

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**VISCOSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E TAMANHO DE GOTAS
EM CALDAS COM FORMULAÇÕES DE INSETICIDAS E
FUNGICIDAS**

FERNANDO KASSIS CARVALHO

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP - Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutor
em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP
Junho - 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**VISCOSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E TAMANHO DE GOTAS
EM CALDAS COM FORMULAÇÕES DE INSETICIDAS E
FUNGICIDAS**

FERNANDO KASSIS CARVALHO

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Rocha Antuniassi

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

BOTUCATU - SP
Junho – 2016

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

C331v Carvalho, Fernando Kassis, 1987-
Viscosidade, tensão superficial e tamanho de gotas em caldas com formulações de inseticidas e fungicidas / Fernando Kassis Carvalho. - Botucatu : [s.n.], 2016
viii, 55 f. : fots. color., ils., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2016

Orientador: Ulisses Rocha Antuniassi

Inclui bibliografia

1. Produtos químicos agrícolas - Adjuvantes. 2. Defensivos vegetais - Tecnologia de aplicação. 3. Pulverização e polvilhação na agricultura. I. Antuniassi, Ulisses Rocha. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agronômicas. III. Título.

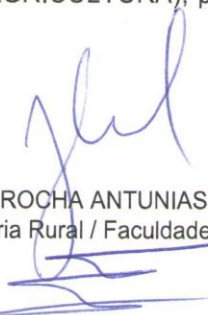
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "VISCOSIDADE, TENSÃO SUPERFICIAL E TAMANHO DE GOTAS EM CALDAS COM FORMULAÇÕES DE INSETICIDAS E FUNGICIDAS"

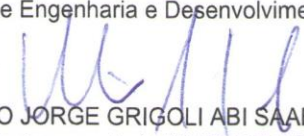
AUTOR: FERNANDO KASSIS CARVALHO

ORIENTADOR: ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

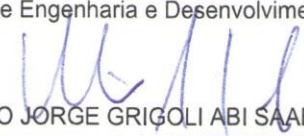
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em AGRONOMIA (ENERGIA NA AGRICULTURA), pela Comissão Examinadora:



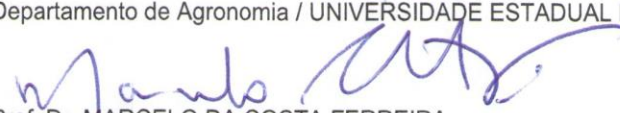
Prof. Dr. ULISSES ROCHA ANTUNIASSI
Depto de Engenharia Rural / Faculdade de Ciências Agrônomicas - UNESP



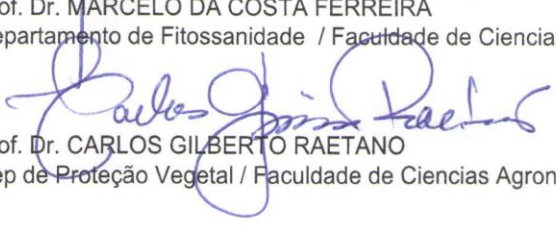
Prof. Dr. MARCO ANTONIO GANDOLFO
Departamento de Engenharia e Desenvolvimento Rural / UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTEPARANÁ



Prof. Dr. OTAVIO JORGE GRIGOLI ABI SAAB
Departamento de Agronomia / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA



Prof. Dr. MARCELO DA COSTA FERREIRA
Departamento de Fitossanidade / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal



Prof. Dr. CARLOS GILBERTO RAETANO
Dep de Proteção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrômicas de Botucatu

Botucatu, 29 de junho de 2016.

Dedico

Ao meu pai Clóvis Furigo Carvalho;
E à minha mãe Sonia El Kassis Carvalho.

Serei sempre grato a Deus pela família e
amigos que me concedeu e pela saúde que
nos proporciona.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde que tem me concedido e pelas pessoas que tem colocado em minha vida.

Aos meus pais, pelo exemplo de honestidade, trabalho, caráter e humildade.

Ao professor Dr. Ulisses Rocha Antuniassi pela amizade, ensinamentos, oportunidades e pelos exemplos de caráter e inteligência.

Ao professor Dr. Marco Antônio Gandolfo, pela orientação durante a graduação, por ter me ajudado a iniciar a pós-graduação na FCA, e pela amizade.

Aos professores Drs. Carlos Gilberto Raetano, Otávio Jorge Grigoli Abi-Saab e Marcelo da Costa Ferreira pela amizade, ensinamentos e contribuições para esta pesquisa.

Aos professores Drs. Paulo Roberto Arbex, Caio Antônio Carbonari e Kléber Pereira Lanças por toda ajuda e amizade desde que ingressei nesta Universidade.

Ao meu coorientador durante o período de intercâmbio na Universidade de Nebraska-Lincoln, Dr. Greg R. Kruger, além da esposa, Melissa Kruger, e filho, Grayson Kruger. Ao seus pais, Tom e Diane, pelas lições de vida e amizade.

Aos amigos de Botucatu, Alisson Mota, Rodolfo Chechetto, Anne Arruda, Caio Moreira, Ulisses Gandolfo, Henrique Soares, Thalyson Medeiros, Mateus Queiroz, Dante e Alexandre Basso, Marcella Guerreiro, Raquel Berna, Tito Rondon, Gabriela Toniolo, Andreia Padovani e Gisele Pinheiro pela ajuda, experiências e bons momentos que passamos juntos. Às professoras Lúcia Raquel e Cássia.

Aos amigos Guilherme Fonseca, Felipe Moura Leite, Lucas Marques, Miksawell Martinez. Aos amigos de faculdade, João Arruda, Raul Feijó, dentre tantos outros.

Aos amigos de república, Renato Guedes, Luiz Pannuti, Lucas Viegas, Vinícius Bello, Felipe Cordova, Gabriel Baroni, Fábio Gregory, Evandro Pereira, Emerson Sousa, Alexandre Coutinho, Fabricio Masieiro. Aos amigos Magnun Antonio, Saulo Fernando, Tiago Correia, Vinicius Paludo, e todos com os quais passei bons momentos durante o doutorado.

Aos amigos e pesquisadores da Universidade de Nebraska-Lincoln, Spencer e Alissa, Andjela, Ryan e Lauren, Anna, Tommy e Liberty, Jeff, Jesaelen, André, Bruno, Mica, Fred e demais, que de alguma forma foram importantes na minha vida.

A todos os funcionários e colaboradores da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA), Campus de Botucatu pelo auxílio durante todos esses anos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos durante o período no Brasil e à CAPES pela concessão da bolsa durante o intercâmbio em Nebraska.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMO	1
SUMMARY	2
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Funções dos produtos fitossanitários	5
2.2 Desenvolvimento de formulações de produtos fitossanitários	6
2.3 Espectro de gotas e deriva de produtos fitossanitários	7
2.4 Tipos de formulações.....	12
2.4.1 Concentrado emulsionável (EC).....	12
2.4.2 Suspensão concentrada (SC)	16
2.4.3 Granulado dispersível (WG).....	19
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	22
3.1 Local	22
3.2 Tratamentos	22
3.3 Análise do espectro de gotas	29
3.4 Análise da tensão superficial	31
3.5 Análise da viscosidade.....	31
3.6 Análise estatística	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
6 CONCLUSÕES	44
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1. Produto comercial, dose do produto comercial (g ou mL ha ⁻¹) e ingrediente ativo para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de inseticidas.	24
Tabela 2. Produto comercial, dose do produto comercial (g ou mL ha ⁻¹) e ingrediente ativo para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de fungicidas.	25
Tabela 3. Produto comercial, grupo químico e modo de ação para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de inseticidas.	26
Tabela 4. Produto comercial, grupo químico e modo de ação para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de fungicidas.	27
Tabela 5. Produto comercial e fabricantes dos inseticidas.	28
Tabela 6. Produto comercial, fabricantes dos fungicidas e adjuvantes.	29
Tabela 7. Resultados da Análise de Variância. Graus de liberdade (GL), quadrado médio do resíduo (QM), Estatística (F) e valor (p) referentes aos parâmetros avaliados ^c	34
Tabela 8. Resultados obtidos para cada parâmetro avaliado para as caldas de pulverização compostas por fungicidas e inseticidas das formulações EC, SC e WG, sem a presença de adjuvantes. ^c	36
Tabela 9. Média dos valores de TS, viscosidade, AR, DV01, DMV, DV09, esfericidade, %<100 µm para as formulações SC e WG de fungicidas com e sem os adjuvantes recomendados pelos fabricantes nas caldas de pulverização. ^c	41

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1. Diferentes comprimentos de filme líquido produzido após a saída da calda através do orifício de saída de uma ponta de pulverização do tipo jato plano, XR 11008, na pressão de 100 kPa. As caldas de pulverização foram compostas por (a) uma solução verdadeira, composta por água e surfactante a 0,5%, (b) apenas água e (c) uma emulsão, composta por água e óleo vegetal a 0,5% (Adaptado de MILLER; BUTLER ELLIS, 2000).....	8
Figura 2. Formulação do tipo concentrado emulsionável (a) e calda de pulverização composta pela emulsão da formulação em água (b).....	14
Figura 3. Formulação do tipo suspensão concentrada (a) e calda de pulverização composta pela suspensão da formulação em água (b).	16
Figura 4. Formulação do tipo granulado dispersível (a) e calda de pulverização composta pela suspensão da formulação em água (b).	19

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a interferência de três tipos de formulações de inseticidas e fungicidas na tensão superficial, viscosidade e espectro de gotas de caldas de pulverização. O experimento foi conduzido na forma de um fatorial 2 x 3, duas classes de produtos fitossanitários e três tipos de formulações, em um delineamento experimental inteiramente casualizado. Quando recomendados em bula, adjuvantes foram adicionados às caldas de pulverização, sendo analisados separadamente daqueles tratamentos sem adjuvantes. Cada tipo de formulação foi representado por cinco produtos comerciais. As formulações utilizadas foram concentrado emulsionável (EC), suspensão concentrada (SC) e granulado dispersível (WG). As concentrações das caldas foram simuladas para uma taxa de aplicação de 50 L ha⁻¹ e as pulverizações foram realizadas utilizando-se a ponta XR 8003VS, na pressão de 200 kPa. A formulação WG resultou nos maiores valores de tensão superficial (TS) e percentual do volume aplicado composto por gotas menores do que 100 µm (%<100 µm), e os menores valores de diâmetro mediano volumétrico (DMV). O acréscimo de adjuvantes à base de óleo mineral e vegetal aumentou o DMV e reduziu a amplitude relativa do espectro de gotas (AR), TS e o %<100 µm comparado aos mesmos tratamentos sem adjuvantes. A formação de emulsões, decorrentes do uso dos adjuvantes ou de formulações EC, foi mais eficaz em reduzir o %<100 µm, AR e a TS e em aumentar o DMV do que aquelas que formaram dispersões, representadas pelas formulações WG e SC de inseticidas e fungicidas. A formulação dos produtos comerciais deve ser considerada como fator para o planejamento da segurança ambiental e qualidade das aplicações, uma vez que existe um padrão de interferência das formulações de inseticidas e fungicidas avaliadas na AR, DMV, DV01, esfericidade e %<100 µm.

VISCOSITY, SURFACE TENSION AND DROPLETS SIZE ON SPRAY SOLUTIONS WITH FORMULATIONS OF INSECTICIDES AND FUNGICIDES. Botucatu, 2016. 53p.

Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: FERNANDO KASSIS CARVALHO

Adviser: ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

SUMMARY

The objective of this study was to evaluate the interference of tree types of formulations of insecticides and fungicides on surface tension, viscosity, and droplet size spectra of spray solutions. It was conducted in a 2 x 3 factorial design, two classes of pesticides and tree types of formulations, in a completely randomized experiment. When it was prescribed on the label, adjuvants were mixed on the spray solution, but these treatments were analyzed apart from those without adjuvants. Each type of formulation was represented by five commercial products. The selected formulations types were emulsifiable concentrate (EC), suspension concentrate (SC) and water dispersible granules (WG). The concentrations of the spray solutions were calculated supposing a spray rate of 50 L ha⁻¹ and the applications were done using a XR 8003VS nozzle, at operating pressure of 200 kPa. The WG formulation resulted on the highest surface tension (ST) and percentage of droplets smaller than 100 µm (%<100 µm), and the lowest volume median diameter (VMD). The use of mineral and vegetal oils increased the VMD and decreased the relative Span, ST and %<100 µm, compared with the respective treatments without adjuvants. The formation of emulsions, resulted from using the adjuvants or EC formulations, on the spray solutions were more efficient on decreasing the %<100 µm, RS, and ST, and on increasing VMD than those formulations that resulted on the formation of dispersions, represented by WG and SC formulations of insecticides and fungicides. Formulations of commercial pesticides may be considered an aspect for planning the protection of the environment and the quality of spray applications, once it exists a pattern of interference of the studied formulations of insecticides and fungicides on relative Span, VMD, DV01, sphericity and %<100 µm.

Keywords: Adjuvants; Application Technology; emulsifiable concentrate (EC), suspension concentrate (SC); water dispersible granules (WG).

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população e da expectativa de vida observados em muitos países reflete em uma demanda crescente por alimentos, fibras e energia. Em contrapartida, a produção e a qualidade dos alimentos podem ser prejudicadas por fatores como a presença de insetos, doenças e plantas daninhas nas lavouras.

Nesse sentido, produtos fitossanitários representam uma ferramenta de auxílio para que as plantas cultivadas possam desenvolver seus respectivos potenciais produtivos. Tais produtos são substâncias compostas por um ou mais ingredientes ativos, capazes de fazer o controle dos alvos biológicos, e adjuvantes, utilizados para melhorar qualidade e a eficiência das aplicações.

O preparo dos ingredientes ativos em produtos comerciais recebe o nome de formulação. As formulações dos produtos fitossanitários podem ser sólidas ou líquidas, conter diferentes adjuvantes, como solventes orgânicos e surfactantes, e quando adicionadas às caldas de pulverização podem formar soluções, emulsões ou dispersões.

Os tipos de formulações interferem nas características químicas e físicas das caldas, como tensão superficial e viscosidade, no espectro das gotas pulverizadas, e consequentemente no potencial de perdas por deriva. Estas perdas representam uma das maiores preocupações durante o processo de aplicação de produtos fitossanitários, tanto em função da qualidade do tratamento fitossanitário, quanto aos riscos de contaminação ambiental e preservação da saúde humana.

No entanto, a literatura especializada não apresenta evidências conclusivas de que haja um padrão de interferência das formulações dos produtos comerciais de inseticidas e fungicidas na tensão superficial, viscosidade e espectro de gotas. Isto resulta

em um campo de trabalho importante no sentido da otimização da qualidade e redução dos riscos de deriva nas aplicações.

Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o efeito das formulações dos tipos EC (concentrados emulsionáveis), SC (suspensões concentradas) e WG (granulados dispersíveis) de inseticidas e fungicidas, com e sem os adjuvantes recomendados pelos fabricantes, representadas por cinco produtos comerciais de cada tipo de formulação, na tensão superficial, viscosidade e espectro das gotas pulverizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Funções dos produtos fitossanitários

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU, 2015), há uma expectativa de aumento da população mundial em cerca de 80 milhões de pessoas ao ano até 2040. A expectativa de vida, bem como o produto interno bruto de muitos países também tem aumentado, o que reflete em uma crescente demanda por alimentos (NYGAARD, 1994).

Produtos fitossanitários são substâncias biologicamente ativas em quantidades pequenas, e comumente utilizados no setor agrícola para combater agentes nocivos que acometem as plantas cultivadas. Desta forma, tais produtos auxiliam no aumento da produção agrícola, já que permitem que as plantas desenvolvam seu potencial produtivo, além de melhorar a qualidade nutricional dos alimentos, ajudando a suprir a demanda da população (OERKE; DEHNE, 2004).

Os produtos fitossanitários não devem ser compreendidos como única alternativa para o controle de plantas daninhas, doenças ou insetos com potencial de danos às culturas. Eles devem ser parte complementar do processo conhecido como manejo integrado de plantas, doenças ou insetos, o qual tem por base o uso de técnicas para aumentar o número de inimigos naturais, o desenvolvimento de culturas resistentes aos insetos, doenças e herbicidas, o controle cultural de plantas daninhas, uso criterioso de produtos fitossanitários, entre outros (OERKE; DEHNE, 2004).

Portanto, para que não afetem de forma negativa a segurança ambiental e a saúde humana, os produtos fitossanitários precisam ser utilizados de forma responsável, atendendo parâmetros técnicos e premissas pré-estabelecidas para a correta

aplicação, sendo parte complementar do manejo integrado (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011; HILZ; VERMEER, 2013).

2.2 Desenvolvimento de formulações de produtos fitossanitários

Antes de serem comercializados, os produtos fitossanitários precisam ser formulados de tal maneira que quantidades pequenas dos ingredientes ativos possam ser uniformemente distribuídas nas áreas a serem aplicadas (PONTZEN; VERMEER, 2012; MATTHEWS et al., 2014). É comum haver aplicações em culturas anuais com doses de ingrediente ativo variando entre 7 e 30 g ha⁻¹.

O preparo do ingrediente ativo para a comercialização recebe o nome de formulação (MATTHEWS et al., 2014). Bhattacharyya et al. (2009) explicaram que as formulações de produtos fitossanitários consistem em um ou mais ingredientes ativos em mistura com produtos denominados inertes. Os autores denominaram inertes substâncias como agentes molhantes, emulsificantes, argilas, silicatos, entre outros, os quais não possuem efeito biológico.

De forma similar, Herzfeld; Sargent (2011) explicaram que uma formulação deve conter o ingrediente ativo, capaz de fazer o controle do alvo biológico, um veículo ou solvente, como a água, e adjuvantes, como emulsificantes, estabilizantes, corantes, agentes molhantes, dentre outros que melhoram a qualidade da formulação, a atividade do produto fitossanitário, e auxiliam no preparo e aplicação das caldas.

Mota (2011) explica que segundo a legislação brasileira, Artigo 1º do Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, adjuvante é o “produto utilizado em mistura com produtos formulados para melhorar a sua aplicação” e aditivo como “substância ou produto adicionado aos produtos fitossanitários, componentes e afins, para melhorar sua ação, função, durabilidade, estabilidade e detecção, ou para facilitar o processo de produção”.

Hazen (2000) e Araújo; Raetano (2011) no entanto, definiram adjuvantes como qualquer substância adicionada a uma formulação ou à calda de pulverização, que melhora a eficiência do produto fitossanitário, mas que não possui efeito biológico próprio. Essa classificação é mais utilizada na literatura especializada do que aquela utilizada na legislação brasileira.

Knowles (2008) e Matthews et al. (2014) explicaram que os principais objetivos de uma formulação são proporcionar qualidade de aplicação e segurança ao usuário e ao meio ambiente, ser estável quando armazenada, e proporcionar ao ingrediente ativo a máxima eficiência. As formulações precisam ser feitas considerando a possibilidade de os produtos ficarem armazenados por longos períodos, pelo menos dois anos, sem perderem a eficiência e características originais (PONTZEN; VERMEER, 2012).

Os tipos de formulações são determinados por ações regulatórias, que em muitos países têm obrigado a criação de formulações mais seguras, com menos solventes, aditivos e surfactantes tóxicos, bem como pela natureza do ingrediente ativo, disponibilidade de agentes molhantes e dispersantes que viabilizem a criação dos produtos comerciais, a existência de novos processos de formulação, e ainda com base nos custos de produção, facilidade de aplicação e preferência do consumidor final (KNOWLES, 2008; MATTHEWS et al. 2014).

2.3 Espectro de gotas e deriva de produtos fitossanitários

Os tipos de formulações interferem nas características químicas e físicas da calda e do espectro das gotas. As partículas não homogêneas, como os glóbulos em emulsão ou as partículas em dispersão, alteram o tamanho das gotas por interferirem no comprimento do filme líquido que é formado logo após a saída da calda pelas pontas de pulverização (MILLER; BUTLER ELLIS, 2000). Os autores explicam que o filme líquido se prolonga até o momento de sua ruptura em gotas, como pode ser observado na Figura 1. Como as emulsões ou as partículas sólidas reduzem o comprimento do filme líquido, as gotas formadas costumam ser maiores (Figura 1c) do que aplicações com soluções verdadeiras. Isto acontece porque conforme o filme líquido se prolonga, a espessura do mesmo diminui, e conseqüentemente menores serão as gotas geradas após sua fragmentação (Figura 1a) (MILLER; BUTLER ELLIS, 2000; HILZ; VERMEER, 2013).

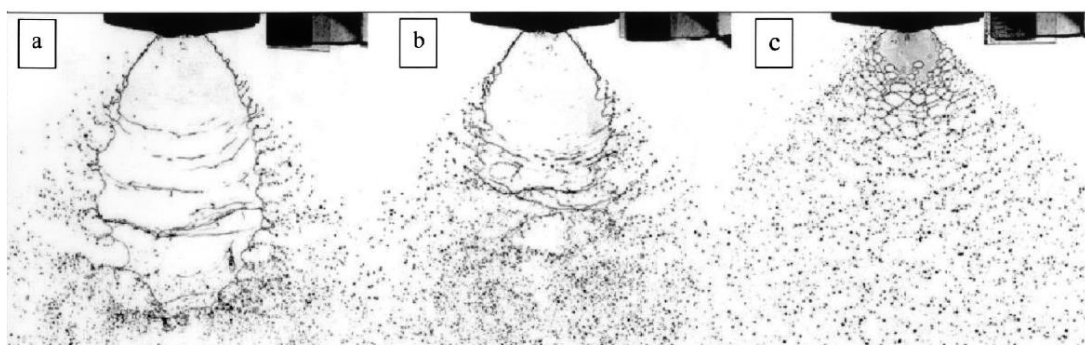


Figura 1. Diferentes comprimentos de filme líquido produzido após a saída da calda através do orifício de saída de uma ponta de pulverização do tipo jato plano, XR 11008, na pressão de 100 kPa. As caldas de pulverização foram compostas por (a) uma solução verdadeira, composta por água e surfactante a 0,5%, (b) apenas água e (c) uma emulsão, composta por água e óleo vegetal a 0,5% (Adaptado de MILLER; BUTLER ELLIS, 2000).

Os parâmetros mais utilizados para caracterizar o espectro de gotas das aplicações de produtos fitossanitários são o DV01 (μm , onde 10% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor do DV01), DMV (μm , diâmetro mediano volumétrico, onde 50% do volume aplicado é composto por gotas com diâmetro menor que o valor do DMV), DV09 (μm , 90% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor de DV09), $\%<100 \mu\text{m}$ (percentual do volume total aplicado em gotas com diâmetro menor do que $100 \mu\text{m}$) e a AR (amplitude relativa, é a diferença entre os valores de DV09 e DV01 dividido pelo DMV) (MUGELE; EVANS, 1951; TATE; JANSEN, 1966; GOERING; SMITH, 1978; HEWITT, 2007; FERGUSON; HEWITT, 2014; AL HEIDARY et al., 2014).

A amplitude relativa é um parâmetro adimensional que indica a uniformidade no tamanho de gotas de uma aplicação, sendo que quanto mais próximo de zero mais uniforme o tamanho das gotas aplicadas (HEWITT, 2007).

O $\%<100 \mu\text{m}$ e o DVM apresentam correlação com o potencial de deriva. Quanto menor o DMV, ou maior o $\%<100 \mu\text{m}$, maior será o potencial de deriva das aplicações (COURSHEE, 1959; MILLER, 1998; MOREIRA JÚNIOR; ANTUNIASSI, 2010; ANTUNIASSI et al., 2011; MOTA, 2015; OLIVEIRA et al., 2015). As perdas por deriva representam uma das maiores preocupações durante o processo de aplicação dos produtos fitossanitários (NEWSOM, 1967; DE SCHAMPHELEIRE et al., 2008; HILZ; VERMEER, 2013).

Christofoletti (1999) definiu deriva como a parte de uma aplicação que não atinge o alvo. Segundo definição adotada pela Agência de Proteção Ambiental

Americana (U.S.EPA, 2015), deriva é o movimento de partículas sólidas ou gotas contendo produtos fitossanitários durante ou logo após as aplicações para locais diferentes da área aplicada. Ainda segundo essa agência, evaporação é diferente de deriva. Após a evaporação das gotas pulverizadas, o produto fitossanitário pode ser transportado pelo ar, sendo que este processo recebe o nome de volatilização (U.S.EPA, 2016). Miller (2003) informa que a maioria dos produtos fitossanitários são caracterizados como tendo baixa pressão de vapor, limitando a evaporação do ingrediente ativo.

Para Himel (1974), Combella (1982) e De Schampheleire et al. (2007) as perdas também podem ocorrer dentro da área aplicada, como por escorrimento das gotas. De acordo com essas premissas, a deriva é classificada em endoderiva e exoderiva (HIMEL, 1974; COMBELLACK, 1982). Os autores explicaram que quando as gotas permanecem dentro da área aplicada, mas não são retidas ou utilizadas pelo alvo da aplicação, ocorre a endoderiva. Quando as gotas não permanecem na área aplicada, indo para áreas adjacentes ou distantes do local da aplicação, há a exoderiva.

Al Heidary et al. (2014) também explicaram que a deriva corresponde ao processo de mudança na trajetória das gotas pulverizadas, induzida pela força de arrasto exercida pelo vento. A expressão da força de arrasto é dada pela Equação 1:

$$Fa = \frac{1}{2} * Ft * D * Ag * (Vd - Va)^2 \quad (1)$$

Onde:

Fa = Força de arrasto (N)

Ft = Fator de arrasto

D = Densidade do líquido (kg m^{-3})

Ag = Área das gotas (m^2)

Vd = Velocidade das gotas (m s^{-1})

Va = Velocidade do ar (m s^{-1})

O fator de arrasto, Ft , depende do formato das gotas, sendo que nos trabalhos de pesquisa estas comumente são consideradas esféricas, e do número de Reynolds. Quanto mais esférica for uma gota, maior será o fator de arrasto para um dado número de Reynolds. A área das gotas, Ag , é a área de interação frontal das gotas ($\pi D^2 4^{-1}$) em m^2 , Vd e Va representam as velocidades das gotas e do ar, respectivamente, em m s^{-1} , e

D é a densidade do líquido, em kg m^{-3} . No entanto, este é um processo dinâmico, onde o diâmetro das gotas pode mudar com a evaporação; a velocidade do ar e das gotas não é constante durante a trajetória entre as pontas de pulverização e o alvo; e a densidade pode variar entre as caldas de pulverização (HINKLE, 1991). Uma gota esférica equivale a esfericidade igual a um. O número de Reynolds é variável, e indica se o fluxo de ar tem escoamento laminar ($\text{Re} < 2100$) ou turbulento ($\text{Re} > 4000$) (FOX; MCDONALD, 1998). A força de arrasto, portanto, é diretamente proporcional ao diâmetro quadrado das gotas, sendo este fator o mais estudado no nível laboratorial dentre aqueles citados, no que se refere ao espectro de gotas e deriva.

A esfericidade das gotas não é um parâmetro comumente abordado em pesquisas relacionados à área de tecnologia de aplicação de produtos fitossanitários, sendo que a maior parte dos equipamentos utilizados para avaliar o espectro de gotas de pulverização utiliza a técnica da difração de raios laser, e não geram esta informação (MILLER; BUTLER ELLIS, 2000; HOFFMANN et al., 2007; FRITZ, et al., 2012).

Al Heidary et al. (2014) explicaram que a deriva é um fenômeno complexo por ser resultante da combinação de vários fatores. Estes fatores, segundo os autores, podem ser separados em três grupos: (a) característica das gotas pulverizadas, como tamanho e velocidade das gotas e características físicas e químicas da calda; (b) condições operacionais, como altura da barra, pressão de trabalho e velocidade; (c) condições meteorológicas, como temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do vento.

Para Maybank et al. (1978), a ocorrência de deriva e volatilização dependem primariamente das características do espectro de gotas da pulverização, e da pressão de vapor dos produtos fitossanitários. Segundo os autores, as condições meteorológicas também exercem grande influência nessas perdas.

Neste mesmo sentido, Gil; Sinfort (2005) afirmam que as condições meteorológicas, compostas pela temperatura, umidade e velocidade do vento, representam um dos principais fatores determinantes para a ocorrência de deriva. Os autores argumentam que o aumento da temperatura e velocidade do vento, bem como a redução da umidade relativa do ar, aumentam o potencial de deriva das aplicações. Gotas menores são levadas com maior facilidade pelo vento e evaporam mais rápido do que gotas maiores (ANTUNIASSI, 2005; ANTUNIASSI, 2009; FRITZ et al., 2010; GIMENES et al., 2013; CHECHETTO, 2013; GANDOLFO et al., 2014).

Ozkan (1998) explicou que aplicações sob condições meteorológicas inadequadas reduzem a eficiência das aplicações e aumentam o potencial de deriva. O autor considerou condições ideais para aplicação umidade relativa do ar acima de 55%, temperatura do ambiente menor que 30° C e velocidade média do vento entre 3 e 10 km h⁻¹.

Além disso, segundo Thistle (2000), não se deve realizar aplicações sob condição de estabilidade atmosférica, geralmente indicada pela ausência de vento. Isto pode acarretar em ocorrência de correntes convectivas ou de inversões térmicas, situações que favorecem a ocorrência de deriva durante as aplicações.

Dentre o que foi citado, as características químicas e físicas da calda apresentam a maior complexidade de compreensão e de previsão quanto aos efeitos no potencial de perdas das aplicações (BUTLER ELLIS; TUCK, 1999; MOTA, 2011; CHECHETTO et al., 2013). Alterando a composição da calda pode haver interferência no espectro de gotas, tensão superficial e viscosidade, fatores que alteram o potencial de deriva (MILLER; BUTLER ELLIS, 2000; OLIVEIRA et al., 2015).

Existem diversos estudos na literatura avaliando a interferência dos tipos de formulações no potencial de deriva, mas para um mesmo ingrediente ativo, uma única classe de produtos fitossanitários, ou ainda utilizando apenas um produto comercial para representar cada classe ou tipo de formulação. Sanderson et al. (1997), Stainier et al. (2006), Hilz; Vermeer (2012), por exemplo, compararam uma formulação EC com uma WG de um mesmo inseticida.

Também tem sido avaliada a interferência de formulações sem o ingrediente ativo no potencial de deriva das aplicações (DOWNER et al., 1998). Formulações chamadas de “branco”, ou o uso de adjuvantes, são empregados na tentativa de imitar as características dos produtos comerciais. Isto acontece por que em alguns laboratórios as pesquisas utilizando formulações com a presença do ingrediente ativo não podem ser conduzidas, ou para evitar o uso de equipamentos de proteção individual durante os testes (HOFFMANN et al., 2007; NUYTENS et al., 2009; FRITZ et al. 2010).

Não existem, no entanto, estudos conclusivos na literatura que indiquem se há um padrão de interferência de determinados tipos de formulações comerciais no espectro das gotas geradas nas aplicações de diferentes classes de produtos fitossanitários, como fungicidas e inseticidas.

2.4 Tipos de formulações

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) utiliza uma terminologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 1297/2004) para a classificação dos tipos de formulações (MAPA, 2014). As formulações são separadas em cinco classes, dentre as quais, as formulações para diluição em água, como EC (concentrado emulsionável), SC (suspensão concentrada) e WG (granulado dispersível), são as em maior número, 26, seguidas por formulações especiais, 24, formulações para aplicação direta, 16, formulações para tratamento de sementes, 8, e formulações para diluição em solventes orgânicos, 3.

Também existe uma organização internacional, denominada CropLife International, responsável pela classificação das formulações de produtos fitossanitários. Esta organização, utilizada como referência em muitas publicações científicas (KNOWLES, 2008; PONTZEN; VERMEER, 2012; MATTHEWS et al., 2014), apresenta mais de 80 tipos de formulações (CROPLIFE, 2008).

De acordo com Matthews et al. (2014) os concentrados emulsionáveis foram, tradicionalmente, preferidos pelos agricultores, mas por questões de segurança ambiental tem havido uma tendência para o desenvolvimento de formulações de base aquosa, que utilizam menos solventes orgânicos, a base de petróleo. Nesse sentido, suspensões concentradas e granulados dispersíveis têm sido preferidos por proporcionar mais segurança ambiental e humana.

Pontzen; Vermeer (2012) utilizando informações da AgroWin, empresa que realiza pesquisas de mercado para as indústrias de produtos fitossanitários, explicaram que em 2010 a formulação EC representava 34% do mercado global de inseticidas, mesmo com queda de 17% entre os anos de 2000 e 2010. Neste mesmo período as formulações SC e WG tiveram aumento de 100 e 300% no uso, representando 18 e 8% daquele mercado, respectivamente, em 2010. Já para o mercado de fungicidas, em 2010 a formulação EC ocupava 19%, SC 28% e WG 12%. Esses percentuais representam um aumento de 45%, 50%, e 71% na participação do mercado, respectivamente, entre o período de 2000 e 2010. Neste mesmo período houve redução em mais de 40% no uso da formulação WP (pó molhável), tanto para inseticidas quanto para fungicidas.

2.4.1 Concentrado emulsionável (EC)

Este tipo de formulação representa o maior volume de formulação de produtos fitossanitários utilizado no mundo. É feita com base em ingredientes lipofílicos, solúveis em hidrocarbonetos apolares, tal como solventes C₉-C₁₀, nafta e querosene sem odor (KNOWLES, 2008).

De forma similar, Minguela; Cunha (2010) e Fishel (2013) explicaram que este tipo de formulação geralmente contém um ingrediente ativo incorporado a um ou mais solventes à base de petróleo e um emulsificante que permite a mistura daqueles com a água, para formar a emulsão. A formulação EC é importante no mercado de inseticidas, pois é utilizada na formulação de muitos piretróides, organofosforados e carbamatos (PONTZEN; VERMEER, 2012).

Formulações EC necessitam da presença de um surfactante emulsificante. Esta substância, parte hidrofóbica e parte hidrofílica, permite a mistura do produto fitossanitário com água, para formar a calda de pulverização. Os glóbulos de emulsão resultantes do preparo da calda de pulverização, geralmente, possuem tamanho entre 0,1 e 5 µm (KNOWLES, 2008; MINGUELA; CUNHA, 2010; FISHEL, 2013).

De forma similar, Knowles (1998) definiu um emulsificante como uma substância que estabiliza a suspensão de glóbulos de um líquido em outra fase líquida. Sem esse agente emulsificante os dois líquidos se separariam em fases distintas. Portanto, este é um componente essencial em formulações que possuem ingrediente ativo líquido oleoso e solventes, os quais precisam ser emulsificados com a água no tanque de pulverização.

A calda resultante é caracterizada como uma emulsão estável daqueles pequenos glóbulos. Estes glóbulos suspensos são chamados de fase dispersa, e o líquido no qual eles estão suspensos de fase contínua. A Figura 2 ilustra uma formulação EC e a calda de pulverização, composta pela emulsão da formulação em água.

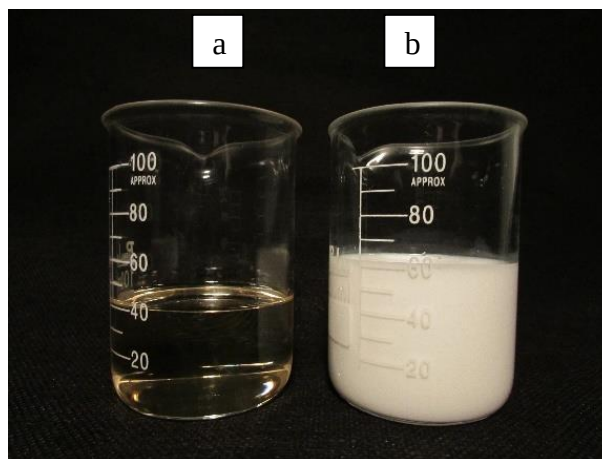


Figura 2. Formulação do tipo concentrado emulsionável (a) e calda de pulverização composta pela emulsão da formulação em água (b).

Os emulsificantes utilizados nesta formulação são compostos por surfactantes aniônicos e não-iônicos, sendo que o segundo grupo é mais utilizado. O surfactante não-iônico mais usado é o nonil-fenol, com doze ou mais mols de óxidos de etileno. Este surfactante, no entanto, tem sido colocado sob suspeita de alterar as funções endócrinas da população e animais, e metabólitos desta substância já foram detectados em rios e reservatórios de água. Como alternativa, emulsificantes à base de óxido de etileno ou álcool etoxilado têm sido utilizados na concentração de 5 a 10% da formulação (KNOWLES, 2008; MATTHEWS et al., 2014). Oliveira (2011) descreve de forma detalhada as características de surfactantes aniônicos e não-iônicos.

Uma característica importante dos surfactantes utilizados no preparo de formulações EC, diz respeito ao balanço hidrofilico-lipofílico (BHL). Este indica a solubilidade do surfactante com a água, sendo que quanto maior o valor, maior a solubilidade. Para os surfactantes utilizados nas formulações EC, o valor varia entre 1 e 18, proporcionando uma boa emulsão de óleo em água (KNOWLES, 2008; FORSTER; KIMBERLEY, 2015). Forster; Kimberley (2015) observaram que o aumento no HBL de surfactantes de 8 para 14 aumentou a absorção de um traçador ($r=0,99$) utilizado em pesquisas para simular aplicações de produtos fitossanitários, bem como do 2,4-D ($r=0,82$), mas reduziu a absorção de um fungicida epoxiconazol ($r=0,41$).

Dentre os fatores que justificam a preferência deste tipo de formulação pelos agricultores, destacam-se a facilidade de preparo da calda e o incremento na eficiência do controle do alvo biológico, devido à presença de solventes à base oleosa na formulação, que aumenta a absorção do ingrediente ativo (MATTHEWS et al., 2014).

Segundo Knowles (1998) formulações EC também são relativamente simples de serem formuladas pela indústria.

Knowles (2008) explicou que formulações EC são geralmente compostas por 20 a 70% de ingrediente ativo, 5 a 10% de emulsificantes e uma fração composta por solventes. Matthews et al. (2014) afirmaram que a concentração do ingrediente ativo deste tipo de formulação geralmente é de 25% $m\ v^{-1}$.

Pode haver, em alguns casos, a quebra da estabilidade da emulsão resultando na formação de camadas distintas na formulação ou na calda de pulverização, sendo uma camada composta pelas substâncias hidrofílicas e outra por substâncias hidrofóbicas. A consequência disto é uma aplicação não uniforme na área tratada. O melhor entendimento do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) de emulsificantes tem melhorado a qualidade dessas formulações, e evitado este tipo de problema (CASTRO et al., 2014; MATTHEWS et al., 2014).

A agitação da calda de pulverização também ajuda a prevenir o problema de separação da calda em fases distintas. A estabilidade também pode ser afetada pelo pH, dureza da água, altas temperaturas ($>50^{\circ}\text{C}$) ou o congelamento da calda de pulverização (MATTHEWS et al., 2014).

Após a formação e deposição das gotas no alvo biológico, a evaporação é a principal forma de quebra das emulsões. Isto faz com que o ingrediente ativo fique na forma de um filme líquido, que será absorvido pela superfície do alvo (FREI, SCHMID, 1996; MATTHEWS et al., 2014).

Leming et al. (2011) explicaram que boa parte dos fungicidas triazóis utilizados para controlar a ferrugem Asiática da soja (*Phakopsora pachyrhizi*) são formulados como EC. Estes produtos, no entanto, apresentam facilidade de cristalização quando diluídos em água, e requerem o uso de solventes especiais para prevenir este problema. Os autores propuseram o uso de um solvente a base de glicol-éster, que é menos tóxico ao meio ambiente e evita a cristalização da calda de pulverização, em substituição aos solventes tradicionalmente utilizados, como nonil-fenol, ciclohexanona, isoforona e N-metilpirrolidona.

Olenik; Thielking (2012) explicaram que o processo de cristalização acontece pela nucleação das moléculas, as quais se juntam e formam interações intermoleculares, possuindo um formato cristalino. A cristalização depende do grau de saturação, da concentração de cristais em suspensão, das interações hidrodinâmicas dos

cristais com a solução. Os autores ainda explicaram que para um mesmo ingrediente ativo pode haver mais de um formato de cristal que os compõe, ou polimorfismo, e isso altera características como eficiência no controle biológico ou estabilidade do ingrediente ativo na calda de pulverização.

2.4.2 Suspensão concentrada (SC)

Formulações SC são compostas por ingredientes ativos sólidos suspensos em um líquido hidrofílico. Segundo Knowles (2008) as formulações SC são fáceis de manusear e também apresentam fácil aplicação, são mais seguras ao operador e ao meio ambiente por serem livres ou possuírem pequenas quantidades de pós, o custo de produção normalmente é baixo comparada a outras formulações e permitem o uso de adjuvantes solúveis em água para aumentar a eficiência do ingrediente ativo. A Figura 3 ilustra uma típica formulação SC.

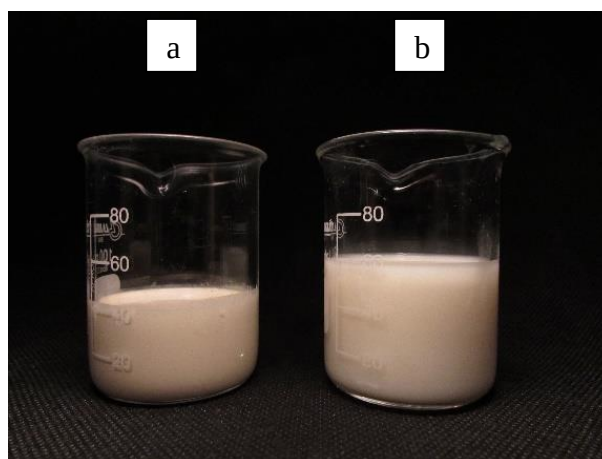


Figura 3. Formulação do tipo suspensão concentrada (a) e calda de pulverização composta pela suspensão da formulação em água (b).

Matthews et al. (2014) afirmaram que muitos agricultores preferem usar formulações líquidas em detrimento às formulações sólidas, pelo fato de formulações líquidas serem mais fáceis de mensurar.

Assim como para as formulações EC, é importante que as formulações SC apresentem boa estabilidade do ingrediente ativo no produto comercial, bem como na calda de pulverização. O incremento de técnicas de moagem (DOMBROWSKI; SCHIERITZ, 1950) e o incremento na qualidade dos agentes dispersantes (TADROS, 1989) têm melhorado a estabilidade das suspensões.

Agentes dispersantes são substâncias que são adsorvidas na superfície das partículas com o intuito de preservar o estado de dispersão e prevenir que estas se agreguem. Surfactantes usados como agentes dispersantes têm a capacidade de se adsorverem fortemente na superfície dos ingredientes ativos (KNOWLES, 1998). Pontzen; Vermeer (2012) explicaram que mesmo havendo deposição dos sólidos, após a agitação das embalagens uma suspensão deve ser novamente formada, sem danos à qualidade do produto.

A mistura de mais de um ingrediente ativo na mesma embalagem é mais fácil de formular na forma SC do que EC. Além disso, alguns ingredientes ativos insolúveis em solventes orgânicos podem ser mais fáceis de formular como SC (TADROS, 1989; KNOWLES, 2008; ANJALI et al., 2010).

Knowles (2008) e Pontzen; Vermeer (2012) explicaram o processo de fabricação de formulações SC. Segundo os autores, as suspensões concentradas são produzidas dispersando partículas sólidas do ingrediente ativo em uma solução aquosa composta por agentes molhantes e dispersantes. Esta suspensão é então moída até que as partículas atinjam um tamanho que normalmente varia entre 1 e 10 μm . Agentes molhantes e dispersantes são utilizados para garantir que não sejam criados agregados, aglomerados ou cristais durante o processo de preparo da formulação, estocagem do produto e preparo da calda de pulverização. Dentre os adjuvantes utilizados destacam-se lignosulfonatos de sódio, álcoois alifáticos etoxilatos, óxido de etileno e surfactantes poliméricos.

Pontzen; Vermeer (2012) explicaram que para formulações SC, bem como WG, é importante considerar o uso de adjuvantes para aumentar a retenção do produto fitossanitário nas folhas. Dentre os adjuvantes comumente usados destacam-se os polímeros, como o polietileno glicol e derivados de celulose, que são compostos por moléculas longas.

Além disso, pesquisas têm sido conduzidas com o intuito de utilizar nanotecnologia, que é o uso de substâncias menores que as convencionais, geralmente menores do que 100 nm (PAUL; ROBESON, 2008), para aumentar a eficiência ou solubilidade de ingredientes ativos. O uso da nanotecnologia também tem possibilitado o uso de menores concentrações de ingrediente ativo na formulação, sem alterar a qualidade do controle biológico (ANJALI et al., 2010; CASTRO et al., 2014).

Zhang et al. (2011) explicaram que dispersantes poliméricos são utilizados para aderir e cobrir a superfície do ingrediente ativo em formulações SC e WG, evitando a aglomeração de partículas suspensas na formulação ou na calda de pulverização,

bem como diminuir o efeito “rainfastness”, que é a lavagem do ingrediente pela chuva, e a cristalização do ingrediente ativo.

Knowles (2008) explicou que formulações classificadas como suspensões concentradas apresentam, tipicamente, entre 20 e 50% de ingrediente ativo, 2 a 5% de agentes molhantes e dispersantes, 5 a 10% de anticongelante à base de propileno glicol, de 0,2 a 2% de agentes para evitar a sedimentação e um percentual de água para completar o volume da embalagem, quando necessário.

Knowles (2008), Paul; Robeson (2008) e Zhang et al. (2011) também explicaram que os mesmos agentes que evitam a sedimentação dos sólidos aumentam a viscosidade da calda, e por isso também são chamados de espessantes. Estes funcionam criando uma rede tridimensional para evitar a separação das fases durante longo período de estocagem. Segundo os autores, eles não alteram tanto outras características da formulação, e geralmente são compostos por uma argila expansível em mistura com polímeros solúveis, tais como polissacarídeos, como a goma xantana. Como esta pode ser degradada por microrganismos, produtos conservantes podem ser adicionados à formulação para evitar a degradação. Os anti-congelantes presentes na formulação tem por função evitar a agregação das partículas, e consequentemente a degradação da qualidade do produto fitossanitário, quando submetidos à baixas temperaturas.

Outros exemplos de polímeros, além da goma xantana, são as poliácridamidas e o óxido de polietileno (ZHU et al., 1997). Segundo os autores esses polímeros também têm a capacidade de alterar parâmetros do espectro de gotas, como DMV %<100 µm.

Com o intuito de melhorar a eficiência de formulações SC, Pontzen; Vermeer (2012) explicaram que o uso de adjuvantes de base oleosa também têm sido objeto de estudos. Estes produtos podem ser adicionados na formulação ou podem ser acrescentados à calda de pulverização na forma de mistura em tanque. Os autores explicaram que os adjuvantes são utilizados com formulações SC especialmente quando o ingrediente ativo é de ação sistêmica, como ocorre para muitos fungicidas.

O uso de adjuvantes de base oleosa em formulações SC resulta na formação de formulações chamadas de suspo-emulsão (SE). Quando o veículo de base aquosa das formulações SC é substituído por produtos de base oleosa, são criadas formulações chamadas de dispersão em óleo ou suspensão concentrada em óleo (OD). Na superfície das folhas, após a evaporação da água, o ingrediente ativo entrará em contato com

a fase oleosa, aumentando a eficiência da aplicação (PONTZEN; VERMEER, 2012; MATTHEWS et al., 2014).

Araújo; Raetano (2011); Pontzen; Vermeer (2012) e Al Heidary et al. (2014) explicaram que normalmente formulações SC e WG resultam em depósito do ingrediente ativo em forma cristalina, formulações EC em depósito líquido, formulações SE e OD em depósitos cobertos com uma fina camada de adjuvantes a base oleosa. As formulações EC, SE e OD, portanto, resultam em um contato mais íntimo e prolongado com o alvo). Além dos óleos, há vários agentes que aumentam a penetração, como álcool etoxilado e organossilicones.

2.4.3 Granulado dispersível (WG)

Os granulados dispersíveis são compostos pela junção de partículas menores, como aquelas que compõem os pós molháveis (WP), sendo mais seguros, pois são livres ou possuem baixo percentual de partículas finas, as quais apresentam risco de inalação durante o manuseio das embalagens, dosagem e preparo das caldas de pulverização. Esta formulação também é utilizada em casos onde o ingrediente ativo é insolúvel em água ou em solvente orgânico (KNOWLES, 1998).

A formulação WG também é bem aceita pelos agricultores e a característica de dissolução em água é similar àquela observada para formulações líquidas, como suspensões concentradas (KNOWLES, 2008). A Figura 4 ilustra uma formulação WG e a dispersão formada pela mistura da formulação em água.

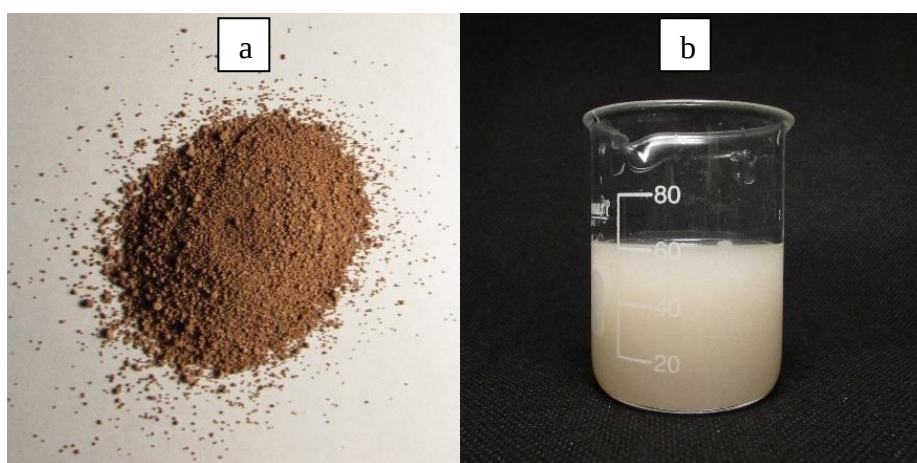


Figura 4. Formulação do tipo granulado dispersível (a) e calda de pulverização composta pela suspensão da formulação em água (b).

De acordo com Bernardes (2006) e Pontzen; Vermeer (2012) há vários métodos de granulação, como granulação por prensagem, pelo uso de rolos compactadores, pela pulverização de líquidos em sólidos e por extrusão. Pontzen; Vermeer (2012) também explicaram que dentre os tipos de formulações existentes, as formulações WG apresentam um dos custos mais altos de produção. Desta forma, produtos com alta concentração de ingrediente ativo e alto volume de vendas têm sido escolhidos para a formulação como WG.

Knowles (2008) complementa dizendo que dentre as opções para a produção dos granulados dispersíveis, a granulação por extrusão é considerada a mais segura. Este método reduz a quantidade de pó na planta de produção, bem como resulta em produtos comerciais com baixos níveis de poeira. Matthews et al. (2014) explicaram que após diluição em água, grande parte das partículas sólidas resultantes da desintegração dos grânulos terão tamanhos próximos à 5 µm.

Formulações WG geralmente contêm entre 50 e 90% de ingrediente ativo, 1 a 5% de agente molhante, 5 a 20% de agente dispersante e 0 a 15% de agente utilizado para desintegrar possíveis aglomerados ou os próprios grânulos. Este tipo de formulação tem sido cada vez mais comum em países desenvolvidos por ser mais segura às pessoas e ao meio ambiente, e por apresentar facilidade de manuseio, dosagem e descarte das embalagens (KNOWLES, 2008).

As funções dos adjuvantes, neste caso, são semelhantes àquelas observadas para formulações SC, ou seja, permitir que as partículas sólidas sejam dispersas e estáveis na calda de pulverização, sem a presença de aglomerados (MATTHEWS et al., 2014). Segundo os autores, é importante que as partículas após diluição em água sejam pequenas, pois quanto menor forem as partículas melhor é a retenção e a resistência à remoção pela chuva.

Matthews et al. (2014) também explicaram que este tipo de formulação usualmente contém ao menos 50% de ingrediente ativo. Ainda, segundo os autores, a concentração máxima do ingrediente ativo é determinada pela necessidade de substâncias inertes. Essas substâncias inertes podem evitar que o as partículas do ingrediente ativo se fundam durante o processo de formulação, ou que o ingrediente ativo se agregue durante o período de estocagem. Um exemplo é o uso de sílicas sintéticas (HiSil), importantes para manter as características físicas e químicas desejadas.

As formulações WG também podem conter uma fração com partículas finas em suas embalagens. Com o intuito de diminuir a exposição das pessoas à inalação dessas partículas durante o preparo de calda, alguns produtos são vendidos em embalagens biodegradáveis. Essas embalagens melhoram a precisão durante o preparo da calda, bem como aumentam a segurança para o agricultor (KNOWLES, 1998; KNOWLES, 2008; MATTHEWS et al., 2014).

Normalmente, formulações WG não são compatíveis com outras formulações. Em alguns casos, formulações WG têm sido desenvolvidas especialmente para serem misturadas com formulações EC. Quando formulações EC e WG não são compatíveis, é comum a ocorrência de floculação e sedimentação das partículas (MATTHEWS et al., 2014).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local

A pesquisa foi realizada na Fazenda Experimental Lageado da Faculdade de Ciências Agrônômicas – UNESP, em Botucatu – SP, no Laboratório de Máquinas para Pulverização do Núcleo de Ensaio de Máquinas e Pneus Agrícolas (NEMPA).

3.2 Tratamentos

A pesquisa foi desenvolvida em um arranjo fatorial 2 x 3 (duas classes de produtos fitossanitários e três tipos de formulações), com fatores hierárquicos, em um delineamento experimental inteiramente casualizado. Isso significa que os fatores não estão todos no mesmo nível, ou seja, um fator da análise está dentro de outro fator. Neste caso, o primeiro nível de fatores foi representado pela classe de produtos fitossanitários (inseticidas ou fungicidas) e o segundo nível de fatores foi composto por tipos de formulações (EC, WG e SC).

Foi avaliado o efeito das formulações EC, WG e SC de inseticidas e fungicidas na tensão superficial, viscosidade e espectro das caldas de pulverização. Para isto, foram selecionados cinco produtos comerciais para cada tipo de formulação de cada classe de produto fitossanitário.

As doses dos produtos fitossanitários foram determinadas em função da recomendação proposta em bula. Priorizou-se pelas maiores doses recomendadas para a

cultura da soja (*Glycine max*), visando o controle da ferrugem Asiática da soja (*Phakopsora pachyrhizi*), no caso dos fungicidas, e lagarta-da-soja (*Anticarsia gemmatilis*), para inseticidas. Quando o produto não era recomendado para tal cultura selecionou-se outras pragas e doenças das culturas do feijão (*Phaseolus vulgaris*) ou batata (*Solanum tuberosum*), respectivamente.

A concentração das caldas foi estipulada simulando uma taxa de aplicação de 50 L ha⁻¹. Uma vez que a concentração da calda interfere nas características do espectro de gotas, optou-se por esta taxa de aplicação com o intuito de representar uma concentração alta dos produtos fitossanitários nas caldas de pulverização, o que favorece a interferência das formulações no espectro de gotas, tensão superficial e viscosidade (OLIVEIRA, 2011; CAMPOS et al., 2012). Segundo Chechetto et al. (2014), ao menos 23% das aplicações de fungicidas e inseticidas realizadas no Brasil por pulverizadores terrestres eram feitas utilizando taxas de aplicação menores do que 100 L ha⁻¹.

As condições meteorológicas foram registradas durante as análises e estavam dentro dos parâmetros recomendados para as aplicações (OZKAN, 1998). A temperatura média registrada durante as análises foi de 20,49° C ($\pm 0,74^\circ$ C) e a umidade relativa do ar 73,51% ($\pm 3,47\%$).

Quando havia recomendação em bula da aplicação do produto fitossanitário em mistura com adjuvantes, como aconteceu para os fungicidas SC e para um fungicida WG, duas caldas foram avaliadas, uma contendo apenas o produto fitossanitário e outra contendo o produto fitossanitário mais o adjuvante recomendado. Isto foi realizado com o intuito de observar o efeito dos adjuvantes nos parâmetros avaliados.

Desta forma, as análises dos resultados foram feitas de duas maneiras. Primeiro, os resultados foram analisados utilizando as médias dos tratamentos contendo apenas os produtos comerciais, sem adjuvantes. Assim foi possível avaliar apenas o efeito das formulações nos parâmetros em estudo. Posteriormente, as comparações foram feitas entre os resultados obtidos para as caldas com e sem a adição de adjuvantes.

A definição dos produtos fitossanitários utilizados foi feita com base em pesquisa prévia, para encontrar cinco produtos de cada formulação de inseticidas e fungicidas, seguida da solicitação de doações para os fabricantes. Para algumas formulações, as doações não foram suficientes para completar a quantidade de produtos comerciais por classe (inseticidas ou fungicidas) e tipo de formulação (EC, SC e WG),

havendo a necessidade de compra, conforme a disponibilidade nas lojas agropecuárias da região de Botucatu-SP.

Os nomes comerciais, as doses dos produtos comerciais e os ingredientes ativos para inseticidas e fungicidas estão descritos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Produto comercial, dose do produto comercial (g ou mL ha⁻¹) e ingrediente ativo para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de inseticidas.

Produto comercial	Dose (mL ou g p.c. ha ⁻¹)	Ingrediente ativo
Inseticidas		
EC		
Lorsban® 480 BR	1000	Clorpirifós
Decis® 25 EC	300	Deltametrina
Curyon® 550 EC	150	Profenofós + Lufenuron
Vertimec® 18 EC	600	Abamectina
Talstar® 100 EC	160	Bifentrina
SC		
Engeo™ Pleno 141 + 106 SC	200	Tiametoxam + Lambda-Cialotrina
Belt® 480 SC	70	Flubendiamida
Intrepid® 240 SC	150	Metoxifenoazida
Connect® 100 + 125 SC	1000	Imidacloprido + Beta-Ciflutrina
Nomolt® 150 SC	50	Teflubenzurom
WG		
Fipronil 800 WG	40	Fipronil
Actara® 250 WG	200	Tiametoxam
Evidence® 700 WG	250	Imidacloprido
Larvin® 800 WG	70	Tiodicarbe
Imidagold 700 WG	250	Imidacloprido

Tabela 2. Produto comercial, dose do produto comercial (g ou mL ha⁻¹) e ingrediente ativo para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de fungicidas.

Produto comercial	Dose (mL ou g p.c. ha ⁻¹)	Ingrediente ativo
Inseticidas		
EC		
Folicur [®] 200 EC	500	Tebuconazol
Orius [®] 250 EC	400	Tebuconazol
Comet [®] 250 EC	300	Piraclostrobina
Score [®] 200 EC	200	Difenoconazol
Tilt [®] 250 EC	400	Difenoconazol
SC		
Approach [®] Prima 200 + 80 SC	300	Difenoconazol + difenoconazol
Aproch Prima [®] + Nimbus [®]	300 + 750	N.A. ^d
Fox [®] 150 + 175 SC	400	Trifloxistrobina + protioconazol
Fox [®] + Aureo ^a SC	400 + 125	N.A.
Priori Xtra [®] 200 + 80 SC	300	Azoxistrobina + ciproconazol
Priori Xtra [®] + Nimbus ^{®b}	300 + 250	N.A.
Nativo [®] 100 + 200 SC	500	Trifloxistrobina + tebuconazol
Nativo [®] + Aureo [®]	500 + 125	N.A.
Orkestra [®] 167 + 333 SC	350	Fluxapirroxade + piraclostrobina
Orkestra [®] + Assist ^{®c}	350 + 500	N.A.
WG		
Amistar 500 WG	120	Azoxistrobina
Elatus [™] 300 + 150 WG	300	Azoxistrobina + benzovindiflupir
Elatus [™] + Nimbus [®]	300 + 600	N.A.
Manzate [®] 750 WG	3000	Mancozebe
Unizeb [®] Gold 750 WG	3200	Mancozebe
Polyran [®] DF 700 WG	3000	Metiram

^a Aureo: adjuvante, EC, óleo vegetal modificado, 720 EC.

^b Nimbus: adjuvante, EC, óleo mineral, 428 EC.

^c Assist: adjuvante, EC, óleo mineral, 756 EC.

^d N.A.: Não há ingrediente ativo na formulação do adjuvante.

Os produtos comerciais, grupos químicos e modos de ação dos inseticidas e fungicidas estão descritos nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Produto comercial, grupo químico e modo de ação para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de inseticidas.

Produto comercial	Grupo químico	Modo de ação
EC		
Lorsban® 480 BR	Organofosforado	Contato e ingestão
Decis® 25 EC	Piretróide	Contato e ingestão
Curyon® 550 EC	Organofosforado + benzoiluréia	Contato e ingestão
Vertimec® 18 EC	Avermectina	Contato e ingestão
Talstar® 100 EC	Piretróide	Contato e ingestão
SC		
Engeo™ Pleno	Neonicotinóide + piretróide	Sistêmico
Belt®	Diamida do ácido ftálico	Contato e ingestão
Intrepid® 240 SC	Hidrazida	Cotanto
Connect®	Neonicotinóide + piretróide	Sistêmico
Nomolt® 150	Benzoiluréias	Contato e ingestão
WG		
Fipronil 800 WG	Pirazol	Contato e ingestão
Actara® 250 WG	Neonicotinóide	Sistêmico
Evidence® 700 WG	Neonicotinoide	Sistêmico
Larvin® WG	Metilcarbamato de oxima	Contato e ingestão
Imidagold 700 WG	Neonicotinóide	Sistêmico

Tabela 4. Produto comercial, grupo químico e modo de ação para as formulações EC, concentrado emulsionável, SC, suspensão concentrada e WG, granulado dispersível, de fungicidas.

Produto comercial	Grupo químico	Modo de ação
EC		
Folicur [®] 200 EC	Triazóis	Sistêmico
Orius [®] 250 EC	Triazóis	Sistêmico
Comet [®]	Estrobilurinas.	Sistêmico
Score [®] 200	Triazóis	Sistêmico
Tilt [®]	Triazóis	Sistêmico
SC		
Approach [®] Prima	Picoxistrobina + ciproconazole	Sistêmico
Approch Prima [®] + Nimbus [®]	Hidrocarbonetos alifáticos	N.A. ^a
Fox [®]	Estrobilurina e triazolinthione	Mesosistêmico e sistêmico
Fox [®] + Aureo ^a	Ésteres de ácidos graxos	N.A.
Priori Xtra [®]	Estrobilurina + triazol	Sistêmico
Priori Xtra [®] + Nimbus ^{®b}	Hidrocarbonetos alifáticos	N.A.
Nativo [®]	Estrobilurina e triazol.	Mesosistêmico e sistêmico
Nativo [®] + Aureo [®]	Ésteres de ácidos graxos	N.A.
Orkestra [®]	Piraclostrobina + fluxapiroxade	Contato e sistêmico
Orkestra [®] + Assist ^{®c}	Hidrocarbonetos alifáticos	N.A.
WG		
Amistar WG	Estrobilurinas	Sistêmico
Elatus TM	Estrobilurinas + pirazol	Sistêmico e de contato
Elatus TM + Nimbus [®]	Hidrocarbonetos alifáticos	N.A.
Manzate [®] WG	Alquilenobis (ditiocarbamatos)	Contato
Unizeb [®] Gold	Alquilenobis (ditiocarbamato)	Contato
Polyran [®] DF	Alquilenobis (ditiocarbamato)	Contato

^a N.A. Não se aplica a classificação para modo de ação de adjuvantes.

Nas Tabelas 5 e 6 estão descritos os fabricantes dos produtos fitossanitários e os percentuais de ingrediente ativo presentes nas formulações comerciais.

Tabela 5. Produto comercial e fabricantes dos inseticidas.

Produto Comercial	Fabricante
Inseticidas	
EC	
Lorsban 480 BR	Dow AgroScience
Decis 25 EC	Bayer CropScience S.A.
Curyon 550 EC	Syngenta S.A.
Vertimec 18 EC	Syngenta S.A.
Talstar 100 EC	FMC
SC	
Engeo Pleno	Syngenta S.A.
Belt	Bayer CropScience S.A.
Intrepid 240 SC	Dow AgroScience
Connect	Bayer CropScience S.A.
Nomolt 150	BASF S.A.
WG	
Fipronil 800 WG	NORTOX S.A.
Actara 250 WG	Syngenta S.A.
Evidence 700 WG	Bayer CropScience S.A.
Larvin WG	Bayer CropScience S.A.
Imidagold 700 WG	United Phosphorus do Brasil LTDA.

Tabela 6. Produto comercial, fabricantes dos fungicidas e adjuvantes.

Produto Comercial	Fabricante	
Fungicidas		
EC		
Folicur 200 EC	Bayer CropScience S.A.	21,3
Orius 250 EC	ADAMA Brasil S.A.	25
Comet	BASF S.A.	25
Score 200	Syngenta S.A.	25
Tilt	Syngenta S.A.	25
SC		
Aproach Prima	DuPont do Brasil S.A.	20 + 8
Aproch Prima + Nimbus	Syngenta S.A.	42,8
Fox	Bayer CropScience S.A.	15 + 17,5
Fox + Aureo	Bayer CropScience S.A.	72
Priori Xtra	Syngenta S.A.	20 + 8
Priori Xtra + Nimbus	Syngenta S.A.	42,8
Nativo	Bayer CropScience S.A.	10 + 20
Nativo + Aureo	Bayer CropScience S.A.	72
Orkestra SC	BASF S.A.	16,7 + 33,3
Orkestra + Assist	BASF S.A.	75,6
WG		
Amistar WG	Syngenta S.A.	50
Elatus	Syngenta S.A.	30 + 15
Elatus + Nimbus	Syngenta S.A.	42,8
Manzate WG	United Phosphorus do Brasil LTDA.	75
Unizeb Gold	United Phosphorus do Brasil LTDA.	75
Polyran DF	BASF S.A.	70

^a Informações referentes aos adjuvantes utilizados em mistura em tanque nas caldas de pulverização.

3.3 Análise do espectro de gotas

As aplicações foram realizadas utilizando-se uma ponta de pulverização de jato plano XR 8003VS (TeeJet, Spraying Systems, CO, US), e pressão de trabalho de 200 kPa (2 bar). Esta ponta e pressão foram selecionadas com base em estudos preliminares desenvolvidos por Moreira Júnior; Antuniassi (2010), nos quais os autores observaram que esta combinação possibilitava uma boa diferenciação do potencial de deriva em túnel de vento em função das formulações adicionadas às caldas de pulverização.

A calda para pulverização era colocada em um reservatório cilíndrico (tanque), de aço inoxidável, com capacidade para 10 L, sendo que a pressurização do líquido foi feita utilizando CO₂ comprimido, armazenado em outro cilindro. Foram formulados 8 L de calda para as leituras das três repetições de cada tratamento.

O espectro de gotas foi caracterizado utilizando-se um analisador de partículas por imagens, modelo VisiSize Portable P15 (Oxford Lasers, Imaging Division, Oxford, U.K.) (Figura 5). Para este método, a caracterização é realizada em tempo real pelo software Visisize Particle Sizing, desenvolvido pelo próprio fabricante do equipamento. O sistema analisa o espectro de gotas usando uma técnica chamada de Particle/Droplet Image Analysis (PDIA) ou Análise de Imagens de Partículas/Gotas. Esta metodologia é semelhante à descrita por Guler et al. (2007), e detalhada por Kashdan et al. (2003), quanto às suas aplicações.

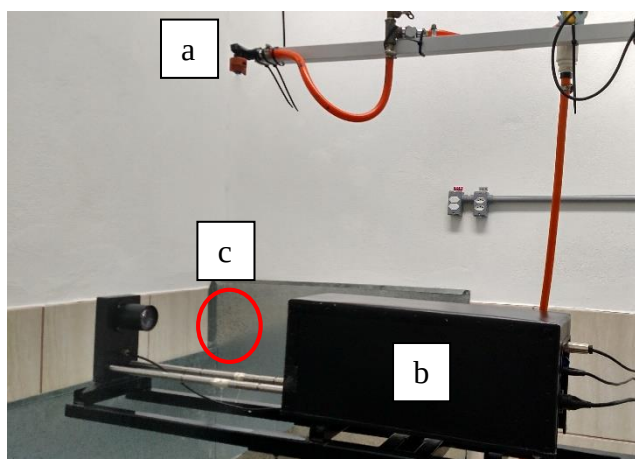


Figura 1. Bico de pulverização (a) e analisador de partículas por imagens VisiSize Portable P15 (Oxford Lasers, Imaging Division, Oxford, U.K.) (b) e região de captura das imagens para análise das características do espectro de gotas (c).

Durante as avaliações, a opção de lentes número 3 da câmera foi selecionada na ampliação 1. Com estas configurações, o equipamento é capaz de mensurar gotas de 21 μm até 5650 μm . As gotas foram amostradas 50 cm abaixo da ponta de pulverização e ao menos 10000 gotas foram analisadas para cada uma das três repetições de cada tratamento. As avaliações eram feitas em apenas um local do jato de pulverização, no centro, sendo que o campo amostral do equipamento nas configurações citadas possui área de 18616 x 10471 μm , largura e altura, respectivamente, e profundidade de 3490 μm . Neste método, uma luz de LED ilumina a região de interesse do espectro de gotas e uma câmera

digital (modelo AM-201), dotada de lentes de 165 mm, e que faz parte do sistema, realiza a captura das imagens das sombras das gotas. As áreas das imagens das gotas que ficaram na região de foco da câmera foram analisadas pelo software VisiSize. O software também é capaz de distinguir e eliminar as imagens das gotas que eventualmente poderiam estar sobrepostas, ou em contato (coalescentes).

Dentre os parâmetros avaliados pelo equipamento, foram selecionados para caracterizar o espectro de gotas o DV01, DMV, DV09, %<100 µm, esfericidade das gotas e AR.

3.4 Análise da tensão superficial

As análises de tensão superficial (TS) foram realizadas pelo método gravimétrico, descrito por Costa (1997), Corrêa; Velini (2002) e Oliveira et al. (2015). Nos cálculos da estimativa da tensão superficial foi tomado como referência o peso de gotas de água, a qual tem o valor de tensão superficial conhecido. O peso de gotas de água foi então relacionado com o peso das gotas da calda de pulverização em estudo. O valor de tensão superficial da calda foi calculado com base nesta relação. Cada repetição foi constituída pela determinação do peso de dez gotas de cada calda, sendo feitas cinco repetições por tratamento.

A Equação 2 foi utilizada para determinar a tensão superficial das caldas.

$$TS_c = \frac{m_c \cdot TS_{\text{água}}}{m_{\text{água}}} \quad (2)$$

Onde:

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

m_c = massa média de dez gotas da calda (g);

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

$m_{\text{água}}$ = massa média de dez gotas de água (g).

3.5 Análise da viscosidade

A determinação da viscosidade das caldas foi avaliada utilizando um viscosímetro rotacional, marca Brookfield, modelo LVDV-II+ (Figura 6), utilizando metodologia similar à descrita por Fritz et al. (2010) e Oliveira et al. (2015). Este equipamento avalia a viscosidade com base no torque necessário para rotacionar um cilindro (spindle) que ficava submerso em 15 mL da calda de pulverização analisada. Existem diversos diâmetros de cilindro para cada situação, que é selecionado de acordo com as características de cada líquido. Para a presente pesquisa, foi utilizado um cilindro com diâmetro de 100 mm (referência S-28), conforme recomendação do fabricante, por se tratarem de líquidos Newtonianos, com viscosidade constante, e com valores próximos ao da água. A rotação utilizada foi de 60 rpm.

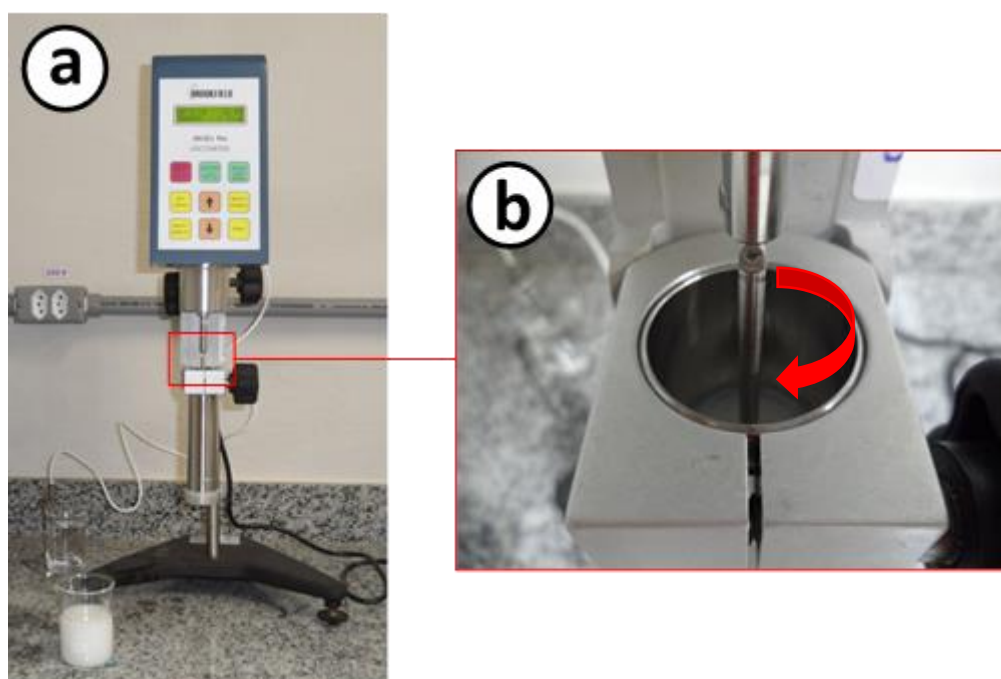


Figura 6. Viscosímetro rotacional Brookfield, modelo LVDV-II+ utilizado nas análises dos tratamentos (a); detalhe do spindle submerso na calda de pulverização e o sentido de rotação, indicado pela seta vermelha (b).

3.6 Análise estatística

Foi realizada a Análise de Variância dos dados e, quando constatado a existência de diferenças significativas entre os tratamentos, foi avaliada a magnitude das diferenças utilizando-se o teste Tukey com $\alpha=0,05$. Utilizou-se o programa estatístico SAS (SAS, Cary, NC, USA) para a realização das análises.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a análise de variância, houve diferenças estatísticas entre os tipos de formulações para todos os parâmetros avaliados ($p < 0,05$) (Tabela 7). No entanto, com referência às classes de produtos fitossanitários houve diferença somente para a tensão superficial (TS). Quanto às interações, obtidas entre as classes dos produtos fitossanitários e os tipos de formulações, houve diferenças estatísticas significativas para a tensão superficial (TS), viscosidade e DV09.

Tabela 7. Resultados da Análise de Variância. Graus de liberdade (GL), quadrado médio do resíduo (QM), Estatística (F) e valor (p) referentes aos parâmetros avaliados^c.

Fonte de variação	GL	QM	F	p ^b
TS ^a (mN m ⁻¹)				
Classe	1	8424,4	200,2	<0,0001*
Formulação	2	10401,7	296,57	<0,0001*
Interação	2	1300,6	37,08	<0,0001*
Viscosidade (mPa s)				
Classe	1	0,0198	1,9	0,17
Formulação	2	0,3006	28,8	<0,0001*
Interação	2	0,1475	14,1	<0,0001*
AR ^a				
Classe	1	0,0174	0,75	0,39
Formulação	2	5,0034	216,66	<0,0001*
Interação	2	0,0634	2,75	0,07
DV01 ^a (µm)				
Classe	1	15,8	0,17	0,68
Formulação	2	18486,2	196,22	<0,0001*
Interação	2	57,1	0,61	0,55
DMV ^a (µm)				
Classe	1	242,9	0,34	0,56
Formulação	2	110756,7	152,9	<0,0001*
Interação	2	358,1	0,49	0,61
DV09 ^a (µm)				
Classe	1	1755,9	2,36	0,12
Formulação	2	33529,7	45,15	<0,0001*
Interação	2	5662,3	7,62	0,0007*
Esfericidade				
Classe	1	0,00056	3,52	0,06
Formulação	2	0,00111	6,9	0,001*
Interação	2	0,00009	0,6	0,55
%<100 ^a µm (%)				
Classe	1	14,6	1,04	0,3
Formulação	2	2200,1	156,62	<0,0001*
Interação	2	18,4	1,31	0,27

^a TS: tensão superficial; AR: amplitude relativa; DV01: 10% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor do DV01; DMV: diâmetro mediano volumétrico; DV09: 90% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor de DV09; %<100 µm: percentual do volume total aplicado em gotas com diâmetro menor do que 100 µm.

^b O valor p<0,05 indica que houve diferenças estatísticas entre os tratamentos.

^c O espectro de gotas foi caracterizado utilizando-se um analisador de partículas por imagens, modelo VisiSize Portable P15 (Oxford Lasers, Imaging Division, Oxford, U.K.)

A Tabela 8 ilustra as médias dos resultados para os parâmetros avaliados e obtidos para as formulações EC, SC e WG de inseticidas e fungicidas, sem a presença de adjuvantes. Houve diferenças significativas entre os três tipos de formulações de inseticidas e fungicidas para todos os parâmetros avaliados.

Na comparação entre as classes de produtos fitossanitários, não houve diferenças estatísticas para os resultados de AR, DMV, DV01, esfericidade e %<100 µm entre elas. Isso mostra que o tipo de formulação foi o fator determinante para os resultados obtidos para estes parâmetros.

A formulação EC resultou em menor variação no tamanho das gotas aplicadas do que as outras duas formulações, com AR próximo a 1,2. Em média, as formulações SC e WG apresentaram valores de AR 34% e 47%, respectivamente, superior ao observado para aquela formulação.

Com relação ao %<100 µm, os valores mais baixos foram obtidos para a formulação EC. As formulações SC e WG resultaram em %<100 µm em média 120% e 250%, respectivamente, superior ao obtido para a formulação EC.

Mota (2015) avaliou o espectro de gotas de caldas compostas por formulações SL (concentrado solúvel) e WG de herbicidas, aplicadas por uma ponta XR 11003VS com pressão de operação de 200 kPa. O autor observou que o acréscimo do herbicida de formulação WG reduziu a AR da calda composta pela mistura de dois herbicidas com formulação SL, de 1,55 para 1,45. O %<100 µm também foi menor para caldas com a presença do herbicida de formulação WG. . O menor %<100 µm observado para a formulação WG pode ter ocorrido, por exemplo, em função da concentração de surfactantes nas caldas ou pela presença de partículas não homogêneas, já que formulações SL formam soluções verdadeiras (MILLER; BUTLER ELLIS, 2000).

Tabela 8. Resultados obtidos para cada parâmetro avaliado para as caldas de pulverização compostas por fungicidas e inseticidas das formulações EC, SC e WG, sem a presença de adjuvantes.^c

Classe	Parâmetros avaliados ^a		
	EC ^b	SC	WG
TS (mN m ⁻¹)			
Inseticida	39,23cA*	61,53bA	63,43aA
Fungicida	35,73cA	44,42bB	51,29aB
Viscosidade (mPa s)			
Inseticida	1,15bB	1,27aA	1,10cB
Fungicida	1,12cA	1,19aB	1,17bA
AR			
Inseticida	1,25cA	1,59bA	1,77aA
Fungicida	1,16cA	1,63bA	1,76aA
DV01 (µm)			
Inseticida	124,41aA	102,83bA	90,01cA
Fungicida	126,13aA	101,17bA	91,73cA
DMV (µm)			
Inseticida	255,20aA	200,95bA	165,10cA
Fungicida	247,41aA	200,21bA	166,68cA
DV09 (µm)			
Inseticida	440,78aA	415,80bA	382,50cA
Fungicida	412,58bB	424,51aA	383,23cA
Esfericidade			
Inseticida	0,907aA	0,900bA	0,896cA
Fungicida	0,908aA	0,903bA	0,902bA
%<100 µm (%)			
Inseticida	5,91cA	11,37bA	18,05aA
Fungicida	4,73cA	12,08bA	16,81aA

^a TS: tensão superficial; AR: amplitude relativa; DV01: 10% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor do DV01; DMV: diâmetro mediano volumétrico; DV09: 90% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor de DV09; %<100 µm: percentual do volume total aplicado em gotas com diâmetro menor do que 100 µm.

^b EC: concentrado emulsionável; SC: suspensão concentrada; WG: granulado dispersível;

^c O espectro de gotas foi caracterizado utilizando-se um analisador de partículas por imagens, modelo VisiSize Portable P15 (Oxford Lasers, Imaging Division, Oxford, U.K.)

*. Letras maiúsculas quando diferentes na coluna, e as letras minúsculas diferentes na linha diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

Miller; Butler Ellis (2000) afirmaram que o tipo de formulação é o fator mais importante na determinação das características das gotas geradas por pontas de

pulverização do tipo jato plano. Segundo os autores, quando há a presença de emulsões ou dispersões na calda de pulverização, há um aumento no DMV e redução no %<100 μm comparado às aplicações de água ou soluções verdadeiras, como as compostas por formulações do tipo SL. Os autores também argumentaram que não é claro quais propriedades físicas da calda determinam o grau de mudança no tamanho das gotas, se é a quantidade ou o tamanho das partículas heterogêneas presentes nas caldas de pulverização. De acordo com a presente pesquisa, a formação de emulsões aumentou o tamanho de gotas, e reduziu o %<100 μm e a AR de forma mais eficiente do que as dispersões.

Hilz; Vermeer (2013) explicaram que apesar de os efeitos das pontas de pulverização no espectro de gotas geradas numa pulverização serem maiores do que aqueles provenientes das formulações, a combinação destes fatores constitui importante técnica para a redução de deriva.

Os maiores valores de DV01, DMV e esfericidade das gotas foram observados para a formulação EC, diferindo estatisticamente das formulações SC e WG. Em média, os valores de DV01 foram 19% e 27% menores para as formulações SC e WG, respectivamente, comparado à formulação EC. As formulações SC e WG também apresentaram DMV em torno de 20% e 30%, respectivamente, menores do que o observado para a formulação EC.

Stainier et al. (2006) avaliaram a influência de duas formulações do herbicida fenmedifan, EC e SC, no espectro de gotas. As caldas foram pulverizadas por ponta tipo jato plano, LU 12002, e pressão de 300 kPa. A formulação SC resultou em DMV de 253 μm e %<100 μm de 7%, e a formulação EC em DMV de 195 μm e %<100 μm igual a 14%. Os resultados são opostos ao encontrado no presente estudo, no qual a formulação EC apresentou DMV maior e %<100 μm menor do que o observado para a formulação SC. Este resultado indica a necessidade de uma pesquisa similar a essa avaliando formulações comerciais de herbicidas.

Hilz; Vermeer (2012) avaliaram o DMV e o %<100 μm de caldas contendo o inseticida imidacloprid nas formulações OD, SC, WG. As caldas foram pulverizadas utilizando-se uma ponta de jato plano XR 11003VS, a 300 kPa de pressão e taxa de aplicação de 200 L ha⁻¹. As formulações SC e WG resultaram em DMV de 197 μm e 201 μm , respectivamente, e a OD em 243 μm . Os %<100 μm obtidos para as formulações OD, SC e WG foram 6%, 13% e 12%, respectivamente. A formulação que resultava na formação de emulsões na calda de pulverização, OD, resultou em DMV maior, e %<100 μm

menor, do que as formulações que não continham emulsões, representadas pelas formulações SC e WG. Os autores também observaram que o uso de óleo mineral ou vegetal nas caldas de pulverização reduziu o %<100 μm e aumentou o DMV para as formulações SC e WG. Esses dados estão de acordo com os observados na presente pesquisa.

A pulverização de caldas com formulações do tipo EC ou EW (emulsões de água em óleo), produzem filmes líquidos com perfurações após a saída da calda pela ponta de pulverização. Essas perfurações antecipam a formação de gotas, resultando na formação de gotas maiores (STAINIER et al., 2006; MILLER; BUTLER ELLIS, 2000).

Hewitt et al. (2002) explicaram que a deriva de diferentes misturas em tanque, quando utilizando os mesmos equipamentos para aplicação, pode ser presumida pelas características físicas da solução, e não depende do tipo de ingrediente ativo. Essa informação está de acordo com o observado na presente pesquisa pois, como visto, os resultados de DV01, DMV, AR, esfericidade e %<100 μm foram iguais entre as classes de produtos fitossanitários. Sabe-se, no entanto, que a forma de disponibilização do ingrediente ativo pode determinar o tipo de formulação, e indiretamente afeta as características físicas da calda.

Campos et al. (2012) avaliaram o DMV de caldas composta por fungicidas com o mesmo ingrediente ativo, mas com diferentes formulações, pulverizadas por uma de jato cônico vazio, TX-02, a 300 kPa, utilizando a técnica de difração do raio laser. Os autores não observaram diferenças significativas no DMV entre as caldas das formulações WG e SC, diferindo dos resultados observados na presente pesquisa. No entanto, além de os autores terem utilizado ponta de pulverização diferente da utilizada no presente estudo, a aplicação era para culturas arbóreas, com taxa de aplicação de mais de 3000 L ha⁻¹, enquanto para a presente pesquisa a taxa de aplicação foi de 50 L ha⁻¹. Esses resultados sugerem que a concentração da formulação na calda de pulverização também tem impacto no espectro de gotas, ou seja, pode haver uma concentração mínima da formulação na calda de pulverização para que haja algum efeito no espectro das gotas aplicadas. Oliveira (2011) também observou que há um impacto da concentração da formulação no espectro de gotas e nas características físico-químicas das caldas.

Com relação à esfericidade das gotas, a formulação EC apresentou os valores mais altos, 0,907 e 0,908 para inseticidas e fungicidas, respectivamente, e a formulação WG resultou nos valores mais baixos, 0,896 e 0,902 para inseticidas e

fungicidas, respectivamente. Isso representa uma diferença média de apenas 0,9% entre os dois tipos de formulações citadas.

A esfericidade influencia a força de arrasto das gotas pelo vento, onde maiores valores indicam maior resistência, ou menor aerodinâmica (HINKLE, 1991; FOX; MCDONALD, 1998; AL HEIDARY et al., 2014). Apesar da formulação EC ter resultado nos maiores valores de esfericidade, esta formulação também apresentou os maiores DMV e os menores %<100 μm . O aumento do tamanho das gotas, bem como a redução do percentual de gotas finas, indicam menor potencial de deriva nas aplicações (COURSHEE, 1959; MILLER, 1998; MOREIRA JÚNIOR; ANTUNIASSI, 2010; ANTUNIASSI et al., 2011; MOTA, 2015; OLIVEIRA et al., 2015).

Houve diferença estatística do DV09 entre inseticidas e fungicidas para a formulação EC. Porém, não houve diferenças entre as classes para as formulações SC ou WG. Os menores resultados de DV09 foram observados para a formulação WG. Ainda com relação ao DV09, o maior valor observado para a classe de inseticidas foi para a formulação EC, e para a classe de fungicidas foi para a formulação SC.

Os maiores valores de viscosidade foram observados para a formulação SC de fungicidas e inseticidas. No entanto, para fungicidas o valor mais baixo foi para a formulação EC e para inseticidas foi para a formulação WG.

Knowles (2008), Paul; Robeson (2008) e Zhang et al. (2011) explicaram que os mesmos agentes que evitam a sedimentação dos sólidos de formulações SC, aumentam a viscosidade da calda, e por isso também são chamados de espessantes. Segundo os autores, esses polímeros também têm a capacidade de alterar parâmetros do espectro de gotas, como DMV, DV09 e %<100 μm . Essas informações estão de acordo com o observado na presente pesquisa, pois apesar de as formulações SC e WG formarem dispersões na calda de pulverização, a primeira resultou em valores de viscosidade, e DMV maiores e %<100 μm menor do que o observado para a segunda formulação.

A TS das caldas com fungicidas e inseticidas foi estatisticamente semelhante entre as classes de produtos fitossanitários para a formulação EC, mas não para as formulações SC e WG. Os menores valores de TS foram observados para a formulação EC, em torno de 37 mN m^{-1} . A formulação WG apresentou os maiores valores de tensão superficial, 62% e 43% maior do que o observado para formulações EC de inseticidas e fungicidas, respectivamente.

Miller; Butler Ellis (2000) afirmaram que a tensão superficial não é a única responsável pelo tamanho das gotas geradas, sendo que outros fatores, inerentes à formulação, podem afetar o processo de geração das gotas. Segundo os autores, a presença de surfactantes na calda de pulverização é um dos principais responsáveis pela redução da tensão superficial. Esta afirmação remete ao entendimento de que a formulação EC possui maior concentração de surfactantes do que as formulações WG e SC, apesar de aquela formulação ter resultado em maior DMV e menor %<100 µm do que estas.

Oliveira (2011), Oliveira; Antuniassi (2012) e Oliveira et al. (2015) avaliaram o potencial de deriva, espectro de gotas, tensão superficial e a viscosidade de várias caldas de pulverização compostas apenas por água e adjuvantes de diversas formulações, como EC e SL. Os autores observaram que a tensão superficial foi o parâmetro que menos influenciou a variabilidade dos resultados, sendo que não houve correlação entre tensão superficial e deriva avaliada em túnel de vento. Para os autores, o %<100 µm e o DMV foram os parâmetros que melhor explicaram as diferenças nos resultados de deriva. No entanto, os autores observaram uma correlação negativa entre a viscosidade das caldas e o potencial de deriva. Porém, esta foi a correlação mais fraca observada entre os fatores avaliados.

O uso de adjuvantes alterou os parâmetros avaliados para as formulações SC e WG de fungicidas (Tabela 9). Para os fungicidas da formulação SC, o acréscimo de adjuvantes resultou em redução de 20% na tensão superficial e na amplitude relativa, e de 94% no %<100 µm. Em contrapartida, a viscosidade aumentou 4%, e o DV01, DMV, DV09 e a esfericidade aumentaram, 15%, 20%, 7%, e 0,3%, respectivamente, com o uso de adjuvantes no preparo das caldas.

Sanderson et al. (1997) explicaram que surfactantes podem diminuir o tamanho das gotas, enquanto adjuvantes à base de óleo podem aumentar o tamanho. O uso de adjuvantes de base oleosa, como os utilizados na presente pesquisa, em mistura em tanque com produtos fitossanitários de formulações SC ou WG resulta na formação de suspo-emulsões (KNOWLES, 1998; KNOWLES, 2008). Segundo Pontzen; Vermeer (2012) e Matthews et al. (2014), além de os óleos alterarem as características físicas da calda e do espectro de gotas, o ingrediente ativo entra em contato com a fase oleosa após a evaporação da água, aumentando a eficiência das aplicações quando em contato com a superfície das folhas.

Tabela 9. Média dos valores de TS, viscosidade, AR, DV01, DMV, DV09, esfericidade, %<100 µm para as formulações SC e WG de fungicidas com e sem os adjuvantes recomendados pelos fabricantes nas caldas de pulverização.^c

Parâmetros ^a	Fungicidas SC ^b		Fungicida WG ^b	
	Com adjuvante	Sem adjuvante	Com adjuvante	Sem adjuvante
TS (mN m ⁻¹)	36,94d *	44,42b	38,14c	49,4a
Viscosidade (mPa s)	1,20a	1,19a	1,16b	1,10c
AR	1,35b	1,63a	1,32b	1,64a
DV01 (µm)	120,15a	101,17b	121,50a	97,18b
DMV (µm)	250,29a	200,21b	241,58a	174,55c
DV09 (µm)	455,28a	424,51b	436,48b	383,07c
Esfericidade	0,906b	0,903c	0,903c	0,912a
%<100 µm (%)	6,22c	12,08b	5,67c	15,06a

^a TS: tensão superficial; AR: amplitude relativa; DV01: 10% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor do DV01; DMV: diâmetro mediano volumétrico; DV09: 90% do volume aplicado é constituído por gotas com diâmetro menor do que o valor de DV09; %<100 µm: percentual do volume total aplicado em gotas com diâmetro menor do que 100 µm.

^b SC: suspensão concentrada; WG: granulado dispersível;

^c O espectro de gotas foi caracterizado utilizando-se um analisador de partículas por imagens, modelo VisiSize Portable P15 (Oxford Lasers, Imaging Division, Oxford, U.K.)

*: Letras quando diferentes na linha diferem estatisticamente de acordo com o teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

Também houve alteração nos parâmetros avaliados pelo uso do adjuvante para a formulação WG do fungicida. O acréscimo do adjuvante reduziu em 22% a tensão superficial, 19% a amplitude relativa 62% o %<100 µm. Houve aumento de 1% na esfericidade, 5% na viscosidade, 25% no DV01, 38% no DMV e 13% no DV09. Para a formulação WG, houve diferenças estatísticas entre todos os parâmetros avaliados com o acréscimo do adjuvante na calda.

Chechetto et al. (2013) avaliaram a influência de adjuvantes no potencial de deriva em túnel de vento. As caldas continham apenas adjuvantes e água, e foram aplicadas por uma ponta de pulverização de jato plano com pré-orifício, DG 8003VS, a 400 kPa. Os autores observaram que o uso de um óleo vegetal e de um óleo mineral reduziram o potencial de deriva comparado ao uso dos surfactantes. Estes resultados estão de acordo com o observado no presente estudo, pois os adjuvantes em questão também se tratavam de óleos de origem mineral e vegetal.

Miller; Butler Ellis (2000) observaram que caldas com emulsões aumentaram o DMV e reduziram o %<100 μm comparado a caldas sem a presença de emulsões, como observado no presente estudo. Além disso, Antuniassi et al. (2011) observaram que o uso de um adjuvante a base de óleo vegetal melhorou a eficiência de um fungicida com formulação SC no controle da ferrugem Asiática da soja.

Hilz et al. (2012) avaliaram diferentes formulações do mesmo inseticida e observaram que as formulações EC e OD resultaram em maior DMV e menor %<100 μm do que as formulações SC e WG. Os autores também observaram que o uso de adjuvantes a base de óleo mineral ou vegetal reduziu o %<100 μm e aumentou o DMV das formulações SC e WG. Esses dados corroboram com os resultados obtidos no presente estudo.

Sanderson et al. (1997) avaliaram o espectro de gotas de três formulações do herbicida propanil (EC, WG, SL) 4,5 kg i.a. ha^{-1} , com e sem adjuvantes, aplicados com a ponta tipo cone D8-46, a 152 kPa, orientadas à 45°, simulando aplicações por via aérea (188 km h^{-1}) em túnel de vento. As maiores influências no DMV e %<100 μm foram em função da classe da formulação, com pouca interferência dos adjuvantes. No entanto, o modelo de ponta e a influência do vento no processo de geração das gotas diferem da presente pesquisa. O desempenho de uma ponta de pulverização depende da interação com as propriedades dos líquidos, sendo que o efeito de uma formulação pode ser diferente em função do modelo da ponta de pulverização (HILZ; VERMEER, 2013; CHECHETTO; ANTUNIASSI, 2012).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de uma pesquisa semelhante a esta, mas utilizando formulações comerciais de herbicidas poderia ser feita, para avaliar se o comportamento será o mesmo do observado no presente estudo.

Além disso, a comparação dos resultados aqui obtidos com aqueles presentes na literatura, sugerem o desenvolvimento de novas pesquisas para saber a concentração mínima das formulações nas caldas de pulverização para haver interferência daquelas no espectro de gotas, viscosidade e tensão superficial.

6 CONCLUSÕES

Para formulações comerciais de fungicidas e inseticidas, a formação de emulsões é mais eficiente em aumentar o tamanho de gotas e reduzir o percentual do volume aplicado composto por gotas menores do que 100 μm do que dispersões. Na presente pesquisa, emulsões foram representadas pela formulação EC ou pelo uso de adjuvantes de base oleosa, enquanto dispersões pelas formulações SC e WG.

O uso dos adjuvantes avaliados representa uma técnica importante para a redução do potencial de deriva nas aplicações de fungicidas das formulações SC e WG, em aplicações utilizando pontas de jato plano.

A formulação do produto comercial deve ser considerada como fator para o planejamento da segurança e qualidade das aplicações, uma vez que existe um padrão de interferência das formulações de inseticidas e fungicidas para a AR, DMV, DV01, esfericidade e %<100 μm .

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL HEIDARY, M. et al. Influence of spray characteristics on potential spray drift of field crop sprayers: A literature review. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 63, p. 120–130, set. 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219414001604>. Acesso em: 8 out. 2015.

ANJALI, C. H. et al. Formulation of water-dispersible nanopermethrin for larvicidal applications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Maryland Heights, v. 73, n. 8, p. 1932–6, nov. 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651310002526>. Acesso em: 18 jan. 2016.

ANTUNIASSI, U. R. Tecnologia de aplicação para o controle da ferrugem da soja. In: WORKSHOP BRASILEIRO SOBRE A FERRUGEM ASIÁTICA, 1, 2005, Uberlândia. **Coletânea...** Uberlândia: EDUFU, 2005. p. 193-219.

ANTUNIASSI, U. R. Conceitos básicos da tecnologia de aplicação de defensivos para a cultura da soja. **Boletim de Pesquisa de Soja 2009**. Rondonópolis: Fundação Mato Grosso, v. 13, 2009. p. 299-317.

ANTUNIASSI, U. R. et al. Systems of aerial spraying for soybean rust control. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 4, p. 695–703, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162011000400008&lng=en&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 25 jan. 2016.

ARAÚJO, D.; RAETANO, C. G. Adjuvantes de produtos fitossanitários. In: ANTUNIASSI, U. R.; BOLLER, W. (Org.). **Tecnologia de aplicação para culturas anuais**. Passo Fundo: Aldeia Norte; Botucatu: FEPAF, 2011. p.27-49.

BERNARDES, L. A granulação de Materiais. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 11, n. 3, p.17-23, maio/jun., 2006. Disponível em: <<http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v11n03/a03v11n3a325.pdf>>. Acesso em: 8 mar. 2016.

BHATTACHARYYA, A.; BARIK, S. R.; GANGULY, P. New pesticide molecules, formulation technology and uses: present status and future challenges. **The Journal of Plant Protection Sciences**, Nadia, v. 1, n. 1, p. 9–15, 2009. Disponível em: <<http://www.cabdirect.org/abstracts/20103258112.html?freeview=true>>. Acesso em: 20 out. 2015.

BUTLER ELLIS, M. C.; MILLER, P. C. H.; TUCK, C. R. The select of some adjuvants on sprays produced by agricultural flat fan nozzles. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 16, n. 1, p. 41-50, 1997.

BUTLER ELLIS, M. C.; TUCK, C. R. How adjuvants influence spray formation with different hydraulic nozzles. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 18, n. 2, p. 101–109, mar. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219498000970>>. Acesso em: 8 out. 2015.

CAMPOS, H. B. N. et al. Droplet diameter and leaf retention of spray formulations of commercial fungicides. In: ANDERSON, P. G., et al. (Org.). **Aspects of applied Biology: International advances in pesticides application**. Welles Bourn: Association of Applied Biologists, 2012, v. 114, p. 337- 440.

CASTRO, M. J. L.; OJEDA, C.; CIRELLI, A. F. Advances in surfactants for agrochemicals. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 12, n. 1, p. 85–95, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10311-013-0432-4>>.

CHECHETTO, R. G. et al. Influência de pontas de pulverização e adjuvantes no potencial de redução de deriva em túnel de vento. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 34, n. 1, p. 37-46, jan./fev. 2013.

CHECHETTO, R. G.; ANTUNIASSI, U. R. Espectro de gotas gerado por diferentes adjuvantes e pontas de pulverização. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 27, n. 3, p. 130-142, 2012.

CHECHETTO, R. G. et al. Caracterização da taxa de aplicação e pontas de pulverização utilizadas no Estado de Mato Grosso. **Magistra**, v. 26, n. 1, p. 89–97, 2014. Disponível em: <[file:///C:/Users/Fernando/Downloads/113-12 3 Nota Cientifica.pdf](file:///C:/Users/Fernando/Downloads/113-12%203%20Nota%20Cientifica.pdf)>. Acesso em: 6

jul. 2016.

CHRISTOFOLETTI, J. C. **Considerações sobre a deriva nas pulverizações agrícolas e seu controle**. São Paulo: Teejet South América, 1999. 15p.

COMBELLACK, J. H. Loss of herbicides from ground sprayers. **Weed Research**, West Sussex, v. 22, n. 4, p. 193–204, ago. 1982. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-3180.1982.tb00164.x>>. Acesso em: 5 out. 2015.

CORRÊA, 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, Botucatu, 1997.

COURSHEE, R. J. Drift spraying for vegetation baiting. **Bulletin of Entomological Research**, Cambridge, v. 50, n. 2, p. 355–369, 1959. Disponível em: <F:\My\Data\008\Science\PDFs\C\Courshee\1959\Drift\spraying\for\vegetation\baiting.pdf>

CROPLIFE. **Catalogue of pesticide formulation types and international coding system**. Technical Monograph, 6, n. 2, 2008. 8p.

DAMALAS, C. A.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 8, n. 5, p. 1402–19, maio, 2011. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1660-4601/8/5/1402/htm>>. Acesso em: 13 nov. 2015.

DE SCHAMPHELEIRE, M. et al. Risk assessment of pesticide spray drift damage in Belgium. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 26, n. 4, p. 602–611, abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219406001475>>. Acesso em: 5 out. 2015.

DE SCHAMPHELEIRE, M. et al. Spray drift measurements to evaluate the Belgian drift mitigation measures in field crops. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 27, n. 3-5, p. 577–589, mar. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219407002232>>. Acesso em: 5

out. 2015.

DOMBROWSKI, L. A.; SCHIERITZ, M. **Dispersion and griding of pesticides**. 1950, Washington D.C.: ACS Symposium Series 254 American Chemical Society, 1950. p. 337–376.

DOWNER, R. A. et al. Temperature effects on atomization by flat-fan nozzles: Implications for drift management and evidence for surfactant concentration gradients. **Atomization and Sprays**, Danbury, v. 8, n. 3, p. 241–254, 1998. Disponível em: <<http://www.dl.begellhouse.com/journals/6a7c7e10642258cc,267a1b17632d5b79,380380f871142e09.html>>. Acesso em: 9 mar. 2016.

FERGUSON, J.; HEWITT, A. Developing a comprehensive drift reduction technology risk assessment scheme. **Journal of plant protection research**, Poznan, v. 54, n. 1. jan. 2014. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/jppr.2014.54.issue-1/jppr-2014-0013/jppr-2014-0013.xml>>. Acesso em: 28 jan. 2016.

FISHEL, F. M. Pesticide formulations. **Agronomy Department**, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, 2013, 13 p. Disponível em: <<http://edis.ifas.ufl.edu/pdffiles/PI/PI23100.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2014.

FORSTER, W. A.; KIMBERLEY, M. O. The contribution of spray formulation component variables to foliar uptake of agrichemicals. **Pest management science**, West Sussex, v. 71, n. 9, p. 1324–34, set. 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25354847>>. Acesso em: 4 fev. 2016.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. **Introdução à mecânica dos fluidos**, 4ed., Rio de Janeiro: LTC, 1998. 662p.

FREI, B.; SCHMID, P. Development trends in pesticide formulation and packaging. In: FOY, C. L.; PRITCHARD, D. W. (Eds.). **Pesticide formulation and adjuvant technology**. New York: CRC Press, 1996, p.25-32.

FRITZ, B.; HOFFMANN, W.; BAGLEY, W. Effects of spray mixtures on droplet size under aerial application conditions and implications on drift. **Applied Engineering in Agriculture**, St Joseph, v. 26, n. 1, p. 21-29, 2010. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA523263>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

FRITZ, B.; HOFFMANN, W.; WOLF, R. Wind tunnel and field evaluation of drift from aerial spray applications with multiple spray formulations. **Pesticide Formulations and Delivery Systems**, West Conshohocken, v. 34, n. 1, p.35-43, 2012. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA578773>>. Acesso em: 17 nov. 2015.

GIL, Y.; SINFORT, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 39, n. 28, p. 5183–5193, set. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231005004644>>. Acesso em: 8 out. 2015.

GIMENES, M. J. et al. Dispersion and evaporation of droplets amended with adjuvants on soybeans. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 44, p. 84–90, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026121941200302X>>.

GANDOLFO, M. A.; CARVALHO, F. K.; CHECHETTO, R. G.; GANDOLFO, U. D.; MORAES, E. D. Effect of working pressure at different spray nozzles on drift quantification in wind tunnel. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 34, n. 1, p. 66-73, jan./fev. 2014.

GOERING, C. E.; SMITH, D. B. Equations for droplet size distributions in sprays. **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v. 21, n. 2, p. 209-216, 1978.

GULER, H.; ZHU, H.; OZKAN, H. Spray characteristics and drift reduction potential with air induction and conventional flat-fan nozzles. **Transaction of the ASAE**, Saint Joseph, v.50, n. 3, p. 754-754, 2007.

HAZEN, J. L. Adjuvants: terminology, classification, e chemistry. **Weed Technology**, Champaign, v. 14, p. 773-784, 2000.

HERZFELD, D; SARGENT, K. **Private pesticide applicator**: Safety educational manual. 19 ed. Eagan: Mary Kay Ferguson. 2011. 263p.

HEWITT, A. J. et al. Development of the spray drift task force database for aerial applications. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Hoboken, v. 21, n. 3, p. 648–658, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620210326>>.

HEWITT, A. J. Spray optimization through application and liquid physical property variables–I. **The Environmentalist**, New York, v. 28, n. 1, p. 25–30, 6 set. 2007.

Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10669-007-9044-5>>. Acesso em: 18 nov. 2015.

HILZ, E.; VERMEER, A. W. P. Effect of formulation on spray drift: A case study for commercial imidacloprid products. In: ANDERSON, P. G., et al (Org.). **Aspects of applied Biology**: International advances in pesticides application. Wellesbourn: Association of Applied Biologists, 2012, v. 144 p. 445-452.

HILZ, E. et al. Spray drift: How emulsions influence the performance of agricultural sprays produced through a conventional flat fan nozzle. **Aspects of Applied Biology**, Wellesbourne: Association of Applied Biologists, 2012, v. 114, p. 71-78.

HILZ, E.; VERMEER, A. W. P. Spray drift review: The extent to which a formulation can contribute to spray drift reduction. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 44, p. 75–83, fev. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219412003006>>. Acesso em: 8 out. 2015.

HIMEL, C. M. Analytical methodology in ULV. In: **Pesticide application by ULV Methods**, Croydon: British Crop Protection Council Monograph, v. 11, 1974, p. 112–119.

HINKLE, S. E. Modified empirical drag coefficient for water drop ballistics. **Applied Engineering in Agriculture**, St Joseph, v. 7, n. 1, p. 75–80, 1991. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025807235&partnerID=tZOtx3y1>>.

HOFFMANN, W. C. et al. Droplet-size characterization of handheld atomization equipment typically used in vector control. **Journal of the American Mosquito Control Association**, Mount Laurel, v. 23, n. 3, p. 315–20, set. 2007. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.2987/8756-971X\(2007\)23\[315:DCOHAE\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.2987/8756-971X(2007)23[315:DCOHAE]2.0.CO;2)>. Acesso em: 30 mar. 2016.

KASHDAN, J. T., et al. Two-Phase Flow Characterization by Automated Digital Image Analysis. Part 1: Fundamental Principles and Calibration of the Technique. **Particle & Particle System Characterization**. v. 20, n. 6, p. 387–397, 2003.

KNOWLES, A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals. **The Environmentalist**, New York, v. 28, n. 1, p. 35-44, 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10669-007-9045-4>>. Acesso em: 6 mar. 2016.

KNOWLES, D. A. Formulation of agrochemicals. In: **Chemistry and technology of agrochemical formulations**. Kent: Spring Science +Business Media. p. 41-79. 1998.

LEMING, D.; MORENO, V.; PAGANI, G. Development of a novel solvent-based formulation for pesticides that are prone to crystallization. **Journal of ASTM International**, Conshohocken, v. 7, n. 9, p. 100-114, fev. 2011.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Formulações de Agrotóxicos, Terminologia. 2004. Disponível em: <
https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjK0t6xxqzLAhUDmJAKHcUtCKAQFggIjMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.agricultura.gov.br%2Ffarq_editor%2Ffile%2Fvegetal%2Fagrototoxicos%2FFormula%25C3%25A7%25C3%25A3o%2520de%2520Agrot%25C3%25B3xicos%2520e%2520Afins_Atual.xls&usg=AFQjCNGDdHQMpv6SGRhTGI7iDRfqdOKyzg&sig2=r-elsbvQLBg6-RCEwH6yVg> Acesso em: 03 março de 2016.

MAYBANK, J.; YOSHIDA, K.; GROVER, R. Spray drift from agricultural pesticide applications. **Journal of the Air Pollution Control Association**, Pittsburgh, v. 28, n. 10, p. 1009–1014, out. 1978. Disponível em: <<http://www.mendeley.com/research/spray-drift-agricultural-pesticide-applications/>>. Acesso em: 8 out. 2015.

MATTHEWS, G. A.; BATEMAN, R.; MILLER, P. Formulation of pesticides. In: **Pesticide application methods**. 4ed. Oxford: John Wiley & Sons, 2014. p. 63–89.

MILLER, P. C. H. The measurement and prediction of spray drift e work at the Silsoe research institute. In: BUCLEY, D. (Ed.) In: **PROCEEDINGS OF THE NORTH AMERICAN CONFERENCE ON PESTICIDE SPRAY DRIFT MANAGEMENT**, Portland, Maine, 1998. p. 229-244.

MILLER, P. C. H. The measurement of spray drift. **Pesticide Outlook**, Burnham, v. 14, n. 5, p. 205-209, nov. 2003. Disponível em:
 <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2003/po/b311466j>>. Acesso em: 1 abr. 2016.
 MILLER, P. C. H.; BUTLER ELLIS, M. C. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 19, n.8-10, p. 609–615, 2000.

MINGUELA, J. V.; CUNHA, J. P. A. R. **Manual de aplicação de produtos fitossanitários**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2010, p.52-64.

MOTA, A. A. B. **Quantificação do ar incluído e espectro de gotas de pontas de pulverização em aplicações com adjuvantes**. 2011, 63 f. Dissertação (Mestrado em

Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

MOTA, A.A.B. **Espectro de gotas e potencial de deriva de caldas contendo o herbicida 2,4-D amina em misturas em tanque**. Botucatu, 2015. 56 f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2015.

MOREIRA JÚNIOR, O. ; ANTUNIASSI, U. R. Construção e validação de um túnel de vento para ensaios de estimati-va da deriva em pulverizações agrícolas. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 25, n. 3, p. 118, 30 set. 2010. Disponível em: <<http://revistas.fca.unesp.br/index.php/energia/article/view/71>>. Acesso em: 9 out. 2015.

MUGELE, R. A.; EVANS, H. D. Droplet size distribution in sprays. **Industrial and engineering chemistry**, Chemtech, v. 43, n. 6, p. 1317-1324. 1951.

NEWSOM, L. D. Consequences of insecticide use on non-target organisms. **Annual Review of Entomology**, Louisiana, v. 12, p. 257-286, 1967. Acesso em: <22/10/2014>, Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev.en.12.010167.001353>>

NUYTTENS, D. et al. Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics. **Biosystems Engineering**, London, v. 97, n. 3, p. 333–345, jul. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511007000712>>. Acesso em: 29 jan. 2016.

NUYTTENS, D. et al. Influence of nozzle type and size on drift potential by means of different wind tunnel evaluation methods. **Biosystems Engineering**, London, v. 103, n. 3, p. 271–280, jul. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511009001202>>. Acesso em: 26 out. 2015.

NYGAARD, D. World population projections, 2020. Washington, DC. International Food Policy Research Institute. 1994. 2p. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/p/fpr/2020br/5.html>>. Acesso em: 3 mar. 2016.

OERKE, E. C.; DEHNE, H. W. Safeguarding production: Losses in major crops and the role of crop protection. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 23, n. 4, p. 275–285, abr. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261219403002540>>. Acesso em: 4 jan. 2016.

OLENIK, B.; THIELKING, G. Polymorphism and the organic solid state: Influence on the optimization of agrochemicals. In: JESCHKE, P. et al. (Org.). **Modern Methods in Crop Protection Research**. 10. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, 2012. p. 249–272.

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

OLIVEIRA, R. B.; ANTUNIASSI, U. R. Caracterização física e química e potencial de deriva de caldas contendo surfatantes em pulverizações agrícolas. **Revista Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 27, n. 1, p. 138-149, 2012.

OLIVEIRA, R. B.; ANTUNIASSI, U. R.; GANDOLFO, M. A. Spray adjuvant characteristics affecting agricultural spraying drift. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 35, n. 1, p. 109–116, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162015000100109&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 9 out. 2015.

ONU. Organização das Nações Unidas. **World population prospects, the 2015 revision**. Population Division. Department of Economic and Social Affairs. Disponível em: <<http://esa.un.org/unpd/wpp/Graphs/Probabilistic/POP/TOT/>>. Acesso em: 07 abr. 2016.

OZKAN, H. E. Effects of major variables on drift distances of spray droplets. **Food, Agricultural and Biological Engineering**, Columbus, AEX 525-98, 1998. Disponível em: <<file:///C:/Users/Fernando/Downloads/Effect%20of%20Major%20Variables%20on%20Drift%20Distances%20of%20Spray%20Droplets-%20AEX-525-98.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, London, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, jul. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108003157>>. Acesso em: 9 jul. 2014.

PONTZEN, P.; VERMEER, A.W.P. New Formulation Developments. In: JESCHKE, J. et al. (Ed.). **Modern Methods in Crop Protection Research**, 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2012, p. 219- 248.

SANDERSON, R. et al. Relative drift potential and droplet size spectra of aerially applied Propanil formulations. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 16, n. 8, p. 717-721, 1997.

STAINIER, C. et al. Droplet size spectra and drift effect of two phenmedipham formulations and four adjuvants mixtures. **Crop Protection**, Amsterdam, v. 25, n. 12, p. 1238–1243, 2006. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261219406000627>>.

TADROS, T. F. Colloidal aspects of pesticides and pharmaceutical formulations - an overview. *Pesticide Science*, v. 26, p. 51–77, 1989.

TATE, R. W.; JANSSEN, L. F. Droplet size data for agricultural spray nozzles.

Transaction of the ASAE, Saint Joseph, v. 9, p. 303-308, 1966.

THISTLE, H. W. The role of stability in fine pesticide droplet dispersion in the atmosphere: A review of physical concepts. **Transactions of the ASAE**, St Joseph, v. 43, n. 6, p. 1409–1413, 2000. Disponível em:

<<https://elibrary.asabe.org/azdez.asp?JID=3&AID=3038&CID=t2000&v=43&i=6&T=1>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

U.S.EPA, United States Environmental Protection Agency. **Introduction to Pesticide Drift**. Washington, DC, 2015. Disponível em:< <http://www2.epa.gov/reducing-pesticide-drift/introduction-pesticide-drift>>. Acesso em: 05 out. 2015.

U.S.EPA, United States Environmental Protection Agency. **Pesticide Volatilization**. Washington, DC, 2016. Disponível em:<<https://www.epa.gov/reducing-pesticide-drift/pesticide-volatilization>>. Acesso em: 12 abr. 2016.

ZHANG, W. et al. Application of new solid polymeric dispersant, Easy-Sperse® P-20 (spray-dried polymer composites) in suspension concentrates and water dispersible granule formulations - improvement in suspensibility and rain-fastness. **Journal of ASTM International**, Conshohocken, v. 7, n. 9. p. 89-99, fev. 2011.

ZHU, H. et al. Effects of polymer composition and viscosity on droplet size of recirculated spray solutions. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, v. 67, n. 1, p. 35–45, maio 1997. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021863497901517>>. Acesso em: 3 nov. 2015.