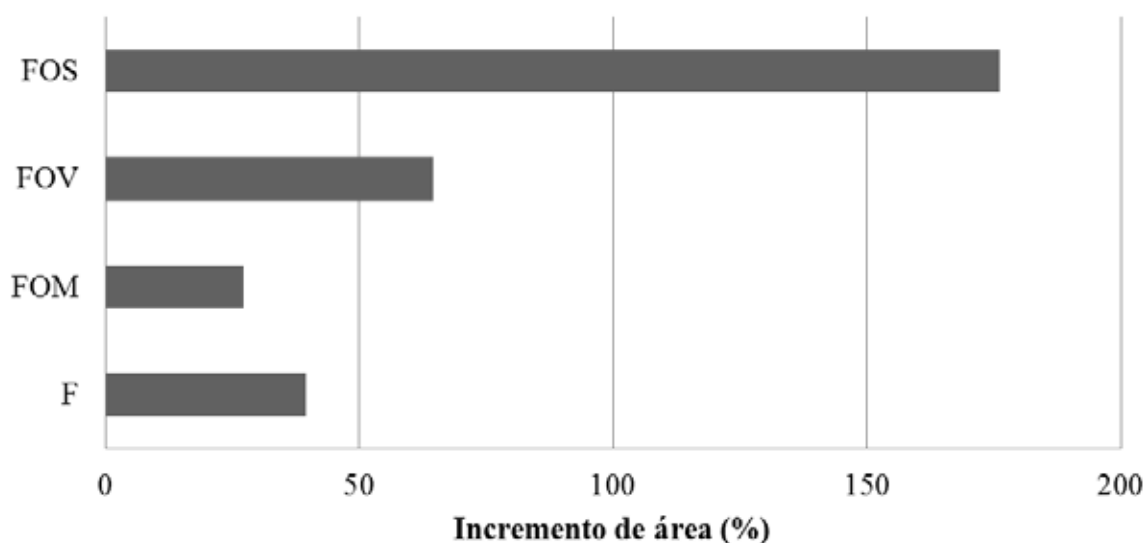


Figura 16. Incremento de área dos tratamentos em relação à área inicial de gotas de água.

O fungicida isolado, quando comparado às gotas de água, proporcionou o aumento de 39% da área molhada. A adição de óleo mineral à calda do fungicida resultou em 27% de incremento de área e o óleo vegetal, 65% e o organosilicone, 176% de aumento de área molhada. De acordo com Durigan e Correia (2008), esse efeito é esperado por surfatantes, especialmente pelos organosilicones. Zhu et al. (2008) encontraram 58% de aumento da área máxima molhada com a adição de um surfatante à calda de um inseticida em comparação à calda sem surfatante. Xu et al. (2009) avaliaram a área máxima molhada para soluções aquosas com e sem surfatante e o aumento da área foi de 2 a 3 vezes quando o adjuvante foi adicionado.

Assim como a área média e máxima de molhamento, o ângulo de contato (AC) inicial não respondeu às variações de UR, pois as regressões realizadas não foram significativas. Dessa forma, só serão apresentados os resultados para a UR de $45 \pm 1\%$ (Figura 17).

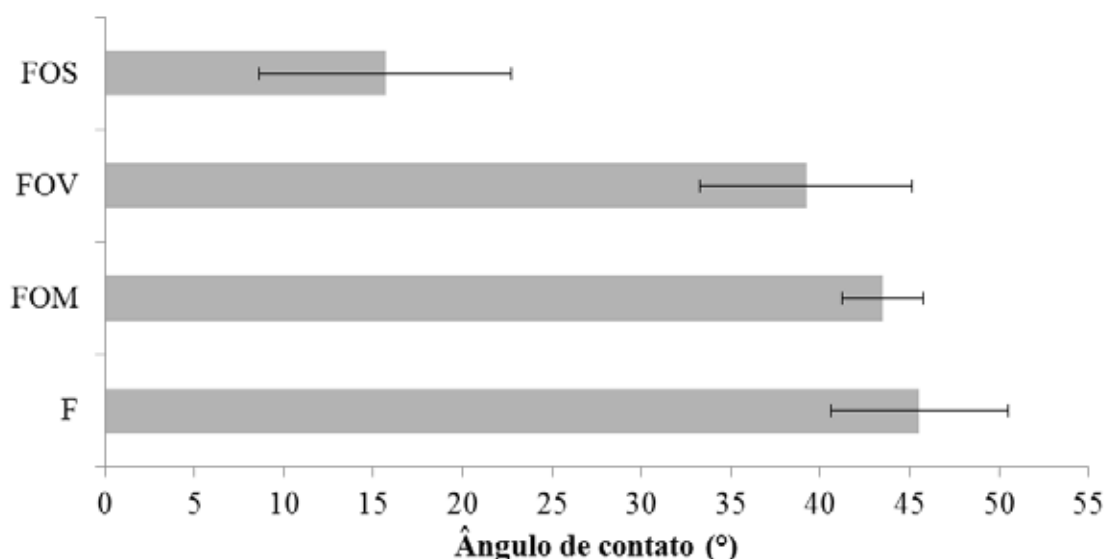


Figura 17. Ângulo de contato inicial (médias \pm IC_{5%}) entre a gota e a superfície.

Os tratamentos F, FOM e FOV foram iguais, apresentando AC superiores ao tratamento FOS. De acordo com Hazen (2000), adjuvantes com propriedades espalhantes, como os surfatantes, tem a capacidade de ter menor ângulo de contato entre a gota e a superfície. Iost (2008) avaliou o ângulo de contato de soluções aquosas com adjuvantes. No entanto, o ângulo de contato foi mensurado no momento em que foi cessado o movimento de espalhamento da gota. As diferenças entre as metodologias impede a comparação entre os resultados. Apesar disso, o menor ângulo foi encontrado para o adjuvante Silwet. Xu et al. (2010) relataram a redução do ângulo de contato pela adição de surfatante e óleo vegetal em relação ao ângulo de contato de gotas de água, sendo que o surfatante proporcionou maior redução. O comportamento foi semelhante ao encontrado para as medidas de área, já que o diâmetro da área é um dos componentes para o cálculo de AC.

Além das informações numéricas apresentadas, foram realizadas algumas observações durante a evaporação. Na Figura 18, está ilustrado um exemplo de redução da altura e da área de uma gota depositada. Observou-se que, inicialmente, ocorre o

espalhamento da gota depositada e, conseqüentemente, a redução da altura da gota. Ao longo do tempo, a perda de altura é contínua, mas apenas nos momentos finais ocorre grande redução da área molhada. Na Figura 19, está demonstrada a perda de volume, ao longo do tempo referente aos dados da Figura 18. A redução do volume foi contínua durante a evaporação da gota. Esses comportamentos ocorreram para a maior parte das repetições realizadas.

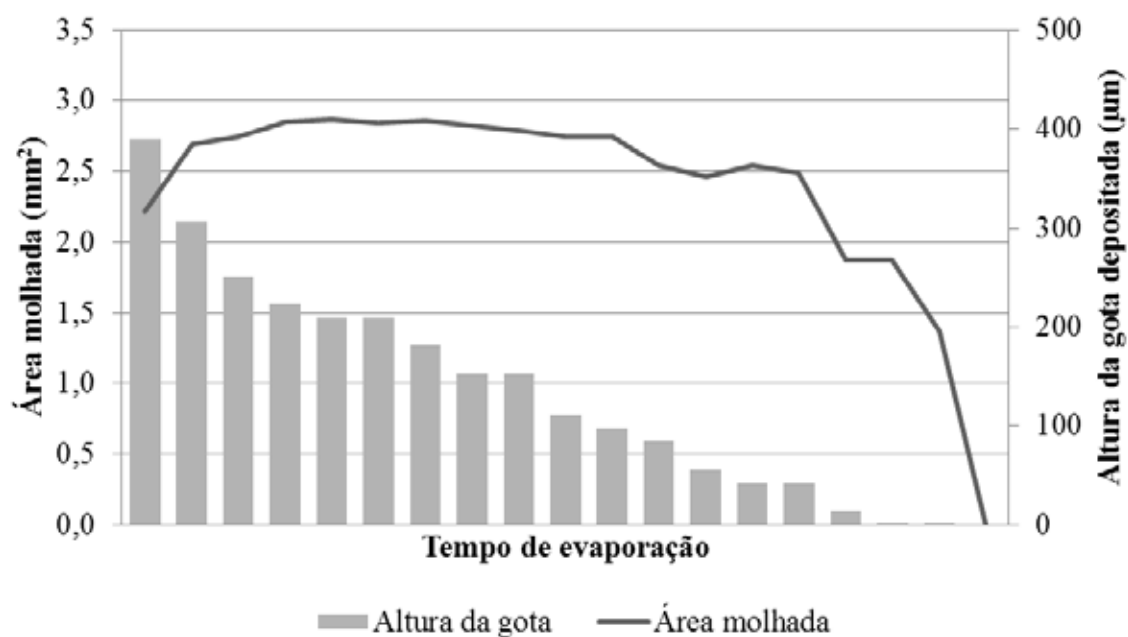


Figura 18. Redução da altura e da área molhada da gota ao longo do tempo de evaporação.

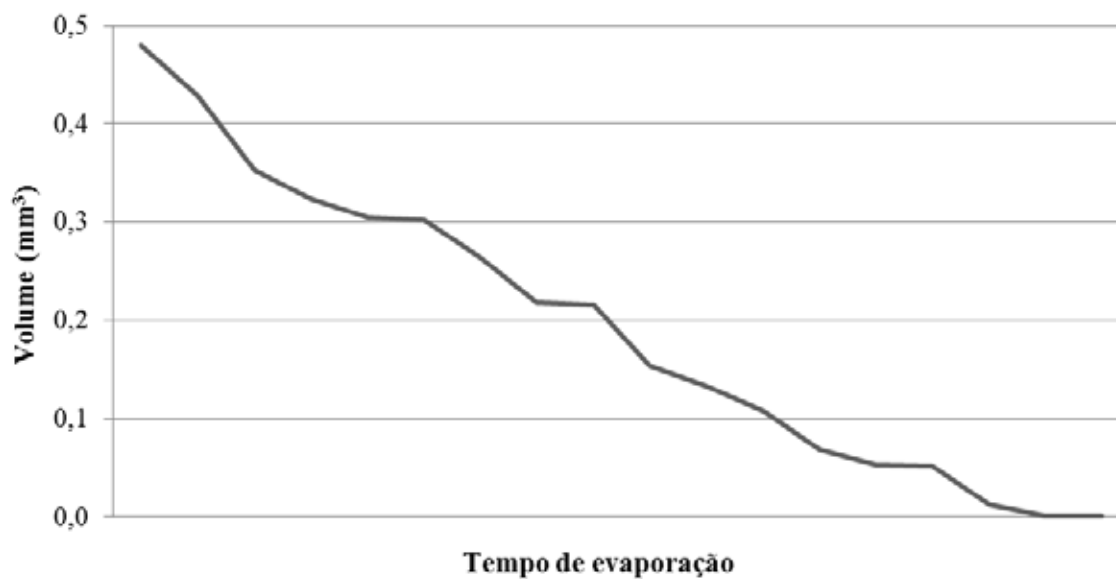


Figura 19. Redução do volume da gota depositada ao longo do tempo.

A Figura 20 apresenta as imagens obtidas durante a evaporação das gotas, como forma complementar às Figuras 18 e 19, desde o momento que a gota foi depositada (Figura 20 a e b), até o momento final (Figura 20 g e h), o aumento inicial da área molhada da gota (Figura 20 d), e a redução da altura neste mesmo momento (Figura 20 c). Na maior parte das observações realizadas, somente após a redução quase total da altura a área foi reduzida (Figura 20 e, f, g e h).

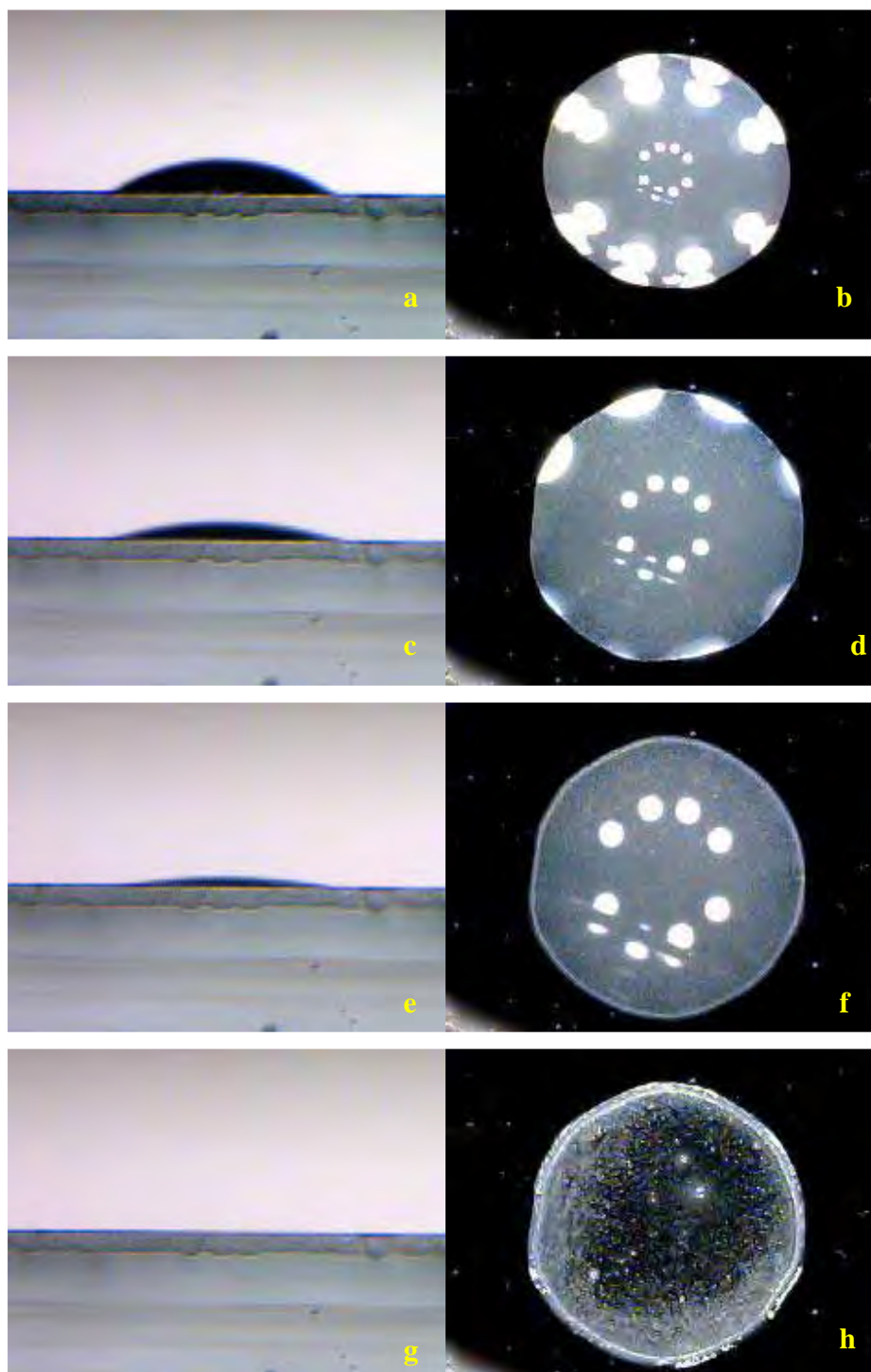


Figura 20. Comportamento da evaporação de uma gota ao longo do tempo. Imagens da câmera lateral (a, c, e, g) e da câmera perpendicular (b, d, f, h).

6.3 Índice de Cobertura

O método proposto para calcular o índice de cobertura (IC) consistia em multiplicar a área média pelo tempo de evaporação para cada observação. Como não houve significância entre a área média e a UR, foi utilizada média das observações da área média molhada para cada tratamento. Os coeficientes da regressão do índice de cobertura estão apresentados na Tabela 4. Os valores do IC calculados a partir da equação de regressão estão ilustrados na Figura 21. O IC para a UR de $45 \pm 1\%$ está ilustrado na Figura 22.

Tabela 4. Coeficientes de regressão (R^2) do índice de cobertura dos tratamentos.

Tratamento	Coefficiente a	Coefficiente b	R^2
Fungicida	-651,337	30,184	0,95
Fungicida + Óleo Mineral	16,112	18,025	0,85
Fungicida + Óleo Vegetal	-873,631	38,233	0,93
Fungicida + Organosilicone	-1093,172	42,637	0,89

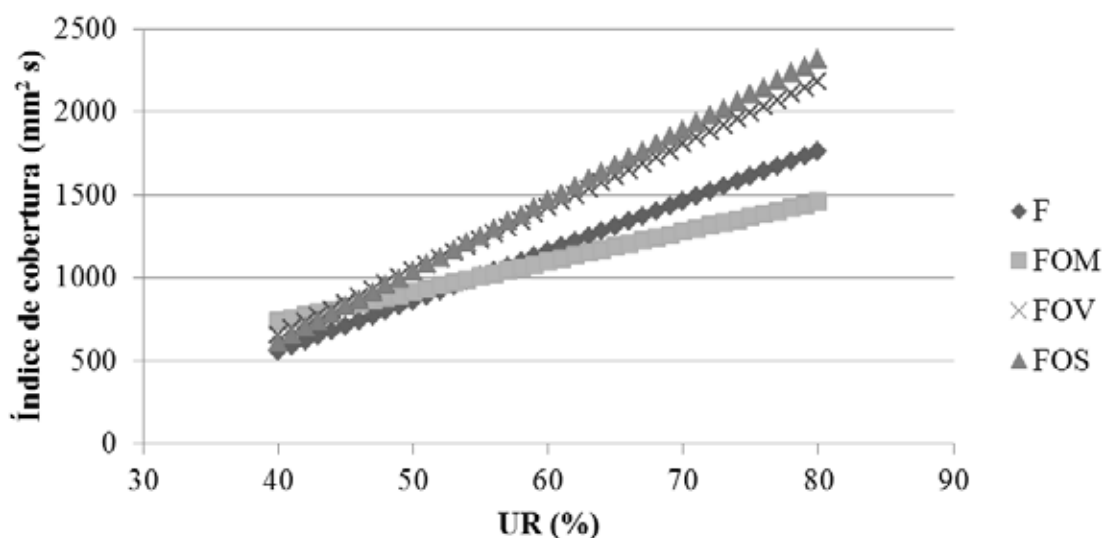


Figura 21. Índice de cobertura calculado em função da umidade relativa.

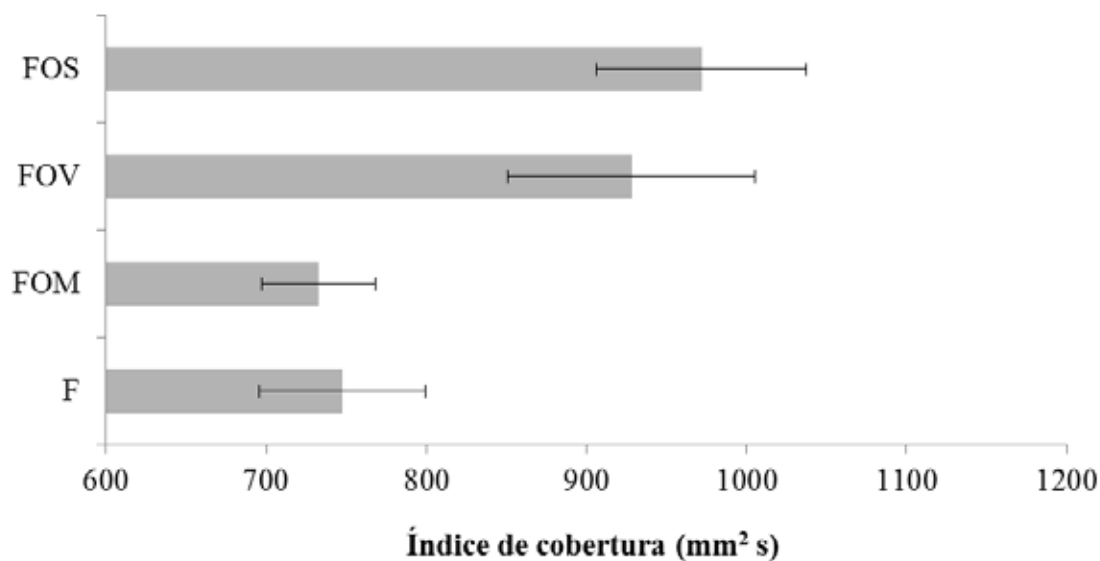


Figura 22. Índice de cobertura (médias \pm IC_{5%}).

O índice de cobertura não apresentou o mesmo comportamento observado para o tempo e taxa de evaporação. As observações ao longo do aumento da UR mostram que os tratamentos FOV e FOS tiveram resultados muito próximos, superiores ao tratamento F. Isto ocorreu pelo fato que o tratamento com óleo proporciona maior tempo até a evaporação da gota, e o tratamento com o organosilicone, grande espalhamento e conseqüentemente, grande área coberta pela gota. Xu et al. (2009) verificaram que um tratamento com surfatante promoveu maior área molhada e menor tempo de evaporação em relação ao tratamento sem surfatante. O tratamento FOM foi superior aos tratamentos FOS e FOV até 45% de UR, e até 55% de UR para o tratamento F. Para as repetições a 45 ± 1 % UR, o tratamento F foi inferior aos demais, seguido pelo tratamento FOM, que foi igual ao tratamento FOV, que por sua vez foi igual ao tratamento FOS.

6.4 Tensão superficial

Os resultados das médias da tensão superficial (TS) das caldas analisadas estão apresentados na Figura 23.

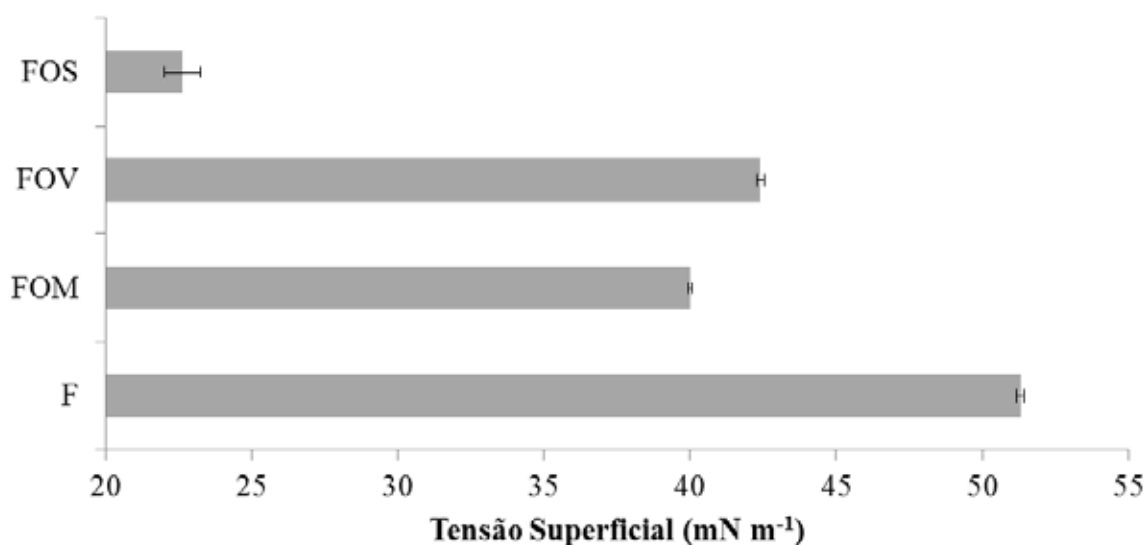


Figura 23. Tensão superficial (médias \pm IC_{5%}) das caldas analisadas.

A adição de adjuvantes à calda do fungicida reduziu a tensão superficial das caldas, concordando Xu et. al (2011), em que a TS foi reduzida por adjuvantes em relação à comparação somente com água, e com Yu et al. (2009c), em relação à caldas de inseticidas sem adjuvantes. A calda FOS proporcionou o menor valor de tensão superficial (22,71 mN m⁻¹), seguido pelo tratamento FOM (40,02 mN m⁻¹) e FOV (42,53 mN m⁻¹) e F (51,19 mN m⁻¹). Oliveira (2011) encontrou valores próximos a 20 e 30 mN m⁻¹ para os adjuvantes Silwet e Nimbus, respectivamente, em soluções aquosas, nas mesmas concentrações utilizadas neste trabalho. Iost e Raetano (2010) também analisaram tensão superficial de soluções aquosas com adjuvantes e encontraram a tensão de 19,43 mN m⁻¹ para o adjuvante Silwet a 0,1% v v⁻¹. Montório (2001) concluiu que o surfatante Silwet é muito eficiente na redução da TS, comparado à outros surfatantes. Mendonça (2003) avaliou a tensão superficial de diversos óleos vegetais e minerais, em soluções aquosas e encontrou o valor de 41,87 mN m⁻¹ para a solução de Óleo Vegetal Nortox, na concentração de 2% v v⁻¹, concluindo que os óleos não são tão eficazes em reduzir a tensão superficial em baixas concentrações como outros adjuvantes que não contém óleo em sua formulação.

6.5 Correlações entre as variáveis analisadas

Foram calculadas as correlações, pelo Coeficiente de Pearson, a 5% de probabilidade, entre a UR e o tempo de evaporação para as observações entre 40 e 80% de UR de todos os tratamentos. A correlação foi significativa e positiva, com o valor de 0,80. Não foram correlacionados a taxa de evaporação e o índice de cobertura com a UR e o tempo de evaporação porque essas variáveis foram calculadas a partir de relações com o tempo de evaporação. Também não foram correlacionadas as outras variáveis, pois não responderam a alterações da UR.

Os fatores tempo de evaporação, área média molhada, ângulo de contato e tensão superficial foram correlacionados apenas com os dados coletados na UR de $45 \pm 1\%$. Os valores das correlações estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Correlações entre as variáveis.

	T Evap	Área Méd	AC
Área Méd	-0,92		
AC	0,89	-0,97	
TS	0,78	-0,84	0,90

Todas as correlações foram significativas ao nível de 5% de probabilidade ($P < 0,05$). O tempo de evaporação correlacionou-se de forma negativa com a área média, assim como resultados encontrados por Gimenes et al. (2011), e positivamente com o ângulo de contato e com a tensão superficial.

A área média foi correlacionada e negativamente com o ângulo de contato e a tensão superficial. O ângulo de contato correlacionou-se positivamente com a tensão superficial. As correlações encontradas estão de acordo com Chachalis et al. (2001) que observaram menor área molhada pelas gotas relacionada com menor ângulo de contato, com Mendonça et. al (1999) e Mendonça (2000), que concluíram que a redução da tensão superficial resulta em maior molhamento da superfície e com Iost (2008), que encontrou correlação positiva entre o ângulo de contato e a tensão superficial.

7. CONCLUSÕES

A evaporação de gotas foi afetada pela umidade relativa do ar, correlacionando-se positivamente com esta, e pelo uso de adjuvantes, sendo o óleo mineral o adjuvante que proporcionou a calda menos sensível às variações de umidade. A área média molhada correlacionou-se de forma negativa com o tempo de evaporação de gotas, enquanto as relações com o ângulo de contato e a tensão superficial resultaram em correlações negativas.

As características relacionadas à deposição da gota não foram afetadas pelas variações da umidade relativa do ar, mas somente pelo uso de adjuvantes.

O organosilicone foi o adjuvante que promoveu maior mudança na evaporação e deposição das gotas em superfície, em relação às caldas avaliadas.

A regressão do índice de cobertura demonstrou a tendência de adjuvantes distintos (organosilicone e óleo vegetal) apresentarem índices semelhantes, um por elevada área molhada e outro por elevado tempo de evaporação.

8. REFERÊNCIAS

ABI-SAAB, O. J. G. et al. Deposição da calda de pulverizada por três pontas de pulverização sob diferentes condições meteorológicas. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS**, 5., 2011, Cuiabá. 1 CD-ROM.

ANTUNIASSI, U. R.; BAIIO, F. H. Tecnologia de aplicação de defensivos. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008. p. 173-212.

ANTUNIASSI, U. R.; BAIIO, F. H.; BIZARI, I. R.. Sistema de suporte a decisão para a seleção de pontas de pulverização em sistemas de aplicação de defensivos. In: **Congresso Brasileiro de Agroinformática**, 2005, Londrina. SBI-Agro, 2005. v. 1. p. 1-2.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Designation:** E1519 – 10: standard terminology relating to agricultural tank mix adjuvants. West Conshohocken, 1995.

ARAÚJO, D.; RAETANO, C. G. Adjuvantes de produtos fitossanitários. In: ANTUNIASSI, U. R.; BOLLER, W. **Tecnologia de aplicação para culturas anuais**. Passo Fundo: Aldeia Norte; Fepaf, 2011. p. 27-50.

BAINES, D. W.; JAMES, D. F.. Evaporation of a Droplet on a Surface. **Industrial & Engineering. Chemistry Research**, Washington, n. 33, p.411-416, 1994.

BAUR, P. et al. Partition Coefficients of Active Ingredients between Plant Cuticle and Adjuvants As Related to Rates of Foliar Uptake. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, n. 45, p.3659-3665, 1997.

BOHMONT, B. L. Pesticides formulations and adjuvants. In: _____. **The standard pesticide user's guide**. 7th. ed. Columbus: Pearson, 2006. chap. 11, p. 246-270.

BRASIL. Decreto n. 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em:

<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074compilado.htm>. Acesso em: 25 nov. 2011.

CAPE, J. N.. Contact angles of water droplets on needles of scots pine (*Pinus sylvestris*) growing in polluted atmospheres. **New Phytologist**, Lancaster, n. 93, p.293-299, 1983.

CHACHALIS, D. et al. Herbicide efficacy, leaf structure, and spray droplet contact angle among *Ipomea* species and smallflower morningglory. **Weed Science**, Champaign, n. 49, p.628-634, 2001.

CHOW, P. N.; GRANT, C. A. Research and development of agro-adjuvants: a bibliographic survey. In: FOY, C. L. **Adjuvants for agrochemicals**. Boca Raton: CRC Press, 1992. chap. 1, p. 3-16.

CORRÊA, H. G. Redução da evaporação de gotículas contendo herbicida, com emprego de oxietileno docosanol. **Bragantia**, Campinas, v. 44, p. 159-171, 1985.

CORRÊA, H. G.; MAZIEIRO, J. V. G. Análise em laboratório na redução da evaporação de gotículas para pulverizações agrícolas. **Bragantia**, Campinas, v. 39, p.79-97, ago. 1980.

CORREA, T. M.; VELINI, E. D.. Desenvolvimento de equipamento para medição da tensão superficial estática de soluções. . In: **CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS**, 23, 2002, Gramado. Resumos do XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DA CIENCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 2002. v. 1. p. 686-686.

COSTA, E. A. D. **Efeitos de surfatantes sobre a tensão superficial de soluções de Rodeo**. Botucatu, 1997. 72 p. Dissertação (Mestrado em Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

DURIGAN, J. C.; CORREIA, N. B.. Efeitos de adjuvantes na aplicação e eficácia de herbicidas. In: VARGAS. L.; ROMAN, E. S.. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008. p. 133-171.

FOY, C. L.. Adjuvants - Current trends and technology. In: FOY, C. L.; PRITCHARD, D. W. **Pesticide formulation and adjuvant technology**. New York: CRC Press, 1996. chap. 15, p. 323-352.

GIMENES, M. JR. et al. Adjuvant effects and droplets evaporation time and wetted area on soybean plants. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS**, 5., 2011, Cuiabá. 1 CD-ROM.

GREEN, J. M.. Adjuvants outlook for pesticides. **Pesticide Outlook**, Cambridge, p. 196-199. out. 2000.

HAZEN, J. L. Adjuvants: Terminology, Classification, and Chemistry. **Weed Technology**, Champaign, v. 14, p. 773-784, Out./Dec. 2000.

HESS, F. D. Adjuvants. In: *Herbicide Action Couseer. Proceedings...* West Lafayette: Purdue University, 1997. p. 38-61.

HESS, F. D. Surfactans and additives. **Proceedings of the California Weed Science Society**, Salinas, v. 51, p. 156 – 172, 1999.

HOLTERMAN, H. J. **Kinetics and evaporation of water drops in air**. Wageningen: IMAG, 2003. 67 p.

HULL, H. M.; DAVIS, D. G.; STOLZENBERG, G. E. Action of adjuvants on plant surfaces. In: **Adjuvants for herbicides**. Champaign: WSSA, 1982. Cap. 3, p. 26-67.

IOST, C. A. R.. **Efeito de adjuvantes nas propriedades físico-químicas da água e na redução de deriva em pulverizações sobre diferentes espécies de plantas daninhas**. 2008. 63 f. Dissertação (Mestrado em Proteção de Plantas) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2008.

IOST, C. A. R.; RAETANO, C.G.. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 30, n. 4, p.670-680, jul-ago, 2010.

KISSMANN, K. G. Adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários. In: GUEDES, J. V. C.; DORNELLES, S. B. **Tecnologia e segurança na aplicação de agrotóxicos**. Santa Maria: Departamento de Defesa Fitossanitária, Sociedade de Agronomia de Santa Maria, 1998. p. 39-51.

MATTHEWS, G. A. **Pesticides Application Methods**. 2nd. ed. England: Longman Scientific & Technical, 1992. p. 405.

MATUO, T. **Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas**. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 139 p.

MCMULLAN, P. M. Utility Adjuvants. **Weed Technology**, Champaign, v. 14, p. 792-797, Out - Dez 2000.

MCWHORTER, C. G. The use of adjuvants. In: **Adjuvants for herbicides**. Champaign: WSSA, 1982. Cap. 2, p. 10-25.

MENDONÇA, C.G **Algumas características da superfície foliar de diversas plantas daninhas monocotiledôneas**. Botucatu, 2000. 89p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Área de Concentração Agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2000.

MENDONÇA, C.G. **Efeito de óleos minerais e vegetais nas propriedades físico-químicas das caldas de pulverização e suas interações com superfícies foliares**. 2003. 96 f. Tese (Doutorado em Proteção de Plantas) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

MENDONÇA, C. G. et al. Efeitos de surfatantes sobre a tensão superficial e a área de molhamento de soluções de glyphosate sobre folhas de tiririca. **Planta Daninha**, Viçosa, 17, n. 3, p. 355-365, 1999.

MILLER, P.; WESTRA, P. **How surfactants work**. Fort Collins: Colorado State University Cooperative Extension, 1998. (Crop Series Fact Sheet, 0.564).

MINGUELA, J. V.; CUNHA, J. P. A. R. **Manual de aplicação de produtos fitossanitários**. Viçosa, MG: Aprenda Fácil, 2010. 588 p.

MONTÓRIO, G.A. **Eficiência dos surfatantes de uso agrícola na redução da tensão superficial**. 2001. 72 f. Tese (Doutorado em Agricultura)-Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

OLIVEIRA, R. B. **Caracterização funcional de adjuvantes em soluções aquosas**. 2011. 122 f. Tese (Doutorado em Energia Na Agricultura)-Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

PENNER, D. Activator Adjuvant. **Weed Technology**, Champaign, 14, October-December 2000. p. 785-791.

RAMOS, H. H.; PIO, L. C. Tecnologia de Aplicação de Produtos Fitossanitários. In: ZAMBOLIM, L.; CONCEIÇÃO, M. Z.; SANTIAGO, T. **O que os engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos fitossanitários**. 3. ed. rev. Viçosa, MG Ed. UFV, 2008. cap. 5, p. 155-224.

RAMSEY, R. J. L.; STEPHENSON, G. R.; HALL, J. C. A review of the effects of humidity, humectants, and surfactant composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v. 82, p. 162-175, 2005.

RAMSEY, R. J. L.; STEPHENSON, G. R.; HALL, J. C. Effect of humectants on the uptake and efficacy of glufosinate in wild oat (*Avena fatua*) plants and isolated cuticles under dry conditions. **Weed Science**, Champaign, v. 54, p. 205-211, Mar-Apr 2006.

REED, J. P.; HALL, F. R.; RICK, S. K. Influence of temperature and relative humidity on the performance of thifensulfuron with various surfactants. In: FOY, C. L. **Adjuvants for agrichemicals**. Boca Raton: CRC Press, 1992. Cap. 24, p. 255-272.

REICHARD, D. L. et al. Spray droplet size distributions delivered by air blast orchard sprayers. **Transactions of the ASAE**, 20, n. N 2, 1977. 232-237.

SOUZA, L. C. et al. Ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes e herbicida mesotriona em superfície de vidro. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS**, 5., 2011, Cuiabá. 1 CD-ROM.

STAT SOFT Inc. **Statistica for Windows 8.0**. Tulsa: Stat Soft, Inc, 2007. 1 CD-ROM.

STICKLE, W. E. The importance of adjuvants to the agricultural chemical industry. In: FOY, C. L. **Adjuvants for agrochemicals**. Boca Raton: CRC Press, 1992. chap. 22, p. 247-250.

TU, M.; RANDALL, J. M. Adjuvants. In: TU, M.; HURD, C.; RANDALL, J. M. **Weed control methods handbook: tools & techniques for use in natural areas**. Davis: TNC, 2001. chap. 8, p. 8.1 - 8.25.

TUBELIS, A. et al. Umidade do ar. In: _____ **Meteorologia descritiva: fundamentos e aplicações brasileiras**. São Paulo: Nobel, 1980. cap. 5, p. 94-127.

VALKENBURG, J. W. V. Terminology, classification, and chemistry. In: **Adjuvants for herbicides**. Champaign: WSSA, 1982. p. 1-10.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. Conceitos e aplicações dos adjuvantes. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. 10 p. Disponível em: < http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do56.htm>. Acesso em: 25 nov. 2011.

VESALA, T.; KUKKONEN, J. A Model for binary droplet evaporation and condensation, and its application for ammonia droplets in humid air. **Atmospheric Environment**, Oxford, 26A, n. 9, p. 1573-1581, 1992

XU, L. et al. Adjuvant effects on evaporation time and wetted area of droplets on waxy leaves. **Transactions of the ASABE**, 53 (1), p. 13-20, 2010.

XU, L. et al. Droplet evaporation and spread on waxy and hairy leaves associated with type and concentration of adjuvants. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 7, n. 67, p.842-851, 2011.

XU, L. et al. Evaporation rate and development of wetted area of water droplets with and without surfactant at different locations on waxy leaf surfaces. **Biosystems Engineering**, London, p. 58-67, 2009.

YU, Y.; ZHU, H.; OZKAN, H. E. Evaporation of pesticide droplets on surface under various relative humidity conditions. **Journal of ASTM International**, West Conshohocken, Jan 2009a. 1-8.

YU, Y. et al. Evaporation and coverage area of pesticide droplets on hairy and waxy leaves. **Biosystems Engineering**, London, v. 104, n. 3, p. 324-334, 2009b.

YU, Y. et al. Evaporation and deposition coverage area of droplets containing insecticides and spray additives on hydrophilic, hydrophobic, and crabapple leaf surfaces. **Transactions of the ASABE**, 52 (1), 2009c. 39-49.

ZABKIEWICZ, J. A. Adjuvants and herbicidal efficacy - present status and future prospects. **Weed Research**, Oxford, v. 40, p. 139-149, 2000.

ZHU, H. et al. Influence of spray additives on droplet evaporation and residual patterns on wax and wax-free surfaces. **ASABE Paper No. 083752**, St. Joseph, June 2008.