



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

MATEUS FRANCISCO PAES DE QUEIROZ

ESPECTRO DE GOTAS E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE CALDAS COM
ADJUVANTES TENSOATIVOS E OS HERBICIDAS GLYPHOSATE E 2,4-D,
ISOLADOS E EM MISTURA

BOTUCATU – SP

2018

MATEUS FRANCISCO PAES DE QUEIROZ

**ESPECTRO DE GOTAS E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE CALDAS COM
ADJUVANTES TENSOATIVOS E OS HERBICIDAS GLYPHOSATE E 2,4-D,
ISOLADOS E EM MISTURA**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Ciências Agronômicas da Unesp
Câmpus de Botucatu, para obtenção do
título de Mestre em Agronomia (Energia
na Agricultura)

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Rocha
Antuniassi

BOTUCATU – SP

2018

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

Q3e Queiroz, Mateus Francisco Paes de, 1988-
Espectro de gotas e características físicas de caldas com adjuvantes tensoativos e os herbicidas glyphosate e 2,4-d, isolados e em mistura) / Mateus Francisco Paes de Queiroz . - Botucatu: [s.n.], 2018
70 p.: il., color., grafs., tabs.

Dissertação(Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2018
Orientador: Ulisses Rocha Antuniassi
Inclui bibliografia

1. Defensivos vegetais - Tecnologia de aplicação. 2. Plantas daninhas. 3. Surfactantes. 4. Plantas - Efeitos dos Herbicidas. I. Antuniassi, Ulisses. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Câmpus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas. III. Título.

Ficha elaborada por : Maria Lúcia Martins Frederico - CRB-8:5255
"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte"



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Botucatu



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

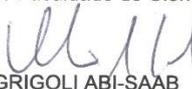
TÍTULO: “ESPECTRO DE GOTAS E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE CALDAS COM ADJUVANTES TENSOATIVOS E OS HERBICIDAS GLYPHOSATE E 2,4-D ISOLADOS, E EM MISTURA”

AUTOR: MATEUS FRANCISCO PAES DE QUEIROZ

ORIENTADOR: ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

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


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


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


Prof. Dr. CAÍO ANTONIO CARBONARI
Dep de Produção e Melhoramento Vegetal / Faculdade de Ciências Agrômicas de Botucatu

Botucatu, 30 de janeiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Queiroz e Fátima pelos exemplos de caráter que são e pela confiança e apoio em minhas escolhas. À minha madrasta Nádia por estar sempre presente em minha vida. Aos meus irmãos César, Michel e Daniel, cada um de vocês me inspirou de uma maneira para vencer as batalhas da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ulisses Rocha Antuniassi pelos aconselhamentos, ensinamentos e oportunidades durante todo o mestrado.

Aos professores Dr. Caio Carbonari, Dr. Otávio Abi-Saab pela participação de minha banca de defesa e pelas sugestões de melhoria em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Arbex pela amizade criada nesses últimos anos e por apontar melhorias em meu trabalho participando da minha banca de qualificação.

Aos amigos que estão ou estiveram na luta diária da pós-graduação Caio Moreira, Gustavo Pardim, Marcella Guerreiro, Rafael Panini, Raquel Berna, Thalyson Medeiros, Ulisses Gandolfo, Vitor de Araújo, Vicente Cornago.

Aos amigos da Agroefetiva Alisson Augusto Mota, Fernando Kassis Carvalho e Rodolfo Glauber Chechetto, que muito ajudam e estão sempre à disposição para ensinar.

Aos estagiários que passaram e os que ainda estão conosco, Arianne Moniz, Bruno Alves, Henrique Soares, Luan Soler, Lucas Giorgianni e Tito Rondon.

Aos companheiros de equipe Alexandre Basso e Dante Basso pelos bons momentos, à Andréia Padovani, Pedro Bruno Salles, Danielle Corrêa, Saulo Fernando Gomes e Patrícia Dias pelas risadas, companheirismo e disponibilidade para ajudar durante todo esse tempo.

Aos muitos amigos que Botucatu me deu, desde os tempos de graduação até os dias de hoje, em especial aos irmãos da República Avaiana de Pau.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Ciências Agrônomicas pela minha formação como engenheiro agrônomo.

Aos amigos que marcaram em minha vida, em especial Nelson de Carvalho Filho, Rodolfo Bueno, Larissa Bonassi, Manuella de Campos e muitos outros.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida.

RESUMO

A demanda de pesquisa em adjuvantes no Brasil é crescente, uma vez que esses produtos são dispostos em um único grupo dentro dos sistemas de classificação de defensivos agrícolas. Por isso, torna-se imprescindível o conhecimento do comportamento dos diferentes adjuvantes em função da interferência que causam na calda de pulverização, afetando o processo de formação de gotas, influenciando diretamente na qualidade da pulverização. Essas variações são também influenciadas pelo modelo de ponta de pulverização e pelos defensivos agrícolas utilizados. O objetivo deste trabalho foi determinar e correlacionar tensão superficial, viscosidade e os parâmetros do espectro de gotas gerados por pontas hidráulicas de jato plano com e sem indução de ar, visando maior entendimento do comportamento das caldas contendo herbicidas isolados ou em mistura e com adição ou não de adjuvantes. A análise do espectro de gotas dos tratamentos foi feita simulando a pulverização em laboratório e as gotas avaliadas por um analisador de partículas em tempo real. As características físicas da calda avaliadas foram viscosidade, tensão superficial estática e tensão superficial dinâmica. Os tratamentos foram compostos por glyphosate, 2,4-D e três adjuvantes tensoativos e as pontas utilizadas foram XR 11002 (sem indução de ar) e AIXR 11002 (com indução de ar). Para todos os tratamentos, a ponta AIXR 11002 gerou o maior tamanho de gotas comparada à ponta XR 11002, sendo considerada uma técnica de redução de deriva. Para as características físico-químicas, a mistura entre glyphosate e 2,4-D interferiu em todos os fatores de forma diferente para cada adjuvante, também influenciados pelo modelo de ponta utilizado. As correlações foram analisadas separadamente de modo que se avaliou caldas com e sem a presença de 2,4-D. As correlações tiveram comportamentos diferentes em função da calda avaliada e da ponta utilizada.

Palavras-chave: Tecnologia de aplicação, Pontas de pulverização, Plantas daninhas, Surfactantes, Deriva

ABSTRACT

There is a demand for adjuvant research in Brazil, since these products are all classified in the same group of chemicals products. Therefore, it is necessary to know the behavior of different adjuvants interfering in the tank mix, affecting the process of droplet formation, directly influencing the quality of the application. These variations are also influenced by the nozzle model and the pesticides used. The objective of this work was to determine the interactions between the physical characteristics of the spray mix (superficial tension and viscosity) and the parameters of the droplet spectrum generated by hydraulic jet nozzles with and without air induction and to correlate these variables for a better understanding of the behavior of the tank mix containing herbicides with or without adjuvants. The droplet spectrum analysis of the treatments was done simulating a pulverization in the laboratory and the drops evaluated by a particles' analyzer in real time. The physical characteristics evaluated were dynamic and static surface tension and viscosity. The treatments were composed by glyphosate, 2,4-D and three surfactant adjuvants and the nozzles used were XR 11002 (without air induction) and AIXR 11002 (with air induction). For all treatments, the AIXR 11002 nozzle generated the largest droplet size compared to the XR 11002 nozzle, relying on its positioning as a drift reduction technique. For physicochemical characteristics, the mixture between glyphosate and 2,4-D did interfere in all factors in different ways, influenced by the nozzle model. The correlations behaved differently as the tank mix changed as well as the nozzle models.

Keywords: Application Technology, Nozzles, Weeds, Surfactants, Spray drift.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos tratamentos utilizados para as análises de espectro de gotas.	31
Tabela 2 - Descrição das pontas de pulverização e abreviaturas.	31
Tabela 3 - Descrição dos produtos	32
Tabela 4 - Grau de correlações (Adaptado de Landis e Koch, 1977).	37
Tabela 5 - Médias das variáveis: diâmetro mediano volumétrico (DMV), percentual de gotas menores que 100 μm (V100) e amplitude relativa (AR). Ponta XR 11002.	38
Tabela 6 - Médias das variáveis: diâmetro mediano volumétrico (DMV), percentual de gotas menores que 100 μm (V100) e amplitude relativa (AR). Ponta AIXR 11002.	39
Tabela 7 - Médias da tensão superficial estática das caldas.	46
Tabela 8 - Médias da viscosidade das caldas.	50
Tabela 9 - Correlação entre DMV e V100 e características físicas da calda para a ponta XR 11002.	52
Tabela 10 - Correlação entre DMV e V100 e características físicas da calda para a ponta AIXR 11002.	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pontas de pulverização modelo XR 11002 e AIXR 11002	33
Figura 2 - Estrutura para analisador de partículas modelo VisiSize Portable com ponta de pulverização a 50 cm de altura.	34
Figura 3 - Viscosímetro rotacional Brookfield, modelo LVDV-II+. No detalhe o spindle utilizado e o sentido de rotação.....	35
Figura 4 - Tensiômetro por pressão máxima de bolha Krüss, modelo BP100.....	36
Figura 5 - Diâmetro mediano volumétrico (DMV) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas.....	40
Figura 6 - Diâmetro mediano volumétrico (DMV) para a ponta AIXR 11002 com diferentes caldas..	40
Figura 7- Percentual de gotas menores que 100 μm (V100) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas	42
Figura 8 - Percentual de gotas menores que 100 μm (V100) para a ponta AIXR 11002 com diferentes caldas.....	43
Figura 9 - Amplitude relativa (AR) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas.....	44
Figura 10 - Amplitude relativa (AR) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas..	45
Figura 11 - Valores de tensão superficial estática dos tratamentos.	47
Figura 12 - Valores de Tensão Superficial Dinâmica dos tratamentos. Eixo do tempo em escala logarítmica.....	48
Figura 13 - Valores de Viscosidade dos tratamentos.	50
Figura 14 - Variação da correlação entre DMV e tensão superficial dinâmica.	56
Figura 15 - Variação da correlação entre V100 e tensão superficial dinâmica.....	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	Tecnologia de aplicação	19
2.2	Processo de formação de gotas	20
2.3	Características físico-químicas de caldas de pulverização	22
2.4	Glyphosate, 2,4-D e adjuvantes tensoativos	23
2.4.1	Características do glyphosate	23
2.4.2	Características do 2,4-D	25
2.4.3	Adjuvantes tensoativos	27
3	MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1	Local da pesquisa	30
3.2	Tratamentos	30
3.3	Análise do espectro de gotas	33
3.4	Análise dos parâmetros físico-químicos das caldas	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Espectro de gotas	38
4.1.1	Diâmetro Mediano Volumétrico (DMV)	39
4.1.2	Percentual de gotas menores que 100 µm (V100)	41
4.1.3	Amplitude Relativa (AR)	43
4.2	Tensão superficial estática (TSe) e dinâmica (TSd)	45
4.3	Viscosidade	49
4.4	Correlação entre espectro de gotas e tensão superficial	51
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
6	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de variedades transgênicas de culturas comerciais resistentes ao glyphosate, houve aumento do uso desse herbicida na condução das lavouras, sendo o mais utilizado no país. Junto com o uso do glyphosate, também se faz o uso do 2,4-D, visando aumentar o espectro de plantas daninhas a serem controladas. A mistura em calda desses ingredientes ativos gera um sinergismo na ação dos produtos nas plantas invasoras, conseqüentemente são aplicados de maneira simultânea em grande parte dos casos.

O fato de serem herbicidas hidrofílicos pode dificultar a absorção do produto, visto que todas as plantas apresentam uma superfície hidrofóbica nas folhas, ou seja, tendem a repelir a água e caldas de pulverização a base de água. Uma estratégia utilizada para contornar esse problema é a utilização de adjuvantes na calda de pulverização.

Os adjuvantes são produtos específicos para melhorar a qualidade da aplicação dos defensivos agrícolas, bem como melhorar a ação desse produto no alvo. Apesar de estarem dentro de um mesmo sistema de classificação não havendo diferenciação entre os tipos de adjuvantes, eles possuem diferentes comportamentos na calda. Por exemplo, há adjuvantes que visam reduzir o risco de deriva, reduzir o pH, evitar espumas, reduzir a tensão superficial do líquido, entre outras funções. Os adjuvantes pertencentes à classe dos tensoativos são os responsáveis por reduzir a tensão superficial, favorecendo o espalhamento da calda em superfícies hidrofóbicas e diminuindo o tempo de penetração do líquido nas folhas, evitando perdas por chuvas após aplicação.

Por haver diferença entre o modo de funcionamento dos adjuvantes, o conhecimento do comportamento que a calda pulverizada terá em função da mistura dos mesmos com os defensivos agrícolas é importante. Assim sendo, haverá maior entendimento dos benefícios, dos riscos e das condições de aplicação ideal para cada tipo de mistura.

O processo de formação de gotas é resultado da interação de elementos geradores de gota e a calda de pulverização, que pode ser modificado pelo tipo de produto adicionado à calda. As características de cada produto podem interferir na formação das gotas e influenciar no risco de deriva durante a aplicação do produto no campo.

Outro fator que influencia o resultado de uma pulverização é a escolha do modelo de ponta. Os adjuvantes podem interferir no espectro de gotas de maneiras diferentes em função do modelo de ponta utilizado. De acordo com o adjuvante utilizado pode-se aumentar o tamanho das gotas em pontas sem indução de ar e diminuir em pontas com indução de ar. Sem a utilização de adjuvantes, espera-se sempre gotas maiores em pontas com indução de ar.

A interação entre líquido e componentes de pulverização também deve ser compreendida para que se escolha a combinação de produtos e pontas mais adequada, segura e biologicamente eficiente. Por haver diversas interferências no processo de formação das gotas, é importante que as correlações que possam existir entre as características físico-químicas da calda (tensão superficial e viscosidade) e o espectro de gotas de diferentes modelos de pontas, sejam estudadas.

Tendo em vista todos esses aspectos que interferem no resultado da pulverização, esse trabalho tem como objetivo analisar e correlacionar espectro de gotas de pontas de pulverização com e sem indução de ar com tensão superficial estática e dinâmica e viscosidade das caldas formuladas com glyphosate e 2,4-D em mistura com adjuvantes tensoativos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Tecnologia de aplicação

Entre diversas definições sobre o tema, a tecnologia de aplicação pode ser explicada como o conjunto de conhecimentos científicos que promovam a máxima eficiência na colocação dos defensivos agrícolas no alvo aplicando-se a quantidade necessária de forma econômica, e de modo que promova a mínima contaminação ambiental (MATUO, 1990; RAMOS, 2000).

A pulverização e a aplicação apresentam diferentes definições. Christofolletti (1999) definiu pulverização como a formação de gotas de uma calda através de um processo mecânico. Já aplicação se diz do ato de pulverizar um defensivo agrícola em um alvo biológico (ANTUNIASSI et al, 2017). Os parâmetros em uma aplicação envolvem o ajuste do volume de calda, em conjunto com a seleção de pontas de pulverização e condições meteorológicas adequadas, como temperatura do ar, umidade relativa e velocidade do vento (ANTUNIASSI, 2012).

Em grande parte dos casos, o defensivo agrícola é tido como foco principal, negligenciando a tecnologia de aplicação do mesmo. O conhecimento da melhor forma de aplicação é de suma importância para que seja feita de maneira segura e eficiente. A uniformidade no espectro das gotas formadas e aplicação adequada são necessárias para garantir que o produto atinja o alvo de forma econômica e ambientalmente segura e eficiente (CUNHA e RUAS, 2006; ANTUNIASSI et al., 2017). Dentre os fatores relacionados à tecnologia de aplicação, Carvalho (2013) cita que vem sendo pesquisados temas como adjuvantes, pontas de pulverização, volume de calda e cobertura dos alvos, visando estabelecer a melhor combinação entre eles.

Os equipamentos de pulverização, em geral, utilizam pontas hidráulicas para a geração de gotas, e a aplicação de defensivos agrícolas ocorrem, principalmente, em soluções líquidas contendo água e os ingredientes ativos em suas formulações (LEFEBVRE, 1993). O uso da tecnologia de aplicação adequada, como modelo de ponta e volume de calda aplicada, deve levar em conta o alvo biológico que se quer controlar, sendo necessário adequar o tamanho de gotas e volumes de calda para promover a melhor eficiência e segurança de cada produto aplicado.

Devido à variação no tamanho de gotas que há em uma pulverização, se mostra necessário avaliar o espectro de gotas das caldas através de critérios técnicos,

comparando as diferenças envolvendo modelos de pontas e o tipo de calda pulverizada (SANTOS, 2007). Queiroz et al. (2016) avaliaram diferentes formulações de calda e concluíram que a mistura de defensivos agrícolas interfere na formação do espectro de gotas.

Pesquisadores buscam entender o comportamento da pulverização através de diferentes análises de formação das gotas geradas por diferentes pontas de pulverização (MOTA et al., 2010; CHECHETTO et al., 2013; BUENO et al., 2013.; OLIVEIRA et al., 2013).

2.2 Processo de formação de gotas

O tamanho da gota, o formato do jato e a vazão da pulverização são determinadas pelas pontas de pulverização e pressão de trabalho. As pontas são consideradas o componente mais importante do pulverizador, sendo responsável pelo bom controle do alvo ou pelo eventual risco de contaminação de áreas não-alvo quando não forem utilizadas de forma adequada, influenciando diretamente na eficácia da pulverização (BAUER e RAETANO, 2004).

Matthews (2000) diz que para a formação de gotas, deve-se pressurizar o líquido através de pontas de pulverização de modo que ao passar pelo orifício haja energia suficiente para desintegrar o líquido em gotas. Outra definição diz que o processo de formação de gotas é uma interação entre a calda pulverizada, pressão de trabalho e a ponta de pulverização, onde as propriedades do líquido e a presença de adjuvantes interferem nesse processo (DE RUITER, 2002)

As gotas ao serem formadas não apresentam uniformidade no tamanho, e sim um espectro de gotas heterogêneo. Para determinar o espectro de gotas formado na pulverização, deve-se considerar o tipo de ponta, a vazão nominal, o ângulo do jato formado, a pressão de trabalho e características do líquido a ser pulverizado (WOMAC et al., 1999). Como forma de determinar a uniformidade da formação de gotas, alguns parâmetros são avaliados em conjunto, como diâmetro mediano volumétrico $DV_{0,5}$ (DMV), $DV_{0,1}$ (diâmetro de gota onde 10% do volume está abaixo do valor do $DV_{0,1}$), $DV_{0,9}$ (diâmetro de gota onde 90% do volume aplicado é constituído de gotas menores que o valor do $DV_{0,9}$), o percentual de gotas menores que 100 μm (V100) e a amplitude relativa (AR) (HEWITT, 2007; FERGUSON; HEWITT, 2014; HEIDARY et al., 2014).

O diâmetro mediano volumétrico (DMV) é o diâmetro da gota que divide o volume das gotas formadas em duas partes, em que o volume das gotas acima do DMV é o mesmo das gotas que estão abaixo do DMV (MUGELE; EVANS, 1951; TATE; JANSEN, 1966; GOERING; SMITH, 1978) e a amplitude relativa está relacionada diretamente à uniformidade do espectro de gotas, sendo calculada pela diferença entre $DV_{0,9}$ e $DV_{0,1}$ dividido pelo DMV, em que o maior valor representa uma menor uniformidade da pulverização (CUNHA et al., 2004; SASAKI et al., 2016).

Os parâmetros analisados no espectro de gotas indicam o potencial de deriva de uma pulverização, em que o DMV e o V100 apresentam uma correlação com esse potencial, e o risco de deriva aumenta à medida que os valores de DMV diminuem e de V100 aumentam. (ANTUNIASSI et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2015).

Segundo Johnson e Swetnam (1996), para uma eficiente pulverização deverão ser utilizadas pontas que formem gotas com menor variação de tamanho e apresentem distribuição uniforme do volume de calda determinado, cobertura satisfatória e baixo risco de deriva.

Os diferentes modelos de ponta formam gotas em diferentes faixas de tamanho. Pontas sem indução de ar geram gotas menores quando comparadas às pontas com indução de ar e o aumento da pressão promoverá a formação de gotas mais finas. Essa diminuição do tamanho das gotas causará maior risco da deriva em pontas sem indução de ar quando comparadas aos modelos com indução de ar, conseqüentemente a utilização de pontas que produzem gotas mais grossas e pressões mais baixas são estratégias para que se diminua o risco de deriva (COSTA et al., 2012; SASAKI et al., 2016).

A interação entre os componentes de pulverização com diferentes defensivos agrícolas e adjuvantes pode causar variações no processo de formação de gotas, apesar das pontas serem a parte responsável pelo tamanho das gotas em função da pressão de trabalho. Para Miller e Butler Ellis (2000), emulsões oleosas geram gotas mais grossas quando comparadas aos surfactantes, porém, diferentemente das pontas convencionais, as pontas com indução de ar são mais sensíveis quanto a alterações na tensão superficial e viscosidade da calda. Nessa mesma linha, Mota et al. (2011) citaram que o fato da ponta ter indução de ar ou não acaba interferindo em como o espectro de gotas será formado. Adjuvantes tensoativos a base de copolímero de poliéster e silicone e nonil fenoxi poli etanol tiveram comportamentos diferentes em pontas com e sem indução de ar.

2.3 Características físico-químicas de caldas de pulverização

As caldas de pulverização possuem características físico-químicas distintas de acordo com o tipo de defensivo agrícola e/ou adjuvantes utilizados. Herbicidas sistêmicos normalmente são aplicados com a adição de adjuvantes e algumas das propriedades que se modificam na calda são a capacidade de molhamento, o pH, a concentração micelar crítica (CMC), o balanço hidrofílico-lipofílico (BHL), entre outros (GREEN e HAZEN, 1998). Os adjuvantes tensoativos ou surfactantes têm a capacidade de modificar a orientação das moléculas entre dois líquidos ou entre líquido e superfície vegetal, aumentando a capacidade de penetração de herbicidas sistêmicos pelo equilíbrio do BHL. Isso se dá pelo fato de que a calda modificada pelo adjuvante possui menor tensão superficial e, conseqüentemente, melhor distribuição sobre a camada hidrofóbica das folhas, facilitando sua penetração (DURIGAN, 1993; WIDYANINGTYAS et al., 2016)

A viscosidade e a tensão superficial são algumas das propriedades físicas sensíveis às mudanças que ocorrem na calda ao se adicionar adjuvantes. Christofolletti (1999) cita que uma maior viscosidade e tensão superficial irão exigir mais energia durante a pulverização, fazendo com que o cisalhamento do líquido seja mais difícil, resultando em uma pulverização com gotas mais grossas.

A tensão superficial é a força existente na superfície dos líquidos pela tendência das moléculas se atraírem pelas forças de coesão. A água apresenta tensão superficial a 25°C de $72,6 \times 10^{-5} \text{ N cm}^{-1}$. Como não há moléculas acima da superfície do líquido, há uma força de atração para o centro gerando uma força de compressão que tende a diminuir a área superficial ocupada pelo líquido (BEHRING et al, 2003). Essa força de coesão entre as moléculas interfere no molhamento das superfícies hidrofóbicas, impedindo o espalhamento da gota sobre as folhas (KOGAN e PEREZ, 2003; SILVA et al., 2006; GHOSH, 2014).

O potencial de retenção da calda na folha é importante para penetração eficiente do produto na planta e conseqüentemente maior atividade biológica (GRANGEOT et al., 2006; PATHAN et al., 2007). Segundo Taylor (2011), se a calda não for otimizada com a redução da tensão superficial, a gota poderá se chocar nas estruturas hidrofóbicas das folhas (cutina e cera) e rebater, caindo ao chão, resultando na perda do produto e na ineficiência da pulverização. Ainda de acordo com o autor, a retenção da calda na planta é controlada por fatores como a tensão superficial dinâmica da

calda, as propriedades da superfície foliar, tamanho e a velocidade da gota pulverizada, adjuvantes, concentração da calda de pulverização e a densidade do enfolhamento da planta

De maneira geral, há dois métodos para avaliar a tensão superficial de um líquido que se complementam, através da medida da tensão superficial estática e pela medida da tensão superficial dinâmica (IOST e RAETANO, 2010). Alguns autores mostraram que a retenção ou atividade biológica dos produtos não se correlacionam com a tensão superficial estática, mas apresenta uma forte correlação com tensão superficial dinâmica (GREEN e GREEN, 1991). Essa diferença se dá pelo tempo de deslocamento da gota da ponta de pulverização até a superfície foliar, podendo variar em função da altura da barra e da velocidade da gota (DE RUITER et al., 1990). Durante a formação da gota, ao passar pela ponta de pulverização ela se encontra em uma superfície limpa onde o surfactante se difunde durante o trajeto da gota até o alvo, e como o tempo da gota até atingir a folha é curto, a tensão superficial não está no seu equilíbrio final (TAYLOR, 2011).

A tensão superficial dinâmica nos permite avaliar o comportamento da tensão superficial em função do tempo (idade da superfície) e analisar qual comportamento o líquido terá ao atingir uma idade de superfície maior.

Os surfactantes classificados como super-espalhantes facilitam a absorção de herbicidas sistêmicos pela planta por reduzirem a tensão superficial estática da solução a 22 mN m^{-1} (FRANCO et al. 2012). Essa absorção mais rápida pela folha aumenta a eficiência do defensivo agrícola em caso de chuva após a aplicação (ANTUNIASSI et al., 2010). Por exemplo, algumas formulações de glyphosate podem demorar mais de três horas para ser absorvido pela planta e, no caso de chuva antes desse período, o produto será diluído ou lavado da planta antes de efetuar o controle necessário (FRANCO et al., 2012).

2.4 Glyphosate, 2,4-D e adjuvantes tensoativos

2.4.1 Características do glyphosate

O glyphosate é um herbicida pós-emergente pertencente ao grupo químico das glicinas substituídas e apresenta ação sistêmica, tendo um amplo espectro de controle nas plantas monocotiledôneas e dicotiledôneas (GALLI, 2009). Desde 1974 vem

sendo utilizado como forma de controle químico das plantas daninhas e sua ação não-seletiva, em conjunto com seus aspectos toxicológicos e ecotoxicológicos positivos, facilidade de manuseio e baixo custo, fizeram com que essa molécula tivesse uma ampla utilização em todo o mundo (HALTER, 2009).

O glyphosate é rapidamente degradado pelos microrganismos no solo a ácido aminometil fosfônico (AMPA) e dióxido de carbono (CO₂), além de apresentar alta taxa de sorção aos coloides do solo (PRATA et al., 2003). Esses fatores colocaram o glyphosate como o principal herbicida utilizado no mundo, assim como no Brasil (GALLI, 2009).

As propriedades físico-químicas do glyphosate apresentam alta solubilidade em água ($S_w = 11,6 \text{ g L}^{-1}$), baixa hidrofobicidade ($\log K_{ow} = -4,1$) e elevado potencial de sorção às partículas do solo ($K_{oc} = 300 \text{ a } 20.100 \text{ L kg}^{-1}$), tendo baixo poder de lixiviação no solo (REGITANO e CASTRO, 2009). Essa molécula apresenta comportamento zwitteriônico, ou seja, o pH do meio influencia na sua configuração iônica, podendo apresentar cargas positivas e negativas. Isso se dá ao fato da existência de três grupos funcionais ionizáveis: os grupos ácidos fosfônico ($-\text{H}_2\text{PO}_3$) e carboxílico ($-\text{COOH}$) e o grupo básico amina ($-\text{NH}$) em uma molécula com baixo peso molecular ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5$, $169,1 \text{ g mol}^{-1}$) (REGITANO e CASTRO, 2009).

Essa molécula age após ser absorvida pelas folhas das plantas, transportada para o sistema vascular e translocada via simplástica através do floema para diferentes partes da planta, sempre no sentido das folhas novas formadoras de açúcares para regiões de dreno dos fotoassimilados, e então para o sítio de ação, inibindo a enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfatase sintase (EPSPs) interferindo na formação de compostos fundamentais para o desenvolvimento da planta como os aminoácidos aromáticos triptofano, fenilalanina e tirosina e reduzindo a síntese de proteínas e clorofila, além de aumentar a produção e concentração de etileno e ácido indol-3-acético (AIA) (STEINRUCKEN e AMRHEIN, 1980; HERRMANN e WEAVER; GALLI, 2009)

A sua penetração ocorre através de rápida absorção inicial pelas estruturas polares existentes na cutícula seguida de absorção simplástica lenta (WANG 2007; DENIS; DELROT, 2015). Esse processo pode ser mais ou menos eficiente por depender de fatores como idade da planta, espécie, concentração de herbicida na calda e utilização de surfactantes (MONQUERO et al., 2004).

Através de proteínas transportadoras de fosfato (PHT) na membrana plasmática ou pela absorção passiva não facilitada, o glyphosate é absorvido (MERVOSH; BALKE, 1991; DENIS; DELROT, 2015), e então translocado pelos tecidos vasculares ao sítio de ação do herbicida, principalmente via floema, mas também pelos plasmodesmos (JACHETTA et al., 1986; SATICHIVI et al., 2000).

As formulações de glyphosate apresentam efeito significativo no modo que esse herbicida será absorvido pela planta. Formulações de sal de glyphosate, ao invés do ácido, promovem melhor solubilidade do mesmo à água (FRANZ et al., 1997).

Como forma de complementar o controle químico, o glyphosate é muito utilizado em mistura com 2,4-D, tendo lançamentos de produtos que contam com a mistura das duas moléculas na mesma formulação. A utilização das duas moléculas em conjunto vem de forma a complementar o espectro de controle do glyphosate, uma vez que há espécies de plantas daninhas resistentes ao mesmo. Pesquisas mostram que a associação desses dois herbicidas gera sinergismo, aumentando a eficácia do controle das plantas daninhas e, conseqüentemente gerando intenso uso dessa mistura (RAMOS e DURIGAN, 1996; TAKANO et al., 2013). Marchesi (2016) avaliou a interação entre os dois herbicidas para controle de *Conyza canadensis* e concluiu que a mistura aumentou a absorção e eficácia do 2,4-D.

2.4.2 Características do 2,4-D

O 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais antigos no mercado, sendo comercialmente utilizado desde a década de 1940. É considerado um ácido fraco com pKa igual a 2,8 (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011), podendo ser formulado tanto como ácido, quanto sal ou éster (TU et al., 2001). Apesar de ser considerado altamente tóxico até os dias de hoje, essa fama se deu por conta dos tempos da Guerra do Vietnã pelo uso do Agente Laranja.

No entanto, o Agente Laranja era um herbicida utilizado para desfolhar as florestas vietnamitas e era formado por 2,4-D e 2,4,5-T (2,4,5-triclorofenoxiacético) (STELLMAN et al., 2003). A toxicidade desse herbicida se dava por conta de uma dioxina formada no processo de produção do 2,4,5-T, essa sim apresentando riscos de causar contaminação em seres humanos. A 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) é a dioxina formada a partir do 2,4,5-T durante falha no processo de produção (STELLMAN et al., 2003; NATIONAL ACADEMIES PRESS, 2014).

Há uma nova formulação de 2,4-D a partir de sal de colina e já se encontra registrada no Brasil (AGROFIT, 2017). As formulações existentes até então correspondiam aos sais de amina ou ésteres. As diferentes formulações apresentavam comportamentos distintos no ambiente. As aminas são menos eficientes em atravessarem a cutícula da folha e são menos resistentes à lavagem por chuva depois da aplicação por possuírem solubilidade maior na água (NICE et al., 2004; ROMAN et al., 2007). As formulações ésteres têm alta volatilidade e por essa questão não são mais comercializadas no país há mais de duas décadas (ROMAN et al., 2007). No mundo, a formulação mais utilizada é a aminas, tendo destaque as dimetilaminas (MARCHESI, 2016).

A formulação colina tem menor exposição da sua carga por possuir grupos químicos maiores (três grupos metila) quando comparada à formulação dimetilamina (dois grupos metila) (FIGUEIREDO, 2015). A formulação amina interage mais intensamente com ânions e menos intensamente com cátions presentes no sistema. A formulação colina apresenta menor volatilidade (constante de Henry= $1,4 \cdot 10^{-16}$ atm m³ mol⁻¹) do que a formulação dimetilamina (constante de Henry= $8,6 \cdot 10^{-6}$ atm m³ mol⁻¹). Porém, essas diferenças entre as formulações não causam nenhuma interferência no interior da planta após serem absorvidas pelas folhas, pois são convertidas na forma ativa ácida após perderem seus cátions (NICE et al., 2004; ROMAN et al., 2007).

O 2,4-D apesar de ser potencialmente móvel no solo, apresenta rápida degradação principalmente por microrganismos, minimizando problemas com lixiviação. Apresenta coeficiente de sorção (Koc) médio de 20 mL g⁻¹ para ácido e sais de amina, e 100 mL g⁻¹ para ésteres e a meia-vida no campo é de 10 dias (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

Sua ação sobre plantas dicotiledôneas e a seletividade em culturas monocotiledôneas faz com que seja uma ferramenta importante no controle de plantas daninhas resistentes ao glyphosate. É um herbicida mimetizador de auxina e atua causando crescimento acelerado da planta nos mais diversos tecidos. Os principais sintomas apresentados pela planta após a aplicação do 2,4-D são epinastia, e crescimento exagerado e acelerado de outros tecidos como raízes e gemas. Seus efeitos surgem rapidamente, dentro de algumas horas, e esse excesso de crescimento acaba levando a planta à morte. Devido a essa eficácia é um dos herbicidas mais utilizados atualmente (VARGAS; ROMAN, 2006; RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

Essa molécula também age de forma sistêmica nas plantas, sendo absorvido pelas folhas e translocado a toda planta, tendo os mesmos empecilhos de absorção do glyphosate, como a cerosidade das folhas.

As principais culturas onde o 2,4-D é utilizado são as monocotiledôneas como arroz, milho e cana-de-açúcar (VARGAS; ROMAN, 2006), mas também é utilizado como dessecante em pré-plantio na cultura da soja e milho em sistema de plantio direto. Entretanto, pela característica de controlar apenas plantas dicotiledôneas há a necessidade da mistura com herbicidas que controlem também as gramíneas como, por exemplo, o glyphosate (CHRISTOFOLLETI et al., 2001; VARGAS et al., 2007).

2.4.3 Adjuvantes tensoativos

O adjuvante de acordo com 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, é o “produto utilizado em mistura com produtos formulados para melhorar a sua aplicação”. Mas a definição encontrada na literatura especializada diz que adjuvante é qualquer substância adicionada a uma formulação ou à calda de pulverização, que melhora a eficácia do defensivo agrícola, mas que não possui efeito biológico próprio. (HAZEN, 2000; ARAÚJO; RAETANO, 2011; CARVALHO, 2016).

As melhorias da calda em função desses produtos são variáveis de acordo com o tipo de adjuvante, podendo atuar na redução da deriva, no espalhamento, molhamento e aderência da calda no alvo. Porém, essas melhorias são influenciadas pelo modelo de ponta utilizado durante a aplicação, não podendo descartar essa variável ao se fazer a escolha do produto adjuvante a ser utilizado (CUNHA et al., 2010).

As diferentes funções dos adjuvantes implicam na necessidade do conhecimento do comportamento que cada calda terá. Carbonari et al. (2005) citam que a utilização adequada dos adjuvantes tem capacidade de reduzir as perdas da pulverização para o ambiente, e tem influência direta na qualidade do tratamento fitossanitário.

Determinados adjuvantes melhoram a eficiência de herbicidas por aumentarem a capacidade de molhamento da calda ao reduzir a tensão superficial e o ângulo de contato da gota com o alvo, além disso, facilitam a penetração de produtos sistêmicos pela cutícula das plantas (SINGH e MACK, 1993).

Essas diferenças envolvem aspectos físicos, químicos e biológicos, e como exemplo, Butler-Ellis et al. (2001) citam que adjuvantes surfactantes, que aumentam a lipofilicidade da calda no alvo, reduzem a tensão superficial do líquido atuando nas propriedades das moléculas e causando efeito indireto no espectro de gotas gerado pela pulverização desses produtos.

Pelo fato de os adjuvantes apresentarem diferenças, tanto no modo de interação com a calda, como na interação entre pontas e pressões de trabalho, pode haver a utilização equivocada dos mesmos, não trazendo benefícios para a aplicação. As características diferentes de cada adjuvante, e a classificação desses produtos dentro de uma mesma classe sem diferenciação entre as funções e os efeitos que promovem na pulverização, tornam esse processo suscetível à erros no momento da escolha do adjuvante (ANTUNIASSI; BAIO, 2008).

Os adjuvantes mais comuns encontrados no mercado são os surfactantes, ou adjuvantes tensoativos, que reduzem a tensão superficial de um líquido na interface entre líquido e ar (líquido-gás) (RODRIGUES, 2009). O processo de formação das gotas, e o modo como irão se comportar ao atingir o alvo, são influenciados pelas mudanças que os surfactantes promovem na calda (MILLER e BUTLER-ELLIS, 2000).

Os surfactantes têm a capacidade de causar alterações na lipofilicidade e espalhamento, na adesão e retenção das gotas pulverizadas sobre as folhas (SCHÖNHERR et al., 1991). Stock e Holloway (1993) citam que adjuvantes tensoativos agem aumentando a área de contato das gotas no alvo, facilitando a absorção e rompendo as ceras da cutícula da folha. Pelo fato dos surfactantes reduzirem a tensão superficial, o nível de molhamento de soluções aquosas, tanto em alvos artificiais como naturais, aumenta, apesar de ser uma propriedade dependente das características da planta (IOST e RAETANO, 2010)

De maneira geral, os surfactantes possuem cadeia longa de hidrocarbonetos lipofílicos e um grupo polar hidrofílico (KUMAR, 2014), ou seja, apresentam uma parte polar (hidrofílica) e uma parte apolar (lipofílica). Por esse fato, podem interagir com as estruturas cerosas das folhas das plantas, com herbicidas lipofílicos, e com líquidos polares, facilitando a mistura e a aplicação com água. Dentre os adjuvantes tensoativos, podemos classificá-los em diferentes grupos como, emulsões oleosas, surfactantes iônicos e não-iônicos e surfactantes organossiliconados (RODRIGUES, 2009).

Outras características dos adjuvantes surfactantes são capacidade de emulsificação, molhamento, espalhamento por reduzirem a tensão superficial após atingir a concentração crítica micelar (CMC). A CMC é o ponto onde micelas são formadas pelo adjuvante e há a estabilização na tensão superficial do líquido (MANGLIK et al., 2001). As micelas são estruturas capazes de envolver moléculas hidrofóbicas e possibilitar a mistura das mesmas com a água, tornando mais fácil a diluição de produtos à base de óleos e a interação das caldas de pulverização diluídas em água com as estruturas lipofílicas das plantas pelo aumento da lipofilicidade e do BHL. Essas estruturas são formadas por diversas moléculas surfactantes, arranjadas em forma esférica que envolvem substâncias lipídicas. As micelas se orientam com a calda lipofílica no interior e a cabeça lipofóbica na região exterior da micela. Dentre os tensoativos, os organossiliconados são os que mais reduzem a tensão superficial (KNOCHE, 1994; MONTÓRIO, 2001).

Pelo efeito que os adjuvantes tensoativos causam nas caldas de pulverização, há a necessidade de entendimento de como a tensão superficial pode influenciar a pulverização, no que diz respeito ao espectro de gotas formado e o risco potencial de deriva, complementando as avaliações de tensão superficial e tamanho de gotas pulverizadas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local da pesquisa

A condução da pesquisa foi realizada na Fazenda Experimental Lageado da Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP, em Botucatu – SP, nos laboratórios do Núcleo de Ensaio de Máquinas e Pneus Agrofloretais (NEMPA) e no Laboratório de Análises Físico-químicas da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, em Mauá/SP. O experimento foi realizado em laboratório climatizado e monitorado durante a execução de cada tratamento, mantendo as condições ideais para análises físico-químicas e pulverização de defensivos agrícolas.

3.2 Tratamentos

Foram comparadas nove caldas (Tabela 1) aplicadas por meio de dois modelos de pontas de pulverização, sendo uma ponta de jato plano de uso ampliado sem indução de ar e jato plano de uso ampliado com indução de ar (Tabela 2). Para ambos os casos, a pressão de trabalho foi de 276 kPa (40 psi). A descrição dos produtos encontra-se na Tabela 3.

Tabela 1 - Descrição dos tratamentos utilizados para as análises de espectro de gotas.

Tratamento (composição da calda)	Dose do herbicida (L ou g de p.c. ha ⁻¹)	Dose do herbicida* (mL ou g de p.c. L ⁻¹)	Dose do adjuvante % (v v ⁻¹)	Sigla
Glyphosate	2	20	-	GLY
Glyphosate + Agral	2	20	0,1	GLY+AGR
Glyphosate + Silwet L77 Ag	2	20	0,1	GLY+SIL
Glyphosate + Surfom DRT 8575	2	20	0,25	GLY+SUR
2,4-D	1	10	-	DMA
Glyphosate + 2,4-D	2+1	20+10	-	GLY+DMA
Glyphosate + 2,4-D + Agral	2+1	20+10	0,1	GLY+DMA+AGR
Glyphosate + 2,4-D + Silwet L77 Ag	2+1	20+10	0,1	GLY+DMA+SIL
Glyphosate + 2,4-D + Surfom DRT 8575	2+1	20+10	0,25	GLY+DMA+SUR

* Simulando volume de calda de 100 L ha⁻¹

Tabela 2 - Descrição das pontas de pulverização e abreviaturas.

Nome comercial	Abreviatura	Tipo de ponta	Ângulo e vazão nominal (gal min ⁻¹)
Extended Range*	XR	Jato plano de faixa ampliada	110 02
Air Induction Extended Range*	AIXR	Jato plano de faixa ampliada com indução de ar (Venturi II)	110 02

* Fabricante – Spraying Systems

Tabela 3 - Descrição dos produtos.

Nome comercial	Componente(s) principal(is)* ou Ingrediente ativo*	Formulação	Indicação de uso*	Concentração do ingrediente ativo (g L ⁻¹) ou (g kg ⁻¹)
Agral**	Nonil Fenoxi Poli (Etilenoxi) Etano	SL	Espalhante adesivo não iônico	-
Silwet L-77 Ag***	Copolímero de poliéter e silicone	SL	Espalhante adesivo não iônico	-
Surfom DRT 8575****	Etoxilato de nonilfenol e Benzenossulfonatos de cadeia ramificada	SL	Redutor de deriva	-
DMA 806 BR®*****	2,4-D, Sal Dimetilamina	SL	Herbicida de pós emergência	806
RoundUp Transorb®*****	Glyphosate, Sal Isopropilamina	SL	Herbicida de pós emergência	480

* Informações fornecidas pelos fabricantes.

** Titular do registro - Syngenta Proteção de Cultivos Ltda.

*** Titular do registro – Momentive Performance Materials USA, Inc.

**** Titular do registro – Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.

***** Titular do registro – Dow Agrosiences Industrial Ltda.

***** Titular do registro – Monsanto do Brasil Ltda

3.3 Análise do espectro de gotas

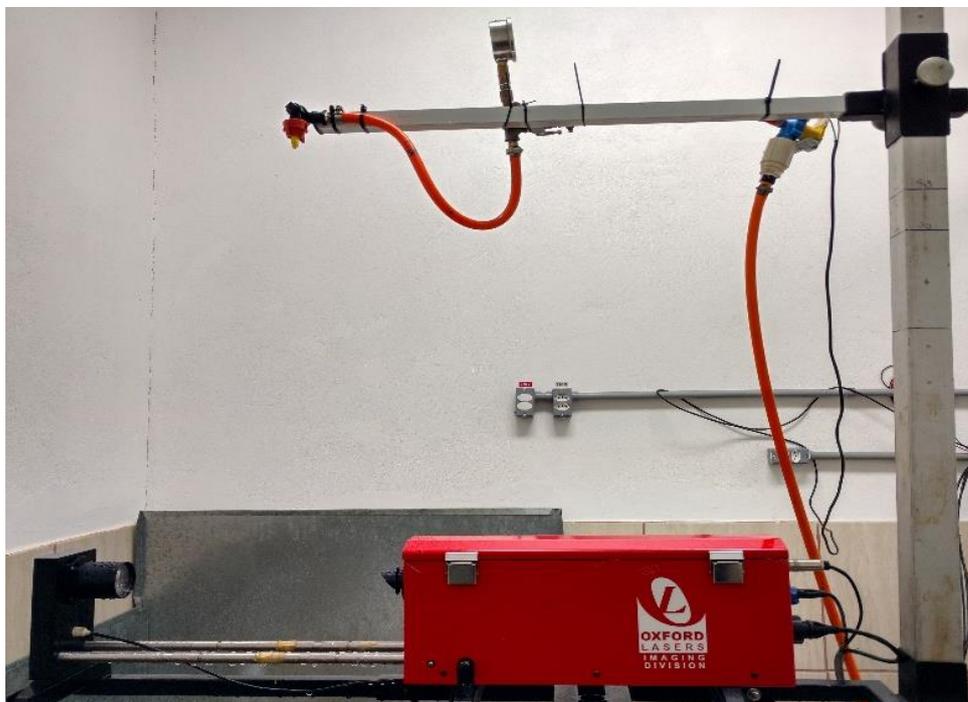
A pulverização das caldas foi feita através de um sistema pressurizado, conectando um cilindro de inox, com 8 litros de capacidade, à ponta de pulverização para simulação em laboratório. Os modelos de pontas utilizadas estão na Figura 1.

Figura 1 - Pontas de pulverização modelo XR 11002 e AIXR 11002



O espectro de gotas foi determinado utilizando-se um equipamento analisador de partículas em tempo real VisiSize Portable (Oxford Lasers Ltd / UK), posicionado 50 cm abaixo da ponta de pulverização e 20 cm a frente da lente da câmera (Figura 2). Para a análise do espectro de gotas gerado foi utilizado o software Particle/Droplet Image Analysis (PDIA). Esse programa analisa a dispersão do espectro de gotas, e as análises feitas foram diâmetro médio volumétrico (DMV), a percentagem de gotas menores que 100 μm (V100) e a amplitude relativa (AR). As imagens são obtidas por conjunto de lentes e câmera, capturando as partículas pulverizadas e gerando informações sobre o diâmetro de gotas a 10%, 50% e 90% do volume de gotas formadas. Cada tratamento foi composto por cinco repetições, e cada repetição se encerrava automaticamente após a leitura de 10000 gotas.

Figura 2 - Estrutura para analisador de partículas modelo VisiSize Portable com ponta de pulverização a 50 cm de altura.



3.4 Análise dos parâmetros físico-químicos das caldas

Os parâmetros físicos-químicos avaliados foram viscosidade e tensão superficial estática e dinâmica. A leitura da viscosidade foi feita através de um viscosímetro de rotação (Brookfield, modelo LVDV-III+), onde preencheu-se o recipiente do equipamento com 15 mL da calda a ser avaliada, com cinco repetições. O equipamento utiliza um cilindro de 100 mm (spindle de referência S-28) rotacionando a 60 rpm, e pela ação do giro do equipamento e a resistência gerada pelo líquido chega-se à viscosidade da calda (Figura 3). Todas as amostras foram analisadas a 20°C e a lavagem do cilindro realizada a cada troca de tratamento.

Figura 3 - Viscosímetro rotacional Brookfield, modelo LVDV-II+. No detalhe o spindle utilizado e o sentido de rotação.



Para avaliação da tensão superficial, foram utilizados dois métodos. O primeiro método é a análise da tensão superficial estática (TSe) e o segundo a tensão superficial dinâmica (TSd). Os dois métodos se complementam e a diferença principal é a possibilidade de avaliar a variação da tensão superficial no decorrer do tempo pelo método de TSd.

A tensão superficial estática foi analisada pelo método gravimétrico por meio da contagem de 10 gotas e diferença de peso entre os líquidos, seguindo metodologia de Costa (1997) e Corrêa; Velini (2002). Foram feitas cinco repetições por tratamento.

A Equação 1 foi utilizada para calcular a tensão superficial estáticas dos tratamentos:

$$TS_c = \frac{m_c \cdot TS_{\text{água}}}{m_{\text{água}}} \quad (1)$$

Em que:

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

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

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

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

Essa análise foi feita em parceria com o Laboratório de Análises Físico-químicas da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, através de tensiômetro por pressão máxima de bolha (Krüss, modelo BP100) (Figura 4). Para essa análise foi preenchido um recipiente com 50 mL da calda a ser analisada em temperatura constante de 25°C , selecionou-se um capilar de diâmetro conhecido ($0,232 \text{ mm}$), em que, para geração de bolhas na calda, é acionado um dispositivo pressurizador. Os dados foram analisados pelo software Krüss Laboratory Desktop.

Figura 4 - Tensiômetro por pressão máxima de bolha Krüss, modelo BP100.



3.5 Análises estatísticas

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema de parcelas subdivididas 9 x 2 (9 caldas x 2 pontas), totalizando 18 tratamentos com 10 repetições.

Para o espectro de gotas ($DV_{0,1}$, DMV e $DV_{0,9}$), o percentual de gotas menores que $100\mu\text{m}$ (V100) e a amplitude relativa (AR) utilizou-se do método de análise de variância (ANOVA) com o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os valores médios de tensão superficial e viscosidade foram comparados pelo Intervalo de Confiança a 95% de probabilidade (IC 95%).

Buscou-se encontrar correlações entre as caldas para tensão superficial estática e dinâmica através do software STATISTICA 8.0 (data analysis software system), utilizando o coeficiente de correlação de Pearson ($P < 0,05$). As análises de correlações objetivaram elucidar as interações entre diferentes caldas de pulverização e modelos de ponta.

Para estabelecer se as correlações encontradas eram fortes ou fracas, utilizou-se valores estabelecidos em literatura, de acordo com a Figura 5.

Tabela 4 - Grau de correlações (Adaptado de Landis e Koch, 1977).

Valor de ρ (+ ou -)	Interpretação
0,00 a 0,19	Correlação bem fraca
0,20 a 0,39	Correlação fraca
0,40 a 0,69	Correlação moderada
0,70 a 0,89	Correlação forte
0,90 a 1,00	Correlação muito forte

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectro de gotas

Os valores médios para os parâmetros analisados de espectro de gotas estão apresentados na Tabela 4 (XR 11002) e Tabela 5 (AIXR 11002).

Tabela 5 - Médias das variáveis: diâmetro mediano volumétrico (DMV), percentual de gotas menores que 100 µm (V100) e amplitude relativa (AR). Ponta XR 11002.

Fatores de Variação	DMV	V100	AR
TRATAMENTOS	(µm)	(%)	
Glyphosate	130,04bcd	30,69ab	1,18a
Glyphosate + Agral	129,90bcd	28,02cd	1,12ab
Glyphosate + Silwet	129,78bcd	29,61bc	1,17a
Glyphosate + Surfom DRT 8575	151,97a	12,21e	1,05c
2,4-D	132,02b	28,59bc	1,15a
Glyphosate + 2,4-D	131,09b	30,95ab	1,17a
Glyphosate + 2,4-D + Agral	130,73bc	30,40abc	1,15a
Glyphosate + 2,4-D + Silwet	126,96cd	32,50a	1,18a
Glyphosate + 2,4-D + Surfom DRT 8575	126,28d	25,95d	1,06bc
CV (%)	2,11	6,65	4,22
Teste F	75,8606 **	109,9025 **	11,2897**
DMS	3,97806	2,62258	0,06831

As médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. ** significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$). C.V. (%) coeficiente de variação em porcentagem.

Tabela 6 - Médias das variáveis: diâmetro mediano volumétrico (DMV), percentual de gotas menores que 100 µm (V100) e amplitude relativa (AR). Ponta AIXR 11002

Fatores de Variação	DMV	V100	AR
TRATAMENTOS	(µm)	(%)	
Glyphosate	167,16fg	16,39a	1,95a
Glyphosate + Agral	172,91ef	14,72b	1,96a
Glyphosate + Silwet	165,94g	15,91ab	1,92a
Glyphosate + Surfom DRT 8575	295,04a	2,95f	1,38c
2,4-D	220,58b	10,51d	1,88ab
Glyphosate + 2,4-D	175,41de	11,93cd	1,78b
Glyphosate + 2,4-D + Agral	176,62de	13,10c	1,85ab
Glyphosate + 2,4-D + Silwet	181,83d	12,35c	1,77b
Glyphosate + 2,4-D + Surfom DRT 8575	204,27c	7,32e	1,93a
CV (%)	2,41	9,38	4,43
Teste F	771,9085**	154,3742**	48,7996**
DMS	6,72714	1,56352	0,11516

As médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. ** significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$). C.V. (%) coeficiente de variação em porcentagem.

4.1.1 Diâmetro Mediano Volumétrico (DMV)

Os resultados de diâmetro mediano volumétrico (DMV) entre as diferentes caldas com a ponta XR estão apresentados na Figura 6. Para essa ponta, o DMV variou em um intervalo entre 126 µm (GLY+DMA+SUR) a 151 µm (GLY+SUR), tendo diferenças significativas entre si. Na comparação das caldas sem adjuvantes não houveram diferenças significativas nos valores de DMV. Para as caldas contendo glyphosate e adjuvante apenas, GLY+SUR aumentou significativamente o valor de DMV. Para as caldas contendo adjuvante, glyphosate e 2,4-D, somente o tratamento GLY+DMA+AG (130,73 µm) obteve DMV maior em relação às demais misturas com DMA e adjuvante. Os tratamentos GLY+DMA+SIL e GLY+DMA+SUR reduziram o DMV, tendo comportamento inverso em comparação às caldas sem o DMA.

Os valores de diâmetro mediano volumétrico (DMV) para a ponta AIXR estão apresentados na Figura 7. O DMV variou em um intervalo entre 165 µm a 295 µm, em que o menor resultado foi para a calda GLY e o maior para GLY+SUR, tendo diferenças significativas entre si. Na comparação das caldas sem adjuvantes, o DMA (220 µm) apresentou maior valor de DMV, enquanto GLY (167 µm) foi o menor

resultado entre todos os tratamentos. Para as misturas contendo DMA, o tratamento GLY+DMA+SUR (204 μm) aumentou significativamente o valor do DMV, comparado às misturas com adjuvante

Figura 5 - Diâmetro mediano volumétrico (DMV) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas.

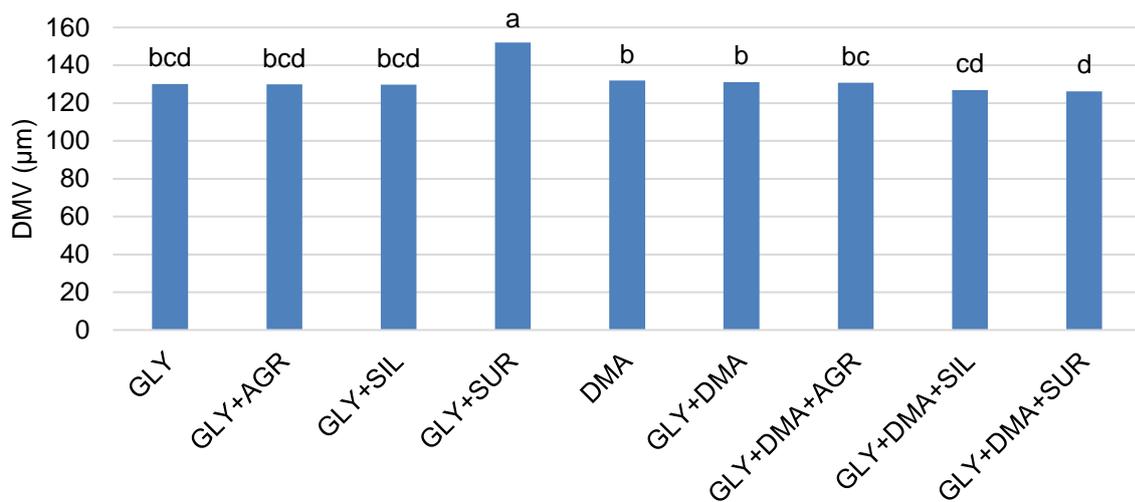
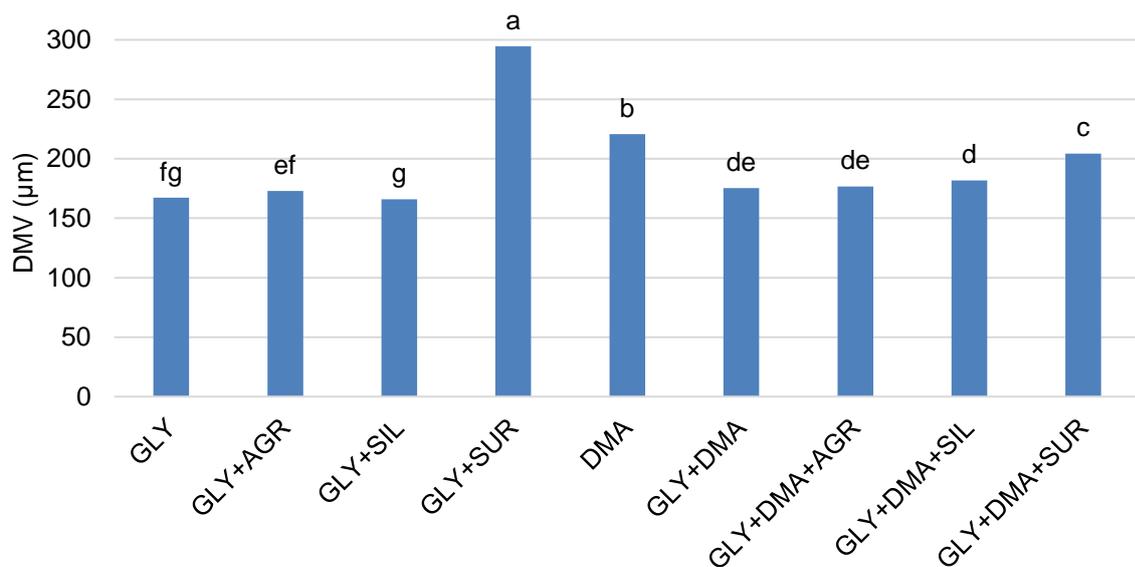


Figura 6 - Diâmetro mediano volumétrico (DMV) para a ponta AIXR 11002 com diferentes caldas.



Segundo Hall (2002), é esperada redução do DMV em caldas com surfactantes e aumento ao utilizar emulsões oleosas em pontas sem indução de ar. Neste trabalho

observou-se o aumento do DMV na presença da emulsão oleosa (Surfom DRT 8575), mas ao adicionar o 2,4-D, o efeito foi inverso ao esperado.

A redução do tamanho de gotas gera maior cobertura e penetração das gotas no alvo (MATTHEWS, 2000). Porém, com a redução do tamanho das gotas, as mesmas ficam mais susceptíveis às perdas por deriva, principalmente em condições meteorológicas adversas para pulverização, como ventos acima de 10 km h^{-1} (OZKAN, 1998). A escolha do tamanho das gotas depende do tipo de produto que está sendo aplicado. Aplicações de glyphosate e 2,4-D podem ser feitas com gotas maiores, uma vez que esses tipos de herbicidas são sistêmicos e não necessitam de excelente cobertura e/ou penetração das gotas no alvo.

Segundo Spanoghe et al (2007), os adjuvantes sofrem interferência na formação do espectro de gotas influenciado pelo modelo de ponta utilizado. Quando se utiliza pontas com indução de ar espera-se maior DMV em surfactantes que em adjuvantes de base oleosa. Em pontas sem indução de ar espera-se que haja redução do DMV em caldas com surfactantes e um aumento ao utilizar emulsões oleosas (HALL, 2000; CHECHETTO et al., 2013). Neste trabalho, observou-se o aumento do DMV na presença da emulsão oleosa, mas ao adicionar o 2,4-D, a capacidade de modificação do DMV foi reduzida. Conforme observado na ponta XR, para a ponta AIXR a interação entre os produtos utilizados interferiu no processo de formação das gotas.

4.1.2 Percentual de gotas menores que $100 \mu\text{m}$ (V100)

Os resultados do percentual do volume de gotas com diâmetro menor que $100 \mu\text{m}$ (V100) na ponta XR 11002 estão apresentados na Figura 8. O menor valor encontrado foi para a calda GLY + SUR, com 12,2%. e o maior para a calda GLY + DMA com 30,95%. Nos tratamentos contendo 2,4-D, apenas no tratamento com Surfom DRT 8575 houve diferença significativa. O uso de adjuvante favoreceu a redução das gotas menores que $100 \mu\text{m}$ apenas na ausência do 2,4-D. A mistura de formulações e ingrediente ativo interferiram no espectro de gotas ao serem pulverizadas misturas de defensivos agrícolas. Trabalhos avaliando diferentes formulações de defensivos agrícolas concluíram que há interferência nos parâmetros de espectro de gotas (CARVALHO, 2016; QUEIROZ et al., 2016), portanto, os resultados encontrados nesse trabalho estão de acordo com a tendência de interferência gerada pelos defensivos e adjuvantes utilizados.

Os valores de V100 para ponta AIXR 11002 encontram-se na Figura 9. O menor valor médio foi para a calda GLY + SUR, com 2,95%. e o maior para a calda GLY com 16,39%. Nos tratamentos contendo 2,4-D, o GLY+DMA+SUR geraram valores de 7,32%, tendo diferença significativa na redução das gotas menores que 100 μ m. Dentre os tratamentos com 2,4-D, a mistura GLY + DMA + SUR gerou menor quantidade de gotas menores que 100 μ m. O uso de adjuvante favoreceu a redução das gotas menores que 100 μ m apenas nos tratamentos com o adjuvante Surfom DRT 8575, ou seja, há diferença no espectro de gotas em função do adjuvante utilizado.

Figura 7- Percentual de gotas menores que 100 μ m (V100) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas.

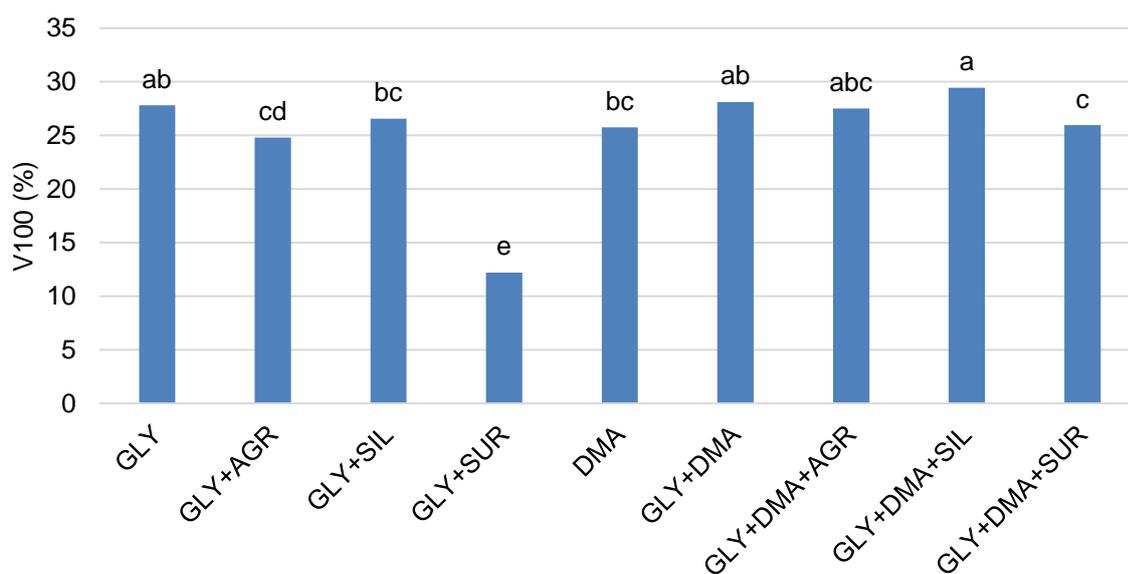
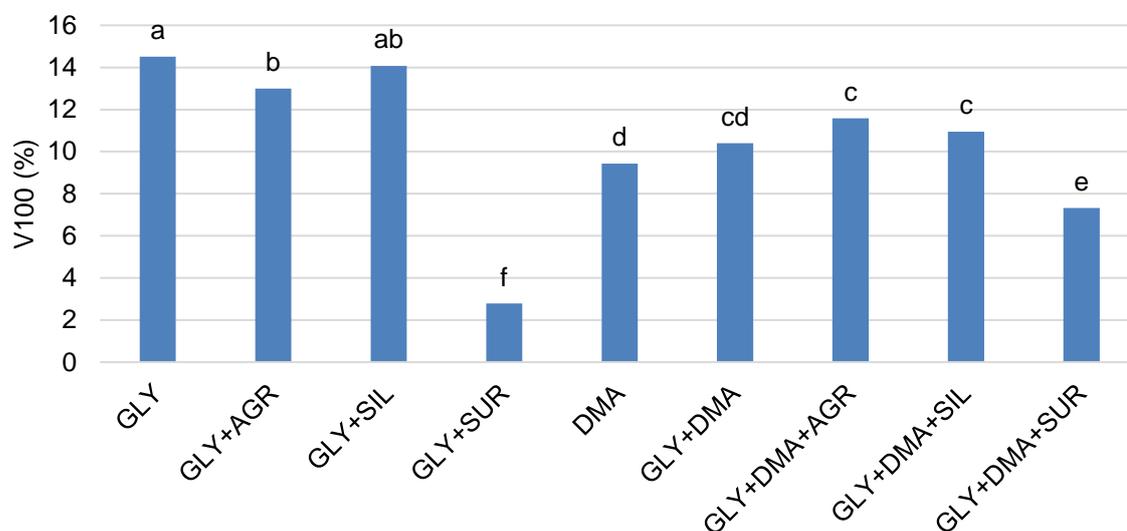


Figura 8 - Percentual de gotas menores que 100µm (V100) para a ponta AIXR 11002 com diferentes caldas.



O estudo de gotas com diâmetros inferiores a 100 µm é necessário pois o aumento do V100 está fortemente correlacionada com alto potencial de deriva (MATTHEWS, 2000; ANTUNIASSI, 2009; CHECHETTO, 2011; OLIVEIRA; ANTUNIASSI, 2012).

A utilização de uma ponta com indução de ar favoreceu a redução do risco de deriva formando espectro de gotas com baixo volume de gotas deriváveis. Somado a isso, a utilização do Surfom DRT 8575 apresentou o potencial máximo de redução do risco de deriva entre os tratamentos.

Segundo Mota (2011), as diferentes misturas com DMA utilizando a ponta XR não reduziram a quantidade de gotas menores que 100 µm, corroborando com os resultados deste trabalho. Dessa maneira, ao se fazer misturas de glyphosate e 2,4-D, independente da presença desses surfactantes, há maior risco de deriva em pontas sem indução de ar.

4.1.3 Amplitude Relativa (AR)

Os resultados (Figura 10) apontam que os tratamentos com o adjuvante Surfom DRT 8575 reduziram significativamente o valor da AR na ponta XR. Para todos os outros tratamentos não houve diferença significativa entre os resultados. A redução do valor da AR é preferível pois indica uma maior uniformidade no espectro de gotas, portanto quanto mais próximo de zero, mais uniforme o tamanho das gotas aplicadas

(CUNHA et al., 2004; HEWITT, 2007). Quando se tem um espectro de gotas com menor amplitude relativa, espera-se que o risco potencial de deriva diminua visto que o volume de gotas menores que o DMV é reduzido, conseqüentemente menos gotas ficam suscetíveis ao carregamento pelo vento e/ou evaporação.

A AR na ponta AIXR (Figura 11) apontam que o tratamento com o glyphosate e o adjuvante Surfom DRT 8575 reduziu significativamente o valor. Ao comparar com a ponta XR, houve diferença na AR para o tratamento GLY+DMA+SUR, onde para a ponta com indução de ar, não reduziu seu valor comparado às outras caldas. Para todos os outros tratamentos não houve diferença significativa entre os resultados e todos os tratamentos apresentaram maior amplitude relativa quando comparados aos tratamentos da ponta XR. O menor valor de AR é desejado para que se tenha uma aplicação mais uniforme (CUNHA et al., 2004).

Figura 9 - Amplitude relativa (AR) para a ponta XR 11002 com diferentes caldas.

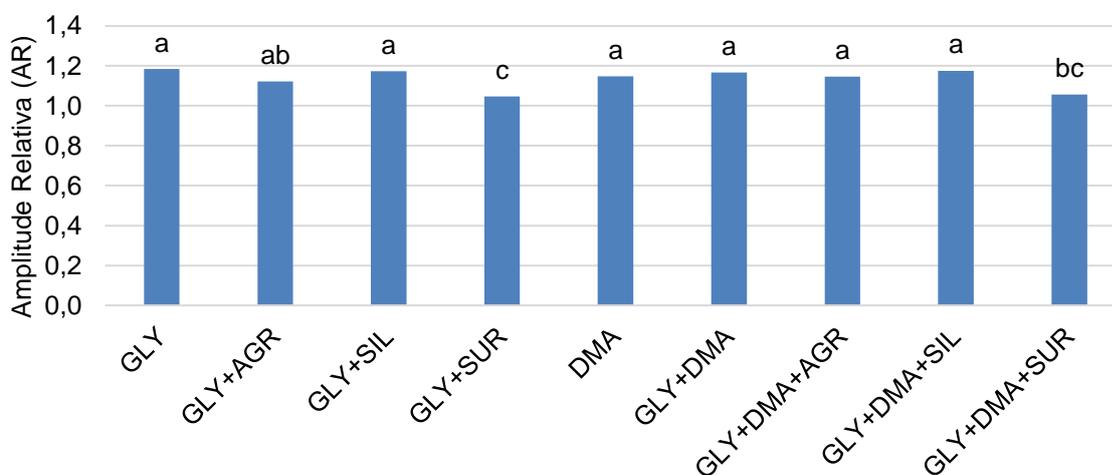
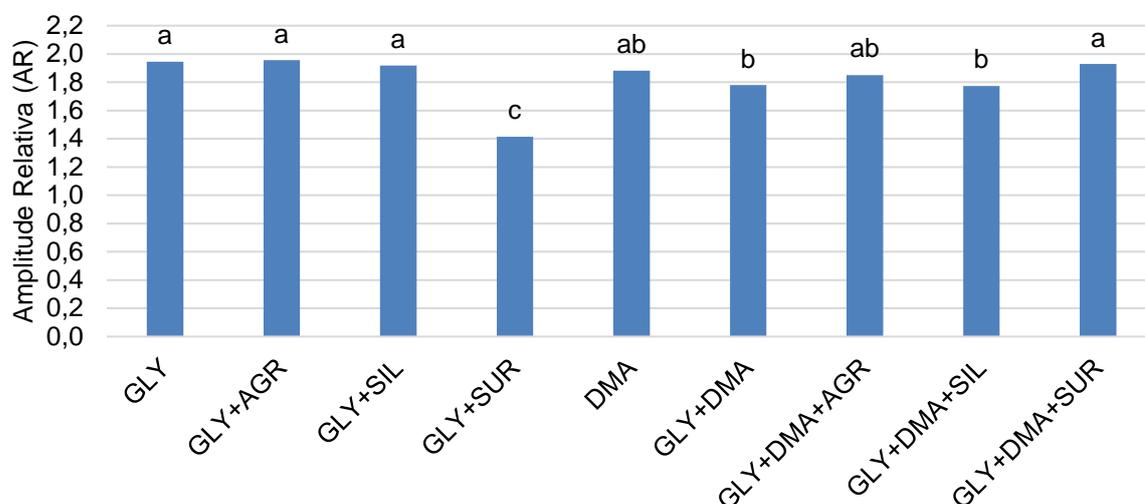


Figura 10 - Amplitude relativa (AR) para a ponta AIXR 11002 com diferentes caldas.



Comparativamente com a ponta sem indução de ar, o modelo AIXR apresentou um valor de AR maior, portanto apresenta maior desuniformidade em seu espectro de gotas. Madureira (2013) avaliando pontas com (JAI 120025) e sem indução de ar (GRD 12003) encontraram um resultado oposto ao observado neste trabalho. Segundo o autor, a ponta com indução de ar gerou maior uniformidade no tamanho das gotas em pulverizações de água, surfatantes e éster metilado, comparada à ponta sem indução de ar, fato esse também observado por Viana et al. (2010). Essa diferença encontrada pode estar relacionada com o fato das caldas serem misturas com defensivos agrícolas e/ou os modelos de ponta serem diferentes apesar da presença da indução de ar, portanto, além da presença ou não da indução de ar, modelos de fabricantes diferentes podem gerar resultados diferentes em relação ao espectro de gotas formado.

4.2 Tensão superficial estática (TSe) e dinâmica (TSd)

Os valores médios e estatísticas para tensão superficial estática estão apresentados na Tabela 6. Os resultados de TSe estão na Figura 12.

A tensão superficial estática determina a tensão do líquido sem a variação do tempo, ao contrário da tensão superficial dinâmica, em que o tempo de duração de uma gota ou bolha de gás com elevado grau de pureza no líquido avaliado, em

concentração pré-determinada, é registrado (tempo de interface), e a variação da tensão é calculada em função do tempo (IOST e RAETANO, 2010).

Todos os surfactantes reduziram a tensão superficial das caldas como esperado. Os tratamentos contendo o adjuvante Silwet tiveram os menores valores, tanto para a calda com glyphosate quanto a mistura com 2,4-D, corroborando com os resultados de Montório (2001) e Iost e Raetano (2010) com a menor tensão superficial para adjuvantes organossiliconados.

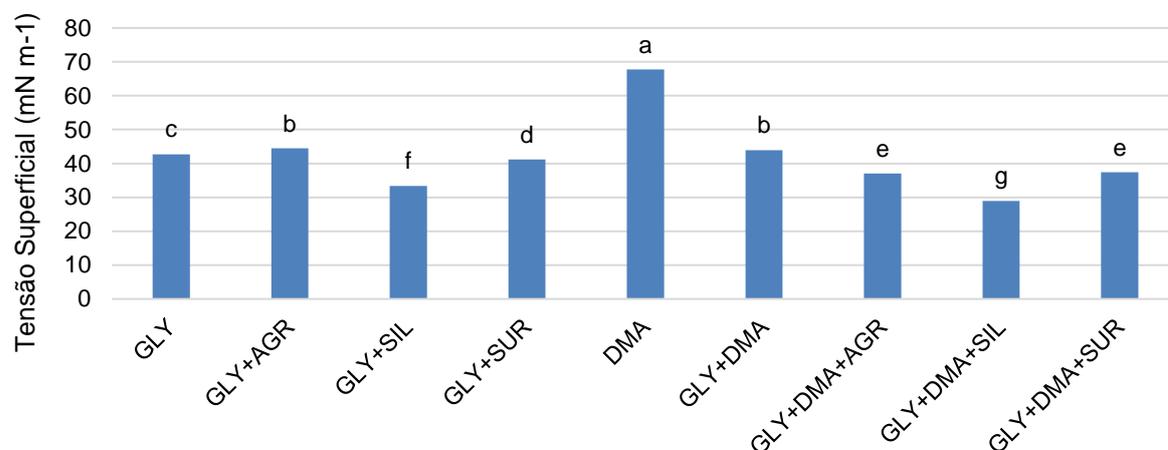
Tabela 7 - Médias da tensão superficial estática das caldas.

Fatores de Variação	TSe
TRATAMENTOS	(nM m)
Glyphosate	42,72c
Glyphosate + Agral	44,45b
Glyphosate + Silwet	33,38f
Glyphosate + Surfom DRT 8575	41,14d
2,4-D	67,72a
Glyphosate + 2,4-D	43,92b
Glyphosate + 2,4-D + Agral	37,06e
Glyphosate + 2,4-D + Silwet	28,94g
Glyphosate + 2,4-D + Surfom DRT 8575	37,37e
CV (%)	1,29
Teste F	4109,0403**
DMS	0,77163

As médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. ** significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$). C.V. (%) coeficiente de variação em porcentagem.

Cunha et al. (2017) analisaram diferentes formulações de adjuvantes e a mistura destes com diferentes defensivos agrícolas e concluíram que, para estabelecer o efeito final que o adjuvante promove na tensão superficial deve-se levar em consideração o defensivo utilizado, fato esse que corrobora com os resultados encontrados neste trabalho. A variação do defensivo ou a mistura entre eles causaram diferenças significativas nos valores de tensão superficial estática.

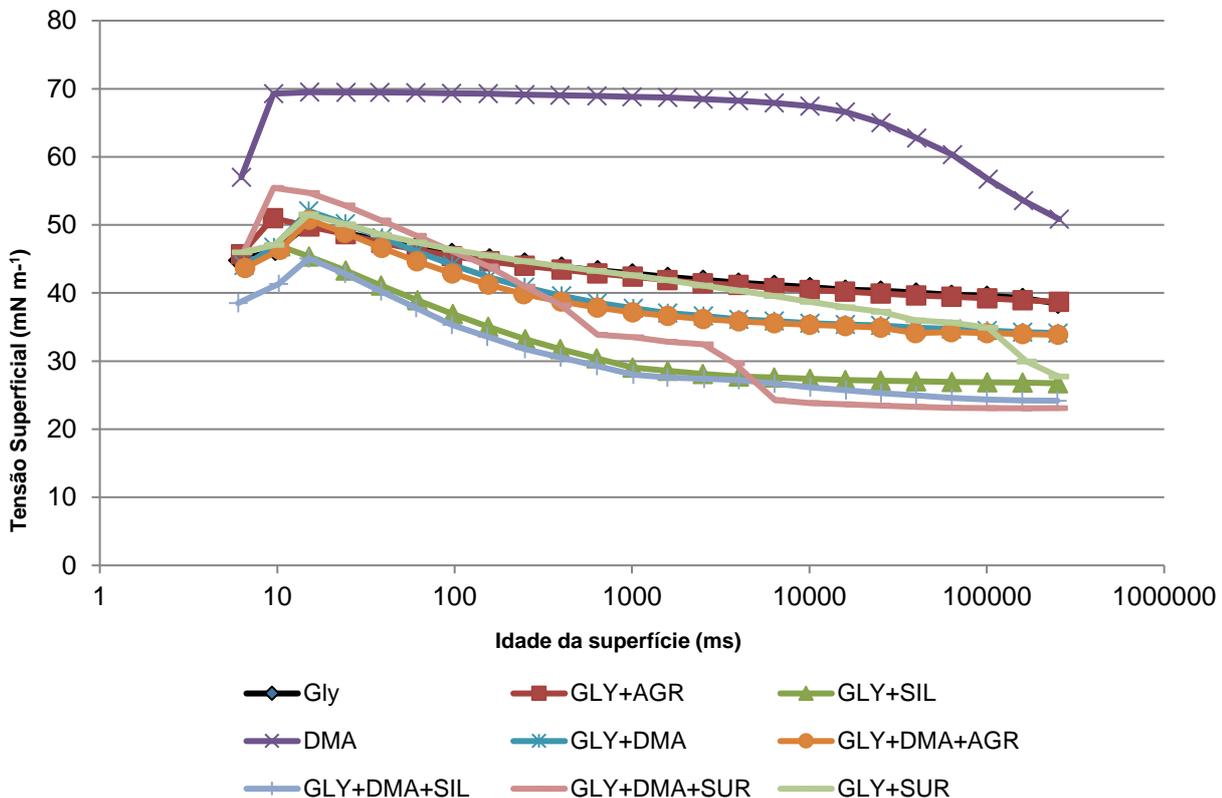
Figura 11 - Valores de tensão superficial estática dos tratamentos.



Dentre os tratamentos contendo adjuvantes, o Agral obteve o maior valor de TSe, inclusive aumentando seu valor no comparativo entre as caldas GLY e GLY+AGR. Com exceção do tratamento GLY+AGR, todos os outros tratamentos com adjuvante reduziram a TSe, mas em proporções diferentes. Esse fato evidencia que há diferença na capacidade de reduzir a tensão entre diferentes surfactantes.

Os resultados da avaliação da Tensão Superficial Dinâmica (TSd) encontram-se na Figura 13. A TSd. varia conforme o tempo e é influenciada pelos produtos adicionados à calda. Apesar da TSe ter apresentado o Silwet com o menor valor, para a TSd o Surfom DRT 8575 reduziu a tensão a seu menor valor quando em mistura com glyphosate e 2,4-D, portanto, a emulsão oleosa reduziu a tensão superficial mais que o organossilicone. Segundo Spanoghe et al (2007), uma TSd menor implica numa formação de gotas menores, porém os resultados obtidos nesse trabalho não seguiram essa tendência. Tanto para a ponta XR como para AIXR os maiores valores de DMV apresentaram os menores valores finais de TSd.

Figura 12 - Valores de Tensão Superficial Dinâmica dos tratamentos. Eixo do tempo em escala logarítmica.



O tratamento DMA gerou o maior valor de TSD, assim como no método da TSe, e após o tempo de 10.000 ms houve redução brusca desse valor. Porém, ao utilizar misturas com DMA, o modo como reduziu da TSD se modificou, o que mostra que as formulações do glyphosate e/ou adjuvantes tem maior poder de modificação da calda comparadas ao DMA. Para a calda com GLY+DMA+SUR, a redução ocorreu em patamares. A primeira estabilização ocorreu no ponto de 640 ms e após uma segunda redução da TSD em 2500 ms, apresentou outro patamar de estabilização no tempo de 6400 ms.

Os demais tratamentos apresentaram um perfil de redução semelhante entre eles, porém diferente dos resultados da TSe. Enquanto GLY+DMA+SIL apresentaram a menor redução da TSe, para a TSD foi encontrado o menor valor para GLY+DMA+SUR, ou seja, há a necessidade de se complementar as análises desses tipos de variáveis com os métodos de TSe e TSD. A calda com GLY não apresentou

diferenças quando comparada à calda GLY+AGR, portanto a formulação do glyphosate suprimiu os efeitos do surfactante Agral.

O efeito do Surfom DRT 8575 na TSd gerou comportamento diferente entre os tratamentos. Assim como no tratamento GLY+DMA+SUR, a calda GLY+SUR também apresentou um ponto (101.500 ms) de redução brusca da tensão superficial, mas em idades diferentes.

Deve ser levado em consideração o método de análise de tensão superficial. Quando se compara dois métodos para analisar essa variável, ficou evidenciado que os resultados podem não se corresponderem. O tempo influenciou nos valores de tensão superficial, deixando claro que esse fator modifica seus valores em diferentes idades da superfície, ou seja, a calda se comportará de diferentes maneiras desde o momento em que sai da ponta de pulverização até atingir o alvo e mesmo após atingir o alvo.

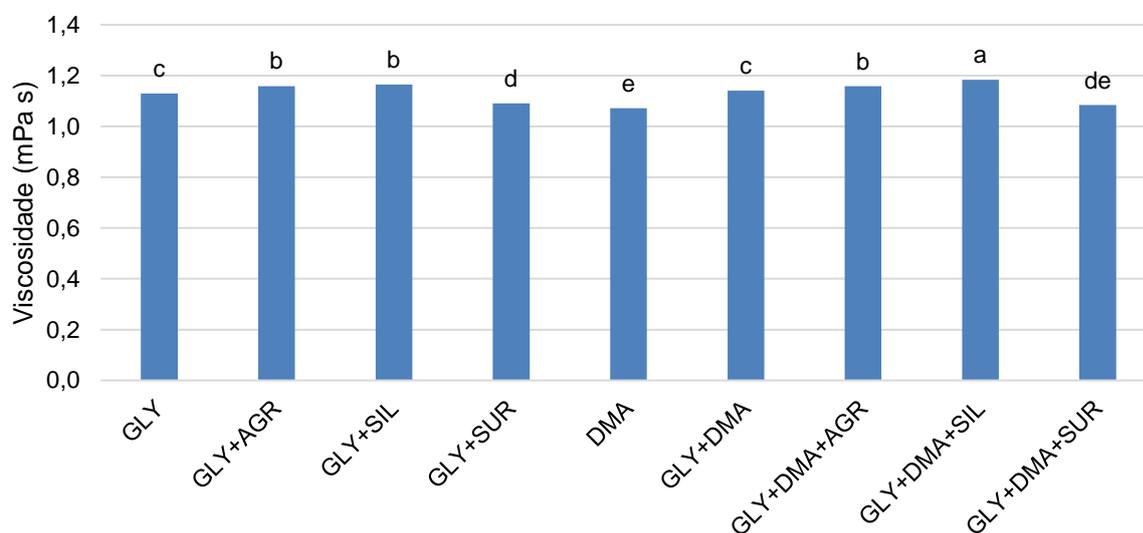
4.3 Viscosidade

Os valores médios e estatísticas estão apresentados na Tabela 7. Os resultados de viscosidade (Figura 14) mostram que houve diferenças significativas entre os tratamentos. Os adjuvantes interferiram nessa característica, se comportando de maneiras distintas. Nos tratamentos com glyphosate, todos os adjuvantes, com exceção do Surfom DRT 8575, aumentaram a viscosidade da calda. O mesmo comportamento foi observado para os tratamentos com DMA em mistura, com exceção do tratamento DMA que apresentou o menor valor de viscosidade (1,07 mPa s).

Tabela 8 - Médias da viscosidade das caldas.

Fatores de Variação	Viscosidade
TRATAMENTOS	(mPa s)
Glyphosate	1,129c
Glyphosate + Agral	1,159b
Glyphosate + Silwet	1,165b
Glyphosate + Surfom DRT 8575	1,090d
2,4-D	1,072e
Glyphosate + 2,4-D	1,141c
Glyphosate + 2,4-D + Agral	1,158b
Glyphosate + 2,4-D + Silwet	1,183a
Glyphosate + 2,4-D + Surfom DRT 8575	1,084de
CV (%)	0,82
Teste F	188,797**
DMS	0,01315

As médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. ** significativo a 1% de probabilidade ($p < 0,01$). C.V. (%) coeficiente de variação em porcentagem.

Figura 13 - Valores de Viscosidade dos tratamentos.

A viscosidade é um importante fator a ser avaliado, uma vez que apresenta correlação com o tamanho das gotas e amplitude relativa (HEWITT et al., 1993). Oliveira e Antuniassi (2012), avaliando o efeito de adjuvantes e correlacionando propriedades físico-químicas e espectro de gotas, concluíram que há correlação da viscosidade com potencial de deriva, onde maiores valores de viscosidade geraram menores índices de deriva. Nas condições deste trabalho não foi encontrado esse

resultado, os produtos e misturas utilizados correlacionaram-se de maneira contrária à correlação entre V100 e viscosidade.

4.4 Correlação entre espectro de gotas e tensão superficial

Analisar as correlações entre as variáveis ajuda a compreender melhor como as caldas e as pontas de pulverização interferem no espectro de gotas. Para compreender melhor essa interferência, foram avaliados o DMV, V100, viscosidade, tensão superficial estática (TSe) (Tabelas 8 e 9) e tensão superficial dinâmica em todos os pontos da idade da superfície (TSd1 a TSd22).

Houve diferenças na correlação ao comparar todos os tratamentos e ao separar os tratamentos entre aqueles que continham apenas glyphosate com ou sem adjuvantes e os tratamentos com a presença do 2,4-D em mistura ou não.

Os resultados de todos os tratamentos indicam que as variáveis DMV e V100 possuem correlação negativa forte entre elas em ambas as pontas, portanto, ao se aumentar o tamanho do DMV, o V100 diminui. Porém, ao verificar os tratamentos que continham DMA, a correlação entre DMV e V100 não existiu. Comparando V100 nos tratamentos com DMA, percebe-se que a viscosidade apresentou correlação, ou seja, para esses tratamentos na ponta XR há interação não observada nas outras situações.

Tabela 9 - Correlação entre DMV e V100 e características físicas da calda para a ponta XR 11002.

	Fatores de variação		r	ρ
Todas as caldas	DMV	V100	-0,9465*	0,000
	DMV	Viscosidade	-0,3946	0,293
	DMV	TSe	0,1203	0,758
	V100	Viscosidade	0,4807	0,190
	V100	TSe	-0,0916	0,815
Caldas com glyphosate	DMV	V100	-0,9846*	0,015
	DMV	Viscosidade	-0,8855	0,115
	DMV	TSe	0,0357	0,964
	V100	Viscosidade	0,8158	0,184
	V100	TSe	-0,0686	0,931
Caldas com DMA	DMV	V100	-0,2167	0,726
	DMV	Viscosidade	-0,1575	0,800
	DMV	TSe	0,7199	0,170
	V100	Viscosidade	0,9387*	0,018
	V100	TSe	-0,6653	0,220

r: Coeficiente de correlação de Pearson;

ρ: nível de significância;

*Significativo a 5% de probabilidade.

Os tratamentos com indução de ar tiveram mais interferência da viscosidade com o DMV (correlação negativa e moderada), ou seja, esse é um fator que apresenta maior sensibilidade em função da ponta de pulverização utilizada. Essa correlação negativa vai contra o esperado e encontrado por Christofolletti (1999) e Oliveira e Antuniassi (2012). Espera-se maior DMV quanto maior a viscosidade pelo fato de se necessitar de maior energia para a pulverização, resultando em gotas maiores (CHRISTOFOLLETTI, 1999).

Ao separar os tratamentos entre aqueles que contém glyphosate com ou sem adjuvantes, os resultados entre DMV e V100 continuaram tendo correlações fortes e negativas. Porém, a viscosidade não evidenciou correlação para nenhuma das duas pontas utilizadas, portanto, as misturas de calda influenciam no modo de como as variáveis se correlacionaram, não havendo um comportamento constante dependendo do tipo de produto utilizado e/ou modelo de ponta de pulverização.

Tabela 10 - Correlação entre DMV e V100 e características físicas da calda para a ponta AIXR 11002.

	Fatores de variação		r	p
Todas as caldas	DMV	V100	-0,9249*	0,000
	DMV	Viscosidade	-0,6815*	0,043
	DMV	TSe	0,2370	0,539
	V100	Viscosidade	0,6632	0,051
	V100	Tse	-0,1032	0,792
Caldas com glyphosate	DMV	V100	-0,9973*	0,003
	DMV	Viscosidade	-0,8774	0,123
	DMV	TSe	0,0357	0,964
	V100	Viscosidade	0,8465	0,153
	V100	TSe	-0,0714	0,929
Caldas com DMA	DMV	V100	-0,6796	0,207
	DMV	Viscosidade	-0,8979*	0,039
	DMV	TSe	0,7220	0,168
	V100	Viscosidade	0,8028	0,102
	V100	TSe	-0,2081	0,737

r: Coeficiente de correlação de Pearson;

p: nível de significância;

*Significativo a 5% de probabilidade.

De maneira análoga aos resultados obtidos anteriormente, a variação do defensivo agrícola também influenciou nos resultados de correlação entre os tratamentos com a presença de 2,4-D. Porém, o espectro de gotas (DMV e V100) não apresentou correlação significativa, indo contra ao esperado para esse tipo de análise. Para esses tratamentos, a mudança da ponta de pulverização interferiu nos resultados, onde para a ponta XR, o V100 se correlacionou forte e positivamente com a viscosidade, enquanto para a ponta AIXR o DMV apresentou resultado forte e negativo com a viscosidade das caldas e V100 não obteve correlação com os fatores.

Os valores de TSe e TSd também apresentaram diferentes correlações em função das caldas selecionadas. A ausência do DMA na calda diminuiu as correlações significativas entre essas variáveis, as quais eram esperadas que apresentassem alto grau de correlação pelo fato de serem metodologias diferentes para a obtenção de uma mesma variável. Ou seja, apesar de estar se comparando valores de tensão

superficial, a idade da superfície da TSd interferiu na comparação desses resultados com o valor fixo da TSe de cada calda.

Quadro 1- Correlação entre tensão superficial estática (TSe) e dinâmica (TSd).

TSd em todos tratamentos	TSe	TSd em tratamentos com Glyphosate	TSe	TSd em tratamentos com DMA	TSe
TSd1	0,92*	TSd1	0,81	TSd1	0,96*
TSd2	0,94*	TSd2	0,85	TSd2	0,97*
TSd3	0,95*	TSd3	0,88	TSd3	0,97*
TSd4	0,96*	TSd4	0,9	TSd4	0,97*
TSd5	0,97*	TSd5	0,91	TSd5	0,98*
TSd6	0,97*	TSd6	0,92	TSd6	0,98*
TSd7	0,98*	TSd7	0,92	TSd7	0,98*
TSd8	0,98*	TSd8	0,93	TSd8	0,98*
TSd9	0,98*	TSd9	0,93	TSd9	0,98*
TSd10	0,98*	TSd10	0,94	TSd10	0,98*
TSd11	0,98*	TSd11	0,94	TSd11	0,98*
TSd12	0,98*	TSd12	0,95	TSd12	0,98*
TSd13	0,97*	TSd13	0,96*	TSd13	0,98*
TSd14	0,95*	TSd14	0,96*	TSd14	0,96*
TSd15	0,95*	TSd15	0,97*	TSd15	0,96*
TSd16	0,96*	TSd16	0,98*	TSd16	0,96*
TSd17	0,95*	TSd17	0,98*	TSd17	0,96*
TSd18	0,95*	TSd18	0,99*	TSd18	0,96*
TSd19	0,95*	TSd19	0,99*	TSd19	0,96*
TSd20	0,94*	TSd20	0,98*	TSd20	0,95*
TSd21	0,92*	TSd21	0,89	TSd21	0,95*
TSd22	0,90*	TSd22	0,83	TSd22	0,94*

*Significativo a 5% de probabilidade

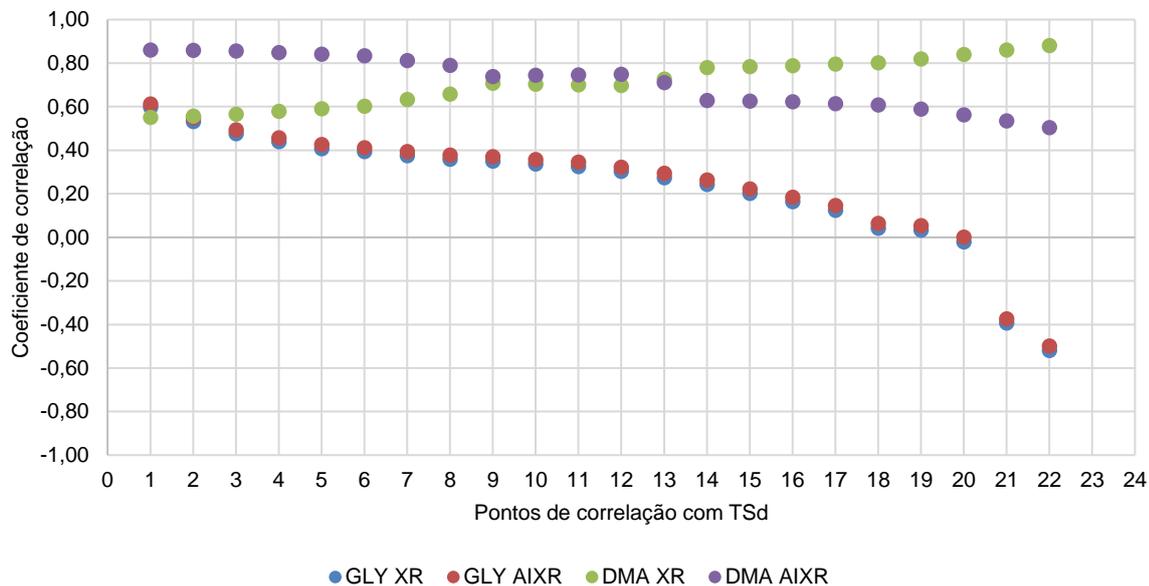
Pelo fato de haver diferença nos resultados em função do tipo de calda analisada, separou-se as análises para que houvesse maior entendimento do que poderia influenciar os resultados.

As análises de correlação entre DMV e tensão superficial dinâmica (TSd) mostram que há interação entre esses fatores e variação dos valores em função do tempo (Figura 15). Além de apresentarem variações na correlação, as caldas tiveram comportamentos diferentes em função dos produtos utilizados. Ao se analisar as caldas contendo apenas glyphosate e/ou glyphosate mais adjuvantes, observou-se tendência na redução das correlações de DMV e TSd quanto mais avançada a idade

da superfície da calda, independente do modelo de ponta utilizado. As correlações variaram de 0,60 (XR) e 0,61 (AIXR) para -0,52 e -0,50 respectivamente, indicando variação na correlação de moderada positiva para moderada negativa.

Os tratamentos contendo 2,4-D tiveram comportamento diferente em relação à correlação, e os modelos de pontas diferentes influenciaram de maneiras distintas esse comportamento. Quando se utilizou pontas sem indução de ar (XR), a correlação entre DMV e TSd aumentou com o decorrer do tempo (0,55 a 0,88), apresentando aumento da correlação de moderada a forte. A ponta de indução de ar (AIXR) inverteu esse comportamento, portanto ao passar do tempo, a correlação acabou diminuindo (de 0,86 para 0,50).

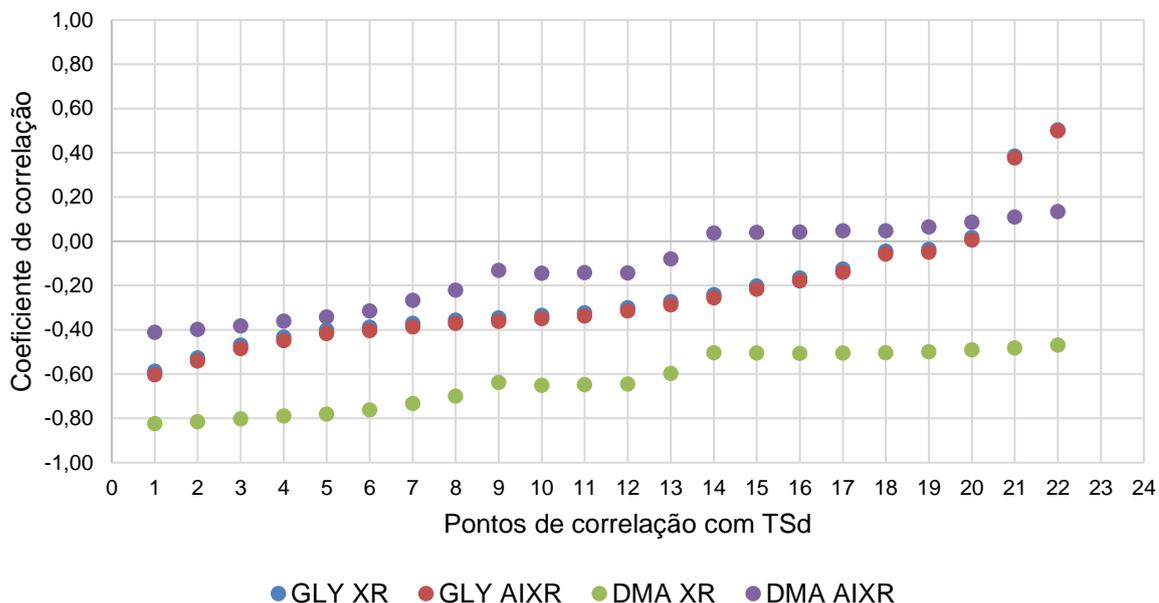
Figura 14 - Variação da correlação entre DMV e tensão superficial dinâmica.



As correlações entre V100 e tensão superficial dinâmica (TSd) apresentaram comportamento diferente em relação ao DMV. Todas as correlações aumentaram em função do tempo, independente da calda e do modelo de ponta utilizado (Figura 16). As caldas contendo glyphosate variaram o valor de -0,59 (XR) e -0,60 (AIXR) para 0,50 (ambas as pontas), não havendo diferenças de correlação entre as pontas para esses tratamentos.

Para as caldas contendo DMA, a correlação variou proporcionalmente independente do modelo de ponta, onde para a ponta XR os valores variaram de -0,82 para -0,47 e ponta AIXR de -0,41 a 0,13. Esses tratamentos sofreram influência da ponta utilizada, onde a ausência da indução de ar apresentou correlação forte no início e moderada no final enquanto a presença da indução de ar, a correlação foi de moderada a bem fraca.

Figura 15 - Variação da correlação entre V100 e tensão superficial dinâmica.



É importante que se avalie as correlações entre as caldas e espectro de gotas com as superfícies mais novas, pois é o momento em que a calda está saindo da ponta de pulverização e formando as gotas. Assim sendo, o tamanho que a gota terá ao ser formada está correlacionada com sua tensão superficial. Quanto maior a tensão superficial em superfícies mais novas, maior será o DMV e menor o V100.

Em contrapartida, a variação da TSd em função do tempo está relacionada com o comportamento da gota após atingir o alvo, onde conforme a tensão diminui, poderá aumentar o espalhamento da calda na folha e a absorção do herbicida pela planta.

Os comportamentos distintos encontrados entre os tratamentos indicam que há necessidade de continuar avaliando misturas e pontas de pulverização para que se encontre correlações que possam direcionar o melhor modo de aplicação, dependendo do produto e/ou características físico-químicas da calda de pulverização.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os diferentes modelos de ponta de pulverização apresentaram diferenças no espectro de gotas, onde o modelo AIXR 11002 gerou os maiores valores de DMV e menores valores de gotas menores que 100 μm , podendo referendar o uso das pontas com indução de ar como uma técnica para reduzir a deriva.

O adjuvante Surfom DRT 8575 gerou o espectro de gotas mais favorável em relação às técnicas de redução de deriva, formando o menor volume de gotas menores que 100 μm , maiores DMV e espectro de gotas mais uniforme.

Todos os surfactantes reduziram a tensão superficial das caldas, mas em níveis diferentes. Cada adjuvante atinge seu próprio patamar de tensão superficial, sendo o Silwet -77 o surfactante que apresentou os menores valores para TSe. Para a TSd, no tempo de superfície mais velho, o tratamento com o adjuvante Surfom DRT 8575 e glyphosate e 2,4-D reduziram a tensão superficial para os menores valores. Portanto, a tensão superficial estática pode não indicar o real valor dessa variável, tendo em vista que é uma característica influenciada pelo tempo.

A viscosidade sofreu interferência de todos os adjuvantes, aumentando seu valor, porém não apresentou o comportamento esperado em que maior viscosidade gera maior DMV.

As correlações entre viscosidade, tensão superficial e espectro de gotas indicaram que há mudanças entre as variáveis em função do produto utilizado na calda e podendo ter interferência do modelo de ponta utilizado. Há a necessidade de se estudar os efeitos que as principais misturas vão apresentar nas características físico-químicas e correlacionar essas variações para que haja um maior entendimento dos riscos de pulverizações de variados produtos.

A interação entre os defensivos agrícolas, os adjuvantes e as pontas de pulverização ainda não são muito claras pelo fato de haver diversas formulações e ingredientes ativos que interagem diferentemente de acordo com as misturas utilizadas. Portanto, se faz necessário estudos complementares com diferentes produtos e misturas e modelos de ponta de pulverização.

6 CONCLUSÃO

O adjuvante Surfom DRT 8575 apresentou os melhores valores de DMV e V100 visando a redução do risco de deriva nas pontas utilizadas.

A ponta AIXR 11002 é indicada para pulverizações de glyphosate e 2,4-D pois apresenta o menor risco de deriva relacionando DMV e V100 comparada à ponta XR 11002

As correlações entre características físicas e espectro de gotas variam em função do produto e do modelo de ponta utilizados.

A tensão superficial dinâmica apresenta uma inversão de correlação em função da idade da superfície.

REFERÊNCIAS

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, 2014.

ANTUNIASSI, U. R.; BAIO, F. H. R. Tecnologia de aplicação de defensivos. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa trigo, 2008. p. 174-175.

ANTUNIASSI, U. R. Conceitos básicos da tecnologia de aplicação de defensivos na cultura da soja. **Boletim de Pesquisa de Soja 2009**, Rondonópolis, n.13, p. 299-315, 2009.

ANTUNIASSI, U. R. et al. Influência de adjuvantes e períodos de chuva na aplicação de Haloxifopmetil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 27., 2010, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: SBCPD, 2010. p. 3419-3423.

ANTUNIASSI, U. R. Tecnologia de aplicação: Conceitos básicos, inovações e tendências. In: TOMQUELSKI, G. V. et al. (Eds.). **Publicações Fundação Chapadão: Soja e Milho 2011/2012**. 5 ed. Chapadão do Sul: Fundação Chapadão. 2012. cap. 16, p. 113-139.

ANTUNIASSI, U. R.; CARVALHO, F. K. ; MOTA, A. A. B. ; CHECHETTO, R. G. Tecnologia de Aplicação: Definição e Princípios Básicos. In: ANTUNIASSI, U. R.; CARVALHO, F. K. ; MOTA, A. A. B. ; CHECHETTO, R. G. **Entendendo a Tecnologia de Aplicação**. 1. ed. Botucatu: FEPAF, 2017. p. 9-11.

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

BAUER, F. C.; RAETANO, C. G. Distribuição volumétrica de calda produzida pelas pontas de pulverização XR, TP e TJ sob diferentes condições operacionais. **Planta Daninha**, v. 22, n. 2, p. 275-284, 2004

BEHRING, J. L. et al. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 492-495, 2004.

BUENO, M. R.; CUNHA, J. P. A. R.; ROMAN, R. A. A. Tamanho de gotas de pontas de pulverização em diferentes condições operacionais por meio da técnica de difração do raio laser. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.34, n.5, p.976-985, 2013.

BUTLER-ELLIS, M. C.; TUCK, C. R.; MILLER, P C H. How surface tension of surfactant solutions influences the characteristics of sprays produced by hydraulic nozzles used for pesticide application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Londres, v. 190, n. 3, p. 267-276, 2001.

CARBONARI, C. A. et al. Efeito de surfactantes e pontas de pulverização na deposição de calda de pulverização em plantas de grama-seda. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 725-729, 2005.

CARVALHO, F. K. **Influência de adjuvantes de calda no depósito e deriva em aplicações aéreas e terrestres**. 2013. xi, 61 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2013

CHECHETTO, R. G. **Potencial de redução da deriva em função de adjuvantes e pontas de pulverização**. 2011. viii, 70 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 2011.

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

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

CHRISTOFFOLETI, P. J.; CORTEZ, M. G.; MONQUEIRO, P. A. Bases da resistência de plantas daninhas aos herbicidas. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE MANEJO E CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS EM PLANTIO DIRETO, 3. Passo Fundo, 2001. **Resumo de palestras**. Passo Fundo: Editora Aldeia Norte: 2001. p.39-53.

CORRÊA, T. M.; VELINI, E. D. Desenvolvimento de equipamento para medição da tensão superficial estática de soluções. **Congresso Brasileiro da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas**, Gramado, v. 1, n. 23, p.686-686, 2002.

COSTA, E. A. D. **Efeitos de surfatantes sobre a tensão superficial de soluções de Rodeo**. 1997. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, 1997.

COSTA, A. G. F. et al. Efeito de pontas e pressões de pulverização na deriva de 2, 4-D+ glyphosate em condições de campo. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, p. 62-70, 2012.

CUNHA, J. P. A. R. et al. Espectro de gotas de bicos de pulverização hidráulica de jato plano e jato cônico vazio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 39, n. 19, p. 977-985, 2004.

CUNHA, J.P.A.R.; RUAS, R.A.A. Uniformidade de distribuição volumétrica de pontas de pulverização de jato plano duplo com indução de ar. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v.36, p.61- 66, 2006.

CUNHA, J. P. A. R.; BUENO, M. R.; FERREIRA, M. C. Espectro de gotas de pontas de pulverização com adjuvantes de uso agrícola. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, nesp., p. 1153-1158, 2010.

CUNHA, J.P.A.R.; ALVES, G.S.; MARQUES, R. S. Tensão superficial, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica de caldas de produtos fitossanitários e adjuvantes. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 48, n. 2, 2017.

DE RUITER, H. et al. Influence of surfactants and plant species on leaf retention of spray solutions. **Weed Science**, Cambridge v. 38, n. 6, p. 567-572, 1990.

DE, H. Ruiten. Developments in adjuvant use for agrochemicals. **Mededelingen (Rijksuniversiteit Te Gent. Faculteit Van De Landbouwkundige En Toegepaste Biologische Wetenschappen)**, Groningen v. 67, n. 2, p. 19-25, 2002.

DENIS, M. H.; DELROT, S. Carrier-mediate uptake of glyphosate in broad bean (*Vicia faba*) via a phosphate transporter. **Physiologia Plantarum**, Copenhagen, v. 87, p. 569-575, 2015.

DURIGAN, J. C. **Efeitos de adjuvantes na aplicação e eficácia dos herbicidas**. Jaboticabal: Funep, 1993. 43 p.

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: 25 out. 2017.

FIGUEIREDO, M.R.A. **Interações entre os herbicidas 2,4-D e glifosato: aspectos químicos, bioquímicos e fisiológicos**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2015.

FRANCO, D.A.S.; BURGA, C.A; VERONESE, R. Avaliação da eficácia de Break Thru® para melhorar glyphosate no controle de plantas daninhas anuais em condições de chuva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 28., 2012. **Anais...** Campo Grande: Editora SBCPD, 2012. p.142-147.

FRANZ, J. E. et al. Glyphosate: a unique global herbicide. **American Chemical Society**, Washignton: American Chemical Society, 1997.

GALLI, A. J. B. A molécula glyphosate e a agricultura brasileira. In: VELINI, E. D. et. al. **Glyphosate**. Botucatu: Fepaf, p. 17-20. 2009. Cap. 2

GHOSH, A. et al. Wettability patterning for high-rate, pumpless fluid transport on open, non-planar microfluidic platforms. **Lab on a Chip**, Washignton, v. 14, n. 9, p. 1538-1550, 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.

GREEN, J. H.; GREEN, J. M. Dynamic surface tension as a predictor of herbicide enhancement by surface active agents. In: Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, **Weeds**. Thornton Heath: BCPC, 1991. p. 35-42.

GREEN, J. M.; HAZEN, J. L. Understanding and using adjuvants properties to enhance pesticide activity. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMISTS, 5., 1998, Tennessee. **Proceedings...** Memphis: ISAA, 1998. p. 25-36.

GRANGEOT, M.; CHAUVEL, B.; GAUVRIT, C. Spray retention, foliar uptake and translocation of glufosinate and glyphosate in *Ambrosia artemisiifolia*. **Weed research**, Wiscombe: E.J.P. Marshall, v. 46, n. 2, p. 152-162, 2006.

HALL K, **Influence of adjuvants on pesticide application in Agriculture Adjuvants: Current Status and Prospects**, SCI, London, 2002.

HALTER, S. História do herbicida agrícola glyphosate. In: VELINI, E. D. et al (Org.). **Glyphosate**. Botucatu: Fepaf, 2009. Cap. 1. p. 11-16.

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

HERRMANN, K. M.; WEAVER, L. M. The shikimate pathway. **Annual review of plant biology**, v. 50, n. 1, p. 473-503, 1999.

HEWITT, A. J. et al. Effect of adjuvants and formulations on aerial spray drift potential. **Pesticide Science**, v37, p.209-211, 1993.

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.

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

JACHETTA, J. J.; APPLEBY, A. P.; BOERSMA, L. Apoplastic and symplastic pathways of atrazine and glyphosate transport in shoots of seedling sunflower. **Plant physiology**, Rockville: ASPB, v. 82, n. 4, p. 1000-1007, 1986.

JOHNSON, M. P.; SWETNAM, L. D. **Sprayer nozzles: selection and calibration**. Lexington: University of Kentucky, 1996. 6 p.

KNOCHE, M. Effect of droplet size and Carrier volume on performance of foliage applied herbicides. **Crop Protection**, Guildford, v. 13, n. 3, p. 163-178, 1994.

KUMAR, D. et al. Interaction between dipeptide (glycyl-phenylalanine) and ninhydrin: Role of CTAB and gemini (16-s-16, s= 4, 5, 6) surfactant micelles. **Journal of colloid and interface science**, v. 418, p. 324-329, 2014.

KOGAN, M.; PÉREZ J. A. **Herbicidas: fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción**. Santiago: Ediciones Universidad Católica de Chile, 2003. 331 p.

LANDIS, J. R.; KOCH, G. G. The measurement of observer agreement for categorical data. **Biometrics**, p. 159-174, 1977.

LEFEBVRE, A. H. Droplet production. In: MATTHEWS, G. A.; HISLOP, E. C. **Application technology for crop protection**. Wallingford: CAB International, 1993. p. 35-56.

MADUREIRA, Ronaldo Porto. **Pontas e adjuvantes no potencial risco de deriva em pulverizações de produtos fitossanitários**. 2013. vi, 68 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências Agrônomicas de Botucatu, 2013.

MANGLIK, R. M.; WASEKAR, V. M.; ZHANG, J. Dynamic and equilibrium surface tension of aqueous surfactant and polymeric solutions. **Experimental thermal and fluid science**, v. 25, n. 1, p. 55-64, 2001.

MARCHESI, B. B. **Efeitos de formulações e intervalos sem chuva na absorção, translocação e eficácia de glyphosate e 2,4-D**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas, Botucatu, 2016.

MATTHEWS, G. A. **Pesticide application methods**. 3.ed. Oxford: Blackwell Science, 2000. 432 p.

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

MERVOSH, T.L.; BALKE, N.E. Effects of calcium, magnesium and phosphate on glyphosate absorption by cultured plant cells. **Weed Science**, Champaign, v.39, n.3, p. 347-353, 1991

MILLER, P. C. H.; BUTLER ELLIS, M. C. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. **Crop Protection**, Guildford, v. 19, n. 8-9, p. 609-615, 2000.

MONQUERO, P. A. et al. Absorção, translocação e metabolismo do glyphosate por plantas tolerantes e suscetíveis a este herbicida. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 22, n. 3, p. 445-451, 2004.

MONTÓRIO, Gilmar A. et al. Eficiência dos surfatantes de uso agrícola na redução da tensão superficial. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 4, n. 2, p. 8-22, 2005.

MOTA, A. A. B. et al. Espectro de gotas da pulverização de herbicida com e sem a adição de adjuvante de calda. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 27., 2010, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2010.

MOTA, A. A. B. et al. Influência de adjuvantes no espectro de gotas e pontas com inducao de ar e pré-orifício na aplicacao de caldas contendo glyphosate. In: SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE GLYPHOSATE - USO SUTENTÁVEL, 2011, Botucatu. **Anais**. Botucatu: Fepaf, 2011. v. 1, p. 357 - 364.

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

National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2016. Veterans and Agent Orange: Update 2014. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/21845>.

NICE, G.; JOHNSON, B.; BAUMAN, T. Amine or Ester, which is better? **Purdue Extension Weed Science**. 2004.

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, p. 138–149, 2012

OLIVEIRA, R. B.; ANTUNIASSI, U. R.; MOTA, A. A. B.; CHECHETTO, R. G. Potential of adjuvants to reduce drift in agricultural spraying. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.34, n.5, p.986-992, 2013.

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.

OZKAN, H. E. et al. **Pesticide Formulations and Application Systems: 13th Volume**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1993. p. 173–190

PATHAN, A. K. et al. Effects of retention and uptake on biological performance of glyphosate. In: **Proceedings of the 8th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals**. International Society for Agrochemical Adjuvants, USA. 2007.

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

QUEIROZ, M. F. P. et al. Efeito de dois tipos de formulações no espectro de gotas de caldas de pulverização contendo herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 30., 2016, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Ufsc, 2016. v. 1, p. 110 - 111.

RAMOS, H.; DURIGAN, J. C. Avaliação da eficiência da mistura pronta de glyphosate + 2,4-D no controle da Comelina virginica L. em citros. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 14, n. 1, p. 33–41, 1996.

RAMOS, H. H. Tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas. **Fitopatologia Brasileira**, Brasília, DF, v. 25, p. 275-283, 2000.

REGITANO, J. B.; CASTRO, N. R. A.. Sorção e dessorção do glyphosate no solo. In: VELINI, E. D. et al. **Glyphosate**. Botucatu: Fepaf, 2009. Cap. 8. p. 153-178.

RODRIGUES, J. D. Absorção e transporte de solutos nas plantas. In: VELINI, E. D. et al (Org.). **Glyphosate**. Botucatu: Fepaf, 2009. Cap. 4. p. 31-113.

RODRIGUES, B. N.; DE ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. S.l.:s.n., 1998.

ROMAN, E. S. et al. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação**. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2007. 158 p.

SANTOS, J. M. F. D. et al. Pulverização uso correto e adequado do turbo atomizador em cultivos citrícolas. **Citricultura Atual**, Cordeirópolis, v. 10, n. 59, ago. 2007.

SASAKI, R. S. et al. ESPECTRO DAS GOTAS PRODUZIDAS POR PONTAS DE JATO PLANO DUPLO DEFASADO COM INDUÇÃO DE AR. **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 24, n. 3, p. 211, 2016.

SATICHIVI, N. M. et al. Absorption and translocation of glyphosate isopropylamine and trimethylsulfonium salts in *Abutilon theophrasti* and *Setaria faberi*. **Weed Science**, Champaign, v. 48, p. 675-679, 2000.

SCHÖNHERR, J. et al. Foliar uptake of pesticides and its activation by adjuvants: Theories and methods for optimization. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF PESTICIDE CHEMISTRY: ADVANCES IN INTERNATIONAL RESEARCH, DEVELOPMENT, AND LEGISLATION, 7., 1990, Hamburgo. **Proceedings**. Weinheim: VCH, 1991. p. 237-253.

SILVA, F. M. L.; VELINI, E. D.; CORRÊA, T. M. Influência dos íons Mg, Ca, Fe, Cu e Zn sobre a tensão superficial estática de soluções contendo surfatante. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 24, n. 3, p. 589-595, 2006.

SINGH, M.; MACK, R. E. Effect of organosilicone-based adjuvants on herbicide efficacy. **Pest Management Science**, v. 38, n. 2-3, p. 219-225, 1993.

SPANOGHE, P. et al. Influence of agricultural adjuvants on droplet spectra. **Pesticide Management**, Fairfax, v. 63, p. 4-16, 2007.

STEINRÜCKEN, H. C.; AMRHEIN, N. The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5-enolpyruvylshikimic acid-3-phosphate synthase. **Biochemical and biophysical research communications**, v. 94, n. 4, p. 1207-1212, 1980.

STELLMAN, J. M. et al. The extent and patterns of usage of Agent Orange and other herbicides in Vietnam. **Nature**, v. 422, n. 6933, p. 681-687, 2003.

STOCK, D.; HOLLOWAY, P. J. Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. **Pesticide Science**, New York, v. 38, n. 2-3, p. 165-77, 1993.

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

TAKANO, H. K. et al. Efeito da adição do 2, 4-D ao glyphosate para o controle de espécies de plantas daninhas de difícil controle. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 1, p. 1-13, 2013.

TAYLOR, P. The wetting of leaf surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 4, p. 326-334, 2011.

TU, M.; CALLIE, H.; RANDALL J.M. The herbicides: Herbicide Table a) 2,4-D. In: TU, M.; CALLIE, H.; RANDALL J.M. **Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas**. The Nature Conservancy, 2001, p. 7-10.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. Conceitos e aplicações dos adjuvantes. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. 10 p. Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do56.htm. Acesso em 8 dez. 2017.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Resistência de plantas daninhas a herbicidas: conceitos, origem e evolução**. Embrapa Trigo, Passo Fundo 2006.

VARGAS, L. et al. Buva (*Coryza bonariensis*) resistente ao glyphosate na região sul do Brasil. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 3, p. 573–578, 2007.

VIANA, R. G. et al. Distribuição volumétrica e espectro de gotas de pontas de pulverização de baixa deriva. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 439-446, 2010.

WANG, C.J.; LIU, Z.Q. Foliar uptake of pesticides: present status and future challenge. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, San Diego, v.87, p.1-8, 2007.

WIDYANINGTYAS, S.; DRELICH, A.; PEZRON, I. Interfacial Properties and Foamability of Amphiphilic Molecules. **IPTEK Journal of Proceedings Series**, v. 2, n. 1, 2016.

WOMAC, A.R.; R.A. MAYNARD II; I.W. KIRK: **Measurement variations in reference sprays for nozzle classification**. Transactions of the ASAE, v. 42, n. 3, p. 609-616, 1999.