

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

**EFICIÊNCIA DOS SURFATANTES DE USO AGRÍCOLA NA
REDUÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL.**

GILMAR APARECIDO MONTÓRIO

Orientador: Edivaldo Domingues Velini

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Campus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia – Área de Concentração: Proteção de Plantas.

BOTUCATU – SP
Novembro 2001

SUMÁRIO

	Página
1. RESUMO.....	1
2. SUMMARY.....	3
3. INTRODUÇÃO.....	5
4. REVISÃO DE LITERATURA.....	8
4.1 Penetração de adjuvantes no tecido vegetal.....	9
4.2 Adjuvantes baseado em óleo mineral.....	10
4.3 Adjuvantes baseado em óleo vegetal.....	11
4.4 Adjuvantes baseado em sais.....	12
4.5 Surfatantes.....	14
4.6 Interação adjuvantes / herbicidas sobre plantas.....	19
5. MATERIAL E METODOS.....	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
7. CONCLUSÕES.....	59
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro		Página
1.	Caracterização dos produtos surfatantes comercializados no Brasil e utilizados no experimento.....	30
2.	Resultados das análises de variância e regressão entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes utilizando o modelo de Mitscherlich.....	35
3.	Resultados das análises de variância e regressão entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes utilizando o modelo de Mitscherlich modificado.....	36
4.	Resultados das análises de variância e regressão entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes utilizando o modelo de Mitscherlich modificado.....	37
5.	Coeficiente de eficácia e tensões mínimas alcançadas com o uso dos surfatantes estudados. Dados ordenados de forma crescente segundo os coeficientes de eficácia.....	39
6.	Concentrações estimadas dos surfatantes relacionado à tensão superficial 70, 60, 50, 40, 35, 30, 25 e 20 mN/m. Dados ordenados segundo concentrações estimadas decrescentes.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Caracterização do modelo utilizado nas análises de regressão.....	32
2. Tensões superficiais em função da concentração dos adjuvantes Agral, Gotafix e Agrex. Equações de regressão segundo modelo Mitscherlich....	41
3. Tensões superficiais em função da concentração dos adjuvantes Ag-Bem, Iharaguem e Energic. Equações de regressão segundo modelo Mitscherlich.....	42
4. Tensões superficiais em função da concentração dos adjuvantes Aterbane, Fixade e Extravon. Equações de regressão segundo modelo Mitscherlich.....	43
5. Tensões superficiais em função da concentração dos adjuvantes Lanzar, Wil Fix e Haiten. Equações de regressão segundo modelo Mitscherlich.....	44
6. Tensões superficiais em função da concentração dos adjuvantes Herbitensil, Silwet e Break Thru. Equações de regressão segundo modelo Mitscherlich.....	45
7. Tensões superficiais em função das concentrações dos adjuvantes. Equação de regressão segundo Mitscherlich.....	46
8. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Agral, Gotafix e Agrex.....	52
9. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Ag-Bem, Iharaguem e Energic.....	53
10. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Aterbane, Fixade e Extravon.....	54
11. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função	

	Página
da concentração dos surfatantes Lantar, Wil Fix e Haiten.....	55
12. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Herbitensil, Silwet e Break Thru.....	56

1. RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a tensão superficial de soluções com diferentes surfatantes. Utilizaram 180 tratamentos combinados de forma fatorial (15x12), correspondendo a quinze surfatantes (Ag-Bem, Agral, Aterbane BR, Agrex, Break Thru, Extravon, Energic, Fixade, Gotafix, Haiten, Herbitensil, Iharaguem, Lanzar, Silwet L-77 e Wil Fix) e 12 concentrações (0; 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5%; 1 e 2%). A análise estatística dos dados foi realizada com auxílio do programa SAS e para análise de regressão, adotou-se o modelo de Mitscherlich com algumas modificações ($Y = 72,6 - A \cdot (1 - 10^{-C \cdot X})$), onde “A” e “C” são constantes, “X” é a concentração e “Y” é a tensão superficial. A expressão “72,6 - A” corresponde a mínima tensão superficial que pode ser alcançada com o surfatante em questão. A tensão mínima alcançada com os surfatantes permite dispo-los na seguinte ordem crescente: Silwet (19,08 mN/m), Break Thru (19,87 mN/m), Wil Fix (24,71 mN/m), Haiten (27,94 mN/m), Fixade (28,23 mN/m), Agrex (29,29 mN/m), Iharaguem (29,55mN/m), Herbitensil (29,66 mN/m), Agral (30,46 mN/m), Extravon (30,47 mN/m), Energic (30,74 mN/m), Gotafix (30,91 mN/m), Lanzar (32,41mN/m), Aterbane (32,68 mN/m)

e Ag-Bem (32,71mN/m). Pelo coeficiente de eficácia (constante “C” do modelo de Mitscherlich) na redução da tensão superficial, os surfatantes foram dispostos na seguinte ordem decrescente: Break Thru (169,81), Silwet (143,43), Fixade (89,28), Herbitensil (63,74), Aterbane (46,38), Iharaguem (36,11), Extravon (30,39), Energic (27,81), Agral (24,31), Gotafix (22,68), Haiten (21,28), Ag-Bem (11,24), Lanzar (8,61), Agrex (4,01) e Wil Fix (1,52). Desenvolveu-se um procedimento alternativo para se calcular o coeficiente de micelização, a partir das curvas de tensão superficial em função das concentrações dos surfatantes.

Palavras chaves: Surfatantes, tensão superficial, coeficiente de eficácia, critical micelle concentration.

EFFICIENCY OF SURFACTANTS OF AGRICULTURAL USE IN THE REDUCTION OF THE SURFACE TENSION. Botucatu, 2001. 72p. Tese (Doutorado em Agronomia / Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: GILMAR APARECIDO MONTÓRIO

Adviser: EDIVALDO DOMINGUES VELINI

2. SUMMARY

The objective of this research was to evaluate the static surface tension of solutions of the major surfactants used, in Brazil, as adjuvant in pesticide applications. It were considered 180 treatments arranged in a factorial scheme 15 x 12 with 15 surfactants (Break Thru, Silwet L 77, Fixade, Herbitensil, Aterbane, Iharaguem, Extravon, Energic, Agral, Gotafix, Haiten, Ag Bem, Lanzar, Agrex e Wil Fix) and 12 concentrations v/v (0; 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5%; 1 e 2%). It were performed regression analysis and established models relating surfactant concentration to the surface tensions. The model best fitted to the data was $Y = 72,6 - A.(1 - 10^{-C \cdot X})$, corresponding to a modification of Mitscherlich model, where Y is the surface tension, X is the concentration of the surfactant, A and C are constants of the model. The expression “72,6 - A” is the minimum surface tension that could be achieved by the use of a certain surfactant and “C” was named efficacy coefficient and refers to the potential of each product in reducing the surface tension. The organosilicon surfactants were the most effective in reducing surface tension. The minimum tensions that could be achieved were 19,08 mN/m and 19,87 mN/m respectively for Silwet L 77 and Break-thru. The efficacy coefficients for both products were 143,43 and 169,81, also in a respective way. The other 13 non-organosilicon surfactants could be ranked in the following increasing order

of minimum surface tensions: Wil Fix (24,71 mN/m), Haiten (27,94 mN/m), Fixade (28,23 mN/m), Agrex (29,29 mN/m), Iharaguem (29,55mN/m), Herbitensil (29,66 mN/m), Agral (30,46 mN/m), Extravon (30,47 mN/m), Energic (30,74 mN/m), Gotafix (30,91 mN/m), Lanzar (32,41mN/m), Aterbane (32,68 mN/m) and Ag-Bem (32,71mN/m). Considering the efficacy coefficients, the surfactants could be disposed in the following decreasing order: Fixade (89,28), Herbitensil (63,74), Aterbane (46,38), Iharaguem (36,11), Extravon (30,39), Energic (27,81), Agral (24,31), Gotafix (22,68), Haiten (21,28), Ag-Bem (11,24), Lanzar (8,61), Agrex (4,01) e Wil Fix (1,52). An alternative procedure was developed to calculate the micelization coefficient, starting from the curves of surface tension in function of the concentrations of the surfactants.

Key words: Surfactants, surface tension, efficacy coefficients, micelization.

3. INTRODUÇÃO

A água é considerada solvente universal para moléculas polarizadas e o veículo mais importante para aplicação de agrotóxicos. Entretanto, devido a elevada tensão superficial (72,6 mN/m), apresenta baixa capacidade de retenção quando aplicada sobre alvos com superfícies cerosas e hidrofóbicas, que caracteriza a cutícula das plantas.

Herbicidas aplicados nas superfícies foliares devem penetrar a cutícula e a plasmalema, antes de atingir o citoplasma e ser posteriormente carregado para seu sítio de ação (Holloway & Edgerton, 1992).

A cutícula atua como barreira entre a folha e o ambiente, impedindo a perda excessiva de água pela transpiração celular e protegendo a célula contra estresses bióticos e abióticos. Variação na composição química, características morfológicas e estruturais da cera epicuticular entre espécies de plantas daninhas, associado às condições ambientais, são fatores determinantes da seletividade e eficácia de herbicidas.

O controle eficiente de plantas daninhas por herbicidas aplicados na folhagem depende de sua velocidade de absorção e de sua translocação nas plantas; e este é determinada por inúmeros fatores. Em alguns casos, o período sem chuva após a aplicação

desse herbicidas aplicados na pós-emergência é influenciado por diversos fatores tais como: espécie e estágio de desenvolvimento das plantas daninhas, condições ambientais no momento da aplicação, dose aplicada, interação com outros herbicidas e uso de adjuvantes. Os adjuvantes são adicionados à calda de pulverização dos herbicidas com o objetivo de aumentar a eficiência, reduzir o impacto das interferências ambientais e melhorar sua performance devido à propriedade que alguns deles têm de alterar a permeabilidade das membranas (Stougaard, 1997), facilitar o molhamento em superfícies hidrófobas, melhorar o contato da calda com a cutícula em superfícies pilosas que tendem a manter as gotas suspensas e finalmente aumentar a penetração.

Dentre os adjuvantes, os surfatantes reduzem a tensão superficial do líquido de pulverização, diminuindo o ângulo de contato das gotas aplicadas sobre a superfície foliar, fazendo com que elas deixem de ser esféricas. A adição de surfatantes às caldas de pulverização melhoram o processo de coalescência das gotas, contribuindo para formação de películas líquidas sobre as superfícies foliares.

Faz parte das recomendações de muitos herbicidas quando aplicados em pós-emergência, acrescentar surfatante a calda de pulverização para usufruir os benefícios citados anteriormente, corroborando assim para maior eficiência do produto.

O maior agravante é a falta de informação que nos permita recomendar com segurança, qual o tipo de adjuvante que mais se ajusta aos diferentes herbicidas utilizados, qual sua concentração, tensão superficial, etc. Também, há escassez de métodos experimentais para avaliação de propriedades dos surfatantes, destacando-se a tensão superficial. Da mesma forma são escassos os estudos sobre surfatantes disponíveis no Brasil.

Esse trabalho teve como objetivo, avaliar em diferentes concentrações, a tensão superficial de soluções em água, os principais espalhantes adesivos e umectantes utilizados e comercializados atualmente no Brasil.

4. REVISÃO DE LITERATURA

O termo adjuvante pode ser considerado como uma técnica, uma máquina ou equipamento e mesmo uma substância química, que adicionado a uma solução, facilite ou melhore a qualidade de pulverização. No que se refere à substância química, os adjuvantes quando adicionados a calda de pulverização (adicionantes) podem ser classificados como aqueles que apresentam ou não, ação interface. Tais substâncias quando apresentam ação interface são chamadas de surfatantes, e a nível de campo, evidenciam efeitos espalhantes, adesivos e umectantes (Durigan, 1993). Já na indústria por ocasião de sua formulação, também apresentam efeitos emulsionantes e suspensores. Os compostos nitrogenados orgânicos e inorgânicos são considerados substâncias adicionantes, sem ação interface.

4.1 Penetração de adjuvantes no tecido vegetal

O desempenho dos herbicidas aplicados em pós-emergência é dependente de vários fatores: impacto e retenção das gotas pulverizadas sobre a superfície foliar, a difusão do ingrediente ativo através das camadas de ceras epicuticulares e sua penetração na cutícula; absorção pela parede celular e sua translocação até o sítio de ação (Backer *et al.*, 1992). O trajeto das gotas desde a ponta de pulverização até seu alvo de ação deve ser levado em consideração para que o ingrediente ativo não seja perdido por deriva, degradado ou metabolizado em compostos não ativos (Baker & Chamel, 1990).

As propriedades físico-químicas da superfície foliar das plantas alvo a serem atingidas e as condições ambientais reinantes durante a aplicação são responsáveis pela maior ou menor eficácia do herbicida (Baker *et al.*, 1992). Sabe-se que para a boa atuação destes produtos é necessário que sejam retidos nas folhas, penetrem e sejam absorvidos pela cutícula e plasmalema e atinjam seu sítio de ação em concentrações letais (Kirkwood, 1993).

De acordo com Hess (1995) as membranas celulares apresentam, uma dupla camada lipídica onde a parte exterior é hidrofílica e a interior lipofílica. À parte lipofílica é constituída de duas cadeias de hidrocarbonetos saturados ou insaturados, contendo de 16 a 18 átomos de carbono ligados ao glicerol, que forma a estrutura ou suporte principal. Outro elemento presente na molécula de glicerol é um agrupamento polar, geralmente contendo fósforo e que se encontra orientado para o meio hidrofílico, situado na parte exterior da membrana.

A adição de surfatantes à calda de pulverização, aumenta a absorção de herbicidas através dessas membranas. Tais adjuvantes ao reduzirem a tensão superficial podem solubilizar parte da cera existente na superfície da folha e influenciar a permeabilidade

da membrana citoplasmática (desnatura e precipita proteínas); influenciar o impacto, adesão e retenção das gotas pulverizadas, aumentar o espalhamento, umectância e a permeabilidade da cutícula ou da plasmalema, intensificando o processo de absorção (Knoche & Bukovac, 1993).

Gaskin & Stevens (1993) citam que os adjuvantes organossiliconados além de apresentarem as características descritas podem ser absorvidos pelos estômatos e cutícula, devido aos baixos valores de tensão superficial que alcançam. Esses efeitos são dependentes do ingrediente ativo do herbicida utilizado e das características das ceras epicuticulares.

4.2 Adjuvantes baseados em óleo mineral

Óleos minerais são utilizados por diversas razões, dentre elas reduzir evaporação da gota de água, quando adicionada ao produto herbicida, melhorar a performance do produto sobre alguma planta daninha considerada de difícil controle, espalhando mais o produto devido à baixa tensão superficial provocada por surfatantes presente na formulação óleo, e também para aplicação em condição desfavoráveis, melhorando com isso sua adesividade. Estes adjuvantes baseados em derivados do petróleo aumentam o desempenho de herbicidas aplicados na folhagem, principalmente pelo aumento na taxa de absorção do ingrediente ativo (Harrison *et al.*, 1986; Nalewaja *et al.*, 1994). O emulsificante presente na formulação óleo, pode ser eficaz e manter a estabilidade do complexo herbicida mais solvente orgânico na água de pulverização.

Beckett *et al.* (1992) desenvolveram estudo sobre efeitos da uréia, sulfato de amônio, nitrato de amônio, óleo mineral e surfatante não iônico no controle de *Setaria viridis* L. presente em lavoura de milho quando aplicados em mistura com quizalofop e

sethoxydim. Observaram que o óleo mineral foi o melhor adjuvante para ambos os herbicidas, quando comparados aos demais tratamentos, tendo efetivamente solubilizado as ceras epicuticulares da folhagem da planta daninha.

O papel desses adjuvantes na solubilização da cera epicuticular em relação ao tipo de herbicida utilizado em misturas tem sido exaustivamente estudado (Baker *et al.* (1992)). Os resultados obtidos demonstram que aqueles óleos que causam injúrias foliares tem capacidade de dissolver as ceras cuticulares. Entretanto, nem todos aqueles que dissolvem ceras epicuticulares provocam sintomas de fitointoxicação. Essa diferença na solubilização de ceras foliares é influenciada pela volatilidade e período de contato do adjuvante com a superfície foliar, características do defensivo agrícola, etc. (Manthey *et al.*, 1992).

4.3 Adjuvantes baseados em óleo vegetal

Recentemente, óleos de soja, girassol, canola e coco têm sido adicionados à calda de pulverização de defensivos (McWhorter, 1992; Manthey *et al.*, 1992). A performance desses adjuvantes vai depender da fonte e composição do óleo, da natureza do herbicida e da espécie de planta daninha tratada. Quando refinado ou esterificado, os óleos vegetais poderão ser tão efetivos quanto os óleos minerais ou mesmo surfatantes não iônicos aumentando a fitotoxicidade de herbicidas (Nalewaja *et al.*, 1994). Formulações contendo esses adjuvantes baseados em óleo, podem aumentar a absorção, translocação e fitotoxicidade de alguns herbicidas, conforme observado por Manthey *et al.* (1992), trabalhando com quizalofop (marcado com ^{14}C) aplicado em *Avena sativa* e Schott *et al.* (1991), trabalhando com diclofop-methyl aplicado em *Lolium multiflorum*. No Brasil, devido a maior disponibilidade e menor custo, o óleo mais utilizado é o de semente de soja refinado. Porém, as

emulsões de tais óleos são menos estáveis que as dos minerais e, portanto para sua manufatura, requerem emulsificantes na formulação, o que às vezes acaba aumentando seu custo (Kissmann, 1996).

4.4 Adjuvantes baseados em sais

A adição de sais inorgânicos como adjuvantes, pode aumentar significativamente a atividade de alguns herbicidas. Como exemplo de alguns deles pode-se citar: sulfato de amônio, fosfato diamônio hidrogenado, sulfato de magnésio e sulfato férrico de amônio. Entretanto essa adição em caldas de pulverização com herbicidas pode aumentar ligeiramente sua atividade ou mesmo reduzi-la, dependendo da concentração do sal. O sulfato de amônio, por exemplo, aumentou a toxicidade sobre as plantas alvo quando utilizado em mistura com DNOC (4,6-dinitro-ortho-cresol), 2,4-D, picloran, glyphosate, imazethapyr e sethoxydim (Chow & McGregor, 1983; York *et al.*, 1990; Harker, 1992).

Pina & Diaz (1992) citam que os efeitos desses sais sobre o crescimento e metabolismo de plantas, podem ser assim resumidos: em baixas concentrações provocam ativações enzimáticas, aumentam a respiração e o crescimento de plantas; em altas concentrações podem inibir a atividade enzimática, desnaturar proteínas, inibir a fosforilação oxidativa, inibir a divisão celular, etc.. Esse mesmo autor observou que glyphosate, a 0,72 kg/ha, adicionado de 50 g/l de sulfato de amônio, aumentou de 60% para 98% o controle da espécie *Elymus repens* (L.) Beauv.

A capacidade do sulfato de amônio causar fitotoxicidade quando em mistura com herbicidas graminicidas, principalmente aqueles pertencentes ao grupo químico das ciclohexanodionas (CHD) e ariloxifenoxipropionatos (APP) tem sido observada por

diferentes pesquisadores. Contudo, Harker (1995) quando estudou o efeito de sulfato de amônio sobre a atividade de alguns herbicidas destes grupos, observou que tal adjuvante não aumentou a eficácia de: fenoxaprop, fluazifop, haloxyfop e quizalofop. De forma semelhante, a adição de sulfato de amônio ao herbicida sethoxydim, não melhorou o controle sobre *Sorghum halepense* (L.) Pers. ou *Cynodon dactylon* (L.) Pers., mas incrementou a eficácia de controle em *Digitaria sanguinalis* Willd, na cultura do milho (Foy, 1993).

Os sais inorgânicos podem provocar efeitos antagônicos sobre determinados herbicidas, reduzindo a eficácia no controle de plantas daninhas. Tal comportamento, por exemplo, foi observado quando Nalewaja *et al.* (1994), estudaram a influência de diversos sais de cálcio, magnésio, sódio, potássio e ferro e verificaram que os mesmos reduziram a atividade de 2,4-D formulação dietanolamina no controle de *Kochia scoparia* L.

Turner & Loader (1978) citado por Pina & Dias (1992) concluíram que os ácidos oxálico, cítrico, tartárico, fosfórico e láctico podem provocar efeitos sinérgicos aumentando com isso a atividade do glyphosate sobre *E. repens* em doses de 0,2 a 0,4 kg/ha. Esses mesmos autores reportam que os ácidos fosfórico e oxálico apresentaram efeito similar ao sulfato de amônio quando adicionados ao herbicida glyphosate. Também, aplicações de 0,25 kg/ha de glyphosate, adicionados de ácido fosfórico ou oxálico a 2%, têm o mesmo efeito que glyphosate a 0,5 kg/ha aplicado isoladamente. Segundo o autor isto ocorre porque os ácidos capturam e imobilizam íons metálicos, especialmente Ca^{++} , que juntamente com Fe^{++} e Zn^{++} (cátions bivalentes), são considerados antagonistas de glyphosate.

Osipe (1998), estudando o efeito da uréia na eficácia do herbicida sulfosate, para o controle de *Brachiaria decumbens* Stapf e *Panicum maximum* Jacq., verificou

que o herbicida sulfosate reduziu o pH e a tensão superficial, enquanto que a mistura com uréia promoveu uma elevação dos valores destas características. Pedrinho Júnior (2001) cita que a adição de uréia (0,5%) é uma boa alternativa para aumentar o índice de controle de plantas daninhas no verão e em situações sujeitas as chuvas imediatamente após aplicação do produto.

Almeida (1996) em seu estudo sobre aplicação foliar de uréia em feijoeiros, quando avaliou as características das soluções, observou que a adição de surfatante na solução com uréia, reduziu significativamente a tensão superficial das gotas pulverizadas. Entretanto, verificou comportamento diferente quando inverteu essa mistura, adicionando primeiramente uréia a solução com surfatante. Nessa, o composto nitrogenado anulou os efeitos de redução da tensão superficial provocada pelos espalhantes adesivos.

No Brasil, alguns compostos nitrogenados como uréia, sulfato e nitrato de amônio têm sido utilizados com determinados herbicidas para aumentar a eficácia ou reduzir a influência de fatores adversos. Sua ação é múltipla e dependente de diversos aspectos como, por exemplo, aspectos fisiológicos da planta e condições ambientais. Entretanto a dose ideal para se ter maximizado seus efeitos sobre a planta daninha pode ser demasiada para a planta cultivada (Kissmann, 1996).

4.5 Surfatantes

Os adjuvantes de uso predominante são os surfatantes, considerados importantes componentes de formulações de defensivos agrícolas. Podem apresentar ação dispersante, molhante, antiespumante, e de agentes de compatibilização. Apresentam importante papel em formulações principalmente de herbicidas, atuando como emulsificantes

nos concentrados emulsionáveis e microemulsões, compatibilizando frações apolares com polares ou atuando como agentes dispersantes, impedindo a flocação de partículas em suspensão concentrada, pós molháveis ou grânulos dispersíveis em água (Baker, 1980). Também podem ser utilizados misturas em tanque de pulverização, com o objetivo de reduzir a tensão superficial do líquido, diminuindo o ângulo de contato das gotas na superfície foliar (Sing & Mack, 1993; Durigan, 1993).

A palavra surfatante (simplificação de surfactante) é um neologismo das palavras inglesas “surface active agent”, indicando tratar-se de agentes de ativação de superfície (Durigan, 1993). Suas moléculas são formadas de uma porção hidrofílica constituída de compostos polares denominados de “cabeça” e de uma porção hidrofóbica apolar constituída de uma cadeia linear ou ramificada de hidrocarboneto com 8 a 18 átomos de carbono, denominado “cauda” (Hess, 1995).

Essa porção hidrófoba quando em meio aquoso interage fracamente com as moléculas de água, enquanto a porção hidrofílica sofre forte interação. Dessa forma, as moléculas atuando umas sobre as outras, vão comprimir e expulsar a porção hidrófoba para fora do meio. Esta orientação das moléculas do surfatante é resultante de sua acumulação nas interfaces e na formação de micelas (partículas em estado coloidal cercada por um conjunto de íons) no interior da solução (Rosen, 1989), que em consequência provocam a redução da tensão superficial.

Em função da ionização dos grupos hidrofílicos existem quatro classes de surfatantes: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos. Cada tenso-ativo tem uma afinidade relativa própria com compostos polares e apolares podendo ser mais hidrofílico ou lipofílico. Essa afinidade relativa é expressa pelo “balanço hidrofílico-lipofílico” (BHL),

que representa o resultado da seguinte fórmula: $BHL = 20 \text{ MH} / (\text{MH} - \text{ML})$, sendo MH correspondente ao peso molecular do segmento hidrofílico e ML ao peso molecular do segmento lipofílico. Compostos que apresentam valor de balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) menor que 8 são considerados lipofílicos, enquanto aqueles com valores acima de 11 são considerados hidrofílicos (Kirkwood, 1993). Esse mesmo autor afirma que, para os surfatantes não iônicos, o valor BHL corresponde aproximadamente ao peso em porcentagem da porção hidrofílica, do peso total da molécula; que posteriormente é dividida por cinco permitindo a comparação de valores BHL. Para os iônicos este valor só pode ser determinado experimentalmente. Valores ótimos de BHL está relacionado à natureza química do herbicida, do tipo de calda (ácida, alcalina ou sais), da espécie alvo e da maturidade foliar. Os aniônicos quando dissolvidos na calda de pulverização liberam íons com carga positiva, ficando negativamente carregados. Como alteram o equilíbrio eletrolítico da calda de aplicação formam espuma em abundância, sendo por essa razão pouco utilizado comercialmente. Os catiônicos, ao contrário, liberam íons com carga negativa, sendo positivamente carregados. Como são incompatíveis com muitos ingredientes ativos, além de serem fitotóxicos, também têm seu uso bastante restrito. Os surfatantes não iônicos não se ionizam, não alterando o equilíbrio eletrolítico nas formulações e nas caldas de pulverização. Considerado o principal grupo de tenso ativo para produtos fitossanitários, têm-se os produtos etoxilados (derivados de oxido de etileno) e propoxilados (derivados de oxido de propileno), ambos ligados a um alquil-fenol, que resultam em moléculas grandes, com ação multi-lipofílica e multi-hidrofílica, permitindo excelente performance quando misturado a herbicidas de pós-emergência. Finalmente, há outro grupo pertencente aos surfatantes organo-siliconados modificados que apresentam excelente capacidade dispersante e penetrante na cutícula foliar (Kissmann, 1996).

Fatores que influenciam a retenção e penetração do herbicida formulado são dependentes do coeficiente de partição óleo/água, como também de suas propriedades físico-químicas e concentração, além de solventes orgânicos e surfatantes presentes. Surfatantes quando em mistura com herbicidas reduzem a tensão superficial das gotas pulverizadas, na interface ar-água, e o ângulo de contato e na interface água-planta (Scher, 1988). Com essas reduções, tais misturas vão apresentar os seguintes efeitos: modificar o espectro de pulverização, melhorar a distribuição das gotas na superfície foliar, aumentar a adesão de gotas e a ação molhante. A adição do surfatante na calda com herbicida também resulta em sítios polares e apolares formando, pontes de interface, e aumentando a molhabilidade da superfície foliar.

Outra importante característica dos surfatantes está relacionada a sua capacidade de formação de micelas quando em solução. A concentração do surfatante na qual as micelas iniciam sua formação, denomina-se “concentração micelar crítica” (CMC). A CMC de um surfatante ocorre no ponto de ruptura ou de inflexão da curva de tensão superficial. Acima dessas concentrações, monômeros do surfatante em solução se agregam em estruturas do tipo coloidal, conhecido como micela (Buick *et al.*, 1993). Esses mesmos autores observaram que esse valor para o surfatante organo-siliconado Silwet L-77, se encontrou entre 19,5 e 22,9 mN/m. Rosen (1989) cita que muitos dos efeitos produzidos pelos surfatantes ocorrem somente quando esta concentração é alcançada.

Sabe-se que quanto menor for o período entre a pulverização e a ocorrência de chuvas, menor as chances de absorção do herbicida e, portanto, menor a eficácia do mesmo sobre as plantas daninhas. Exemplificando, o herbicida glyphosate, nessa condição, fica facilmente lavável da superfície foliar, tendo sua concentração reduzida no alvo biológico

comprometendo sua eficácia (Silva, 1996).

Os surfatantes também podem ser divididos em duas categorias, dependendo de seu modo de ação. Modificadores da calda de pulverização são adicionados para melhorar as propriedades de molhamento e espalhamento em herbicidas não sistêmicos, que necessitam de aplicação uniforme sobre a folhagem para que sua eficácia seja maximizada. A segunda categoria pertence aos ativadores que são surfatantes adicionados especificamente para aumentar a absorção foliar do herbicida sistêmico e, por conseguinte sua atividade biológica. Esses podem melhorar a cobertura de pulverização, retenção de gotas, condição física do resíduo na superfície da cutícula foliar, alterar a estrutura e composição das ceras epicuticulares e, por conseguinte, aumentar a penetração e a difusão do herbicida para o interior do vegetal.

Acredita-se que os efeitos desses ativadores sejam resultantes das interações físico-químicas observadas entre o surfatante, herbicida e a espécie alvo (Holloway & Edgerton, 1992). Esses mesmos autores, citam que essa interação pode ocorrer na gota de pulverização, nos depósitos residuais na superfície foliar, cutícula ou tecido internerval da planta tratada, durante translocação do herbicida. Polioxietileno condensado com álcoois, alquifenóis, alquiaminas com HLB variando de 10 a 13, são exemplos de ativadores utilizados como surfatantes.

Van Vankerburg, citado por Stevens *et al.* (1993), classifica os surfatantes organossiliconados como modificadores e ativadores. Entretanto a maior habilidade desse adjuvante é aumentar a absorção foliar através da penetração estomática. Tal comportamento foi observado quando Stevens *et al.* 1993, estudando a contribuição de vários surfatantes na penetração estomatal e absorção foliar do herbicida glyphosate, observaram que

Silwet L-77 e Silwet Y-12301 a 0,5% aumentaram a penetração da solução de pulverização através dos estômatos, 10 minutos após sua aplicação. Quando compararam tais resultados a outros adjuvantes convencionais (Triton X-45 e Agral 90), não observaram tal comportamento.

4.6 Interação adjuvantes/herbicidas sobre plantas

A eficácia de herbicidas quando aplicado em pós-emergência pode ser influenciado pela espécie e estágio de desenvolvimento das plantas daninhas, dose de aplicação do herbicida, condições ambientais por ocasião da pulverização, interação com outros agroquímicos e presença adjuvantes (Klingaman *et al.*, 1992). Como já apresentado, adjuvantes melhoram a eficácia dos herbicidas através do aumento na absorção (Wanamarta & Penner, 1989) melhora a penetração de gotículas pulverizadas em superfícies pilosas, melhora a distribuição e uniformidade do líquido (Kissmann, 1996). Essas características são atribuídas as estruturas moleculares do adjuvante, sua afinidade à substâncias hidrofóbicas e sua capacidade de reduzir a tensão superficial da solução de pulverização (Goddard & Padmanabhan, 1992).

Mendonça *et al.* (1999), também estudando o efeito de surfatantes sobre a tensão superficial em solução de glyphosate sobre folhas de tiririca (*Cyperus rotundus* L.), concluíram que o surfatante silwet L-77 (copolímero silicone-poliéster) mostrou-se mais eficiente que extravon (alquil-fenol poliglicóleter) e aterbane (condensado de alcoofenois com óxido de etileno e sulfatos orgânicos) em termos de redução da tensão superficial, quando aplicado isoladamente.

Singh & Mack (1993) ao estudarem os efeitos dos surfatantes siliconados Dine-Amic e Kinetic em relação aos adjuvantes Agri-Dex e Induce, observou que Dine-Amic na concentração 0,25% foi mais eficiente no controle de gramíneas e dicotiledôneas que Agri-Dex na concentração 1%. Da mesma forma, o surfatante Kinetic apresentou maior desempenho que o Induce, ambos na concentração 0,25%, em relação ao controle das plantas daninhas *Paspalum notatum*, *Heterotheca subaxillaris*, *Chenopodium album*, *Bidens pilosa*, *Amaranthus viridis* e *Sida acuta*.

Jordan *et al.* (1996) estudaram a influência de surfatantes na eficácia do herbicida clethodim, sobre as gramíneas *Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv., *Brachiaria platyphylla* L. e *S. halepense* (L.) Pers., aplicados com diferentes espalhantes. Observaram que clethodim a 70 g/ha controlou a planta daninha *E. crusgalli* mais eficientemente quando aplicado com Dash ou Sun-It II. Já *B. platyphylla* e *S. halepense* foram melhor controlados com o herbicida clethodim aplicado em mistura com Agri-Dex, Dash, Sun-It II. Nessa mesma dosagem, quando aplicado com Dash ou Sun-It II, controlaram eficientemente as gramíneas quando comparado ao tratamento com 140 g/ha aplicado isoladamente.

Os herbicidas do grupo dos ciclohexanodione (CHD) e do ácido aryloxyphenoxypropiónico (APP) necessitam a adição para sua maior performance sobre as gramíneas anuais e perenes adição com surfatantes (Harker, 1992). Logo, Mc Mullan (1996) desenvolveu estudo com o objetivo de determinar a eficácia de adjuvantes tipo: surfatantes não iônicos (Amigo a 0,5% e Merge a 0,7%), sulfato de amônio a 4% v/v, óleo mineral (Canplus-411 a 1%) e óleo vegetal (Sun-It a 1%), em dois herbicidas CHD (Clethodim e Tralkoxydim) e dois herbicidas APP (fenoxaprop e quizalofop). Concluiu que os surfatantes Amigo, Canplus-

411 + sulfato de amônio e Merge, foram quem proporcionaram maior eficiência para os herbicidas CHD, porém não afetaram significativamente a eficácia dos herbicidas APP.

Por outro lado, Osipe *et al.*, 1995 ao estudarem o comportamento do herbicida propaquizafop aplicado em pós-emergência e em misturas com diferentes marcas comerciais de óleo mineral no controle de gramíneas na cultura da soja, concluíram que o herbicida propaquizafop na dose de 1,25 l/ha, aplicado com Assist, Dytrol, OPPA-BR e BR4, apresentaram eficiência no controle da planta daninha *Brachiaria plantaginea* (Link) Hitch Já o controle da planta daninha *Digitaria horizontalis* Willd apresentou melhor performance quando o herbicida foi combinado com o óleo mineral Joint.

De acordo com Hammes (1993), o herbicida chlorimuron-ethyl é recomendado para aplicação em pós-emergência na cultura da soja, para controle de plantas daninhas de folha larga; da mesma forma é também recomendado para controle de *Desmodium purpureum* (M.) Fawc. et R. e *Acanthospermum hispidum* DC. na cultura do amendoim (*Arachis haipogata* L.). O mesmo autor reporta que a melhor eficiência de chlorimuron-ethyl ocorre quando este herbicida é aplicado com surfatante organossiliconado, evidenciando resultados superiores aos observados com surfatantes não iônico. *Abutylon theophrasti* apresentou melhor controle quando chlorimuron-ethyl foi aplicado em mistura com óleo mineral em contraste aos surfatantes não iônicos (Sims, 1989).

Ainda com relação ao chlorimuron-ethyl, Jordan & Burns (1997), conduziram experimentos a campo para determinar qual adjuvante ou grupo de adjuvantes eram mais efetivos para o controle de *Sesbania exaltata*. Para tanto utilizou-se de óleo mineral a 1%, óleo de vegetal a 1%, a mistura de óleo vegetal metilado mais surfatante organossiliconado a 0,5%, surfatante a base de organossilicone a 0,125% e surfatante não

iônicos a 0,25%, todos em mistura com chlorimuron-ethyl a 4,5 e 9,0 g/ha. O melhor controle foi observado quando o herbicida chlorimuron na dosagem 4,5 g/ha foi misturado ao surfatante organosiliconado e não iônicos, diferente dos demais tratamentos. O herbicida chlorimuron na dosagem de 4,5 g/ha com o surfatante não iônico, apresentou um controle sobre *S. exaltata* similar ao chlorimuron a 9,0g/ha aplicado com os seguintes adjuvantes: semente de óleo metilado, mistura de óleo de semente metilado + surfatante organosiliconado e surfatante organosiliconado.

Como o chlorimuron-ethyl, o herbicida imazethapyr controla também folhas largas na cultura da soja (*Glycine max* L.), além de ser registrado para a cultura do amendoim. Sabe-se que esses herbicidas apresentam controle supressor sobre *Cyperus esculentus* L. (Grichar *et al.*, 1992). Com o objetivo de avaliar o controle de *Cyperus rotundus* L. com os herbicidas chlorimuron-ethyl e imazethapyr associado aos adjuvantes: óleo mineral (Agri-Dex a 1%), surfatante siliconado (R-11 a 0,125%) e surfatante não iônico (X-77 a 0,25%), Jordan (1996) concluiu que o herbicida chlorimuron-ethyl apresentou melhor performance ao ser adicionado ao óleo mineral, quando comparados aos demais tratamentos. Já o herbicida imazethapyr em mistura com surfatante siliconado ou óleo mineral, apresentou resultados similares, porém superior aos tratamentos com surfatantes não iônicos.

Como existem poucas opções de controle de ervas daninhas na cultura da *Mentha piperita*, Stougaard, 1997 desenvolveu experimento a campo para se determinar o melhor adjuvante para ser aplicado com quizalofop no controle da planta daninha *Avena fatua* na cultura da *Mentha piperita*. Para tanto, utilizou o herbicida quizalofop nas doses de 20 e 50 g/ha em mistura com surfatante não iônico (Activator-90 a 0,125%), óleo vegetal metilado a 0,125% e em combinação com nitrato de amônio a 28%, sobre planta

daninha *A. fatua* com 4 a 8 folhas. Diferenças entre adjuvantes sempre foram mais evidentes, quando o herbicida quizalofop foi aplicado na menor dose. O óleo vegetal metilado foi mais eficiente que o surfatante não iônico no desempenho da performance de quizalofop sobre a planta daninha. Essa eficácia ficou ainda maior quando a mistura foi adicionada o nitrato de amônio. Controle com nível maior que 90% foi observado quando o herbicida quizalofop utilizado na menor dose foi misturado aos adjuvantes óleo vegetal metilado mais nitrato de amônio, em *A. fatua* com até 4 folhas.

Foloni (1995), estudando a eficiência do herbicida sulfosate sob diferentes doses em mistura com diversos adjuvantes, no controle do arroz vermelho (*Oryza sativa* L.) observou que o herbicida Zapp a 2,5; 3,0 e 3,5 l/ha; glyphosate nas formulações comerciais Rodeo e Roundup, nas doses 1,85; 2,22 e 2,59 l/ha, aplicados com os surfatantes Mojante (poliglicol-éter), Silwet L-77 (organosilicone) e Frigate (amina graxa etoxilada), todos na proporção de 0,5%, proporcionaram um excelente nível de controle sobre a infestante.

Archangelo *et al.*, (1995), realizando estudo sobre controle em pós-emergência de plantas daninhas na cultura do sorgo granífero (*Sorghum vulgares* Pers.), utilizando a mistura atrazine mais metolachlor; concluíram que essa mistura mostrou-se mais eficiente no controle de *Nicandra physoloides* L., *Richardia brasiliensis* Gomes e *Portulaca oleracea* L. quando foi adicionado ao óleo mineral Assist.

Velini & Pontin (1995) também desenvolveram experimento para avaliar a eficiência agrônômica de pré-misturas formuladas de diuron + hexazinone aplicados em pós-emergência de *B. plantaginea* (Link) Hitch na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* cv. "SP71-1406") associado a diferentes adjuvantes. Observaram que os melhores

resultados foram aqueles obtidos quando se adicionou aos tratamentos com herbicidas, óleo mineral e vegetal. A associação com uréia, apresentou eficiência satisfatória, porém não se verificou controle de forma significativa. A associação com extrato vegetal apresentou controle ineficiente.

Quanto aos aspectos fisiológicos, sabe-se que a ocorrência de toxicidade provocada por herbicidas em plantas é dependente de alguns fatores: da planta (características genéticas, idade, densidade, morfologia, fisiologia, bioquímica), do ambiente (luz, temperatura, umidade relativa, umidade do solo, microorganismo) e do herbicida (concentração, formulação e método de aplicação), segundo Baker, (1980). A combinação desses fatores pode levar a fitotoxicidade do herbicida quando aplicada em plantas suscetíveis. Falk *et al.* (1994), estudaram a indução de fitotoxicidade de nove surfatantes aplicados isoladamente na concentração 0,1%, em *Ipomoea purpurea* L., *P. oleracea* L. e *Spirodela polyrhyza* L. com os seguintes tratamentos: adjuvante aniônico (Herbex), catiônico (Adogen 462, Bradac 22, Emcol CC-47 e Ethomeen T/25) e não iônicos (Antarox CO 730, Ethylan A3, Triton X-100 e Tronic). O sintoma mais evidente de fitointoxicação, foi observado com os surfatantes catiônicos sobre a espécie *S. polyrhyza* L. Nessa, a fração hexano solúvel estava ausente na composição da cera epicuticular e portanto à destruição do tecido vegetal por esses surfatantes catiônicos foi mais significativo.

Adjuvantes como surfatantes e sulfato de amônio são utilizados para aumentarem a atividade de alguns herbicidas e De Ruiter (1996) cita que os surfatantes organosiliconados também aumentam a penetração e absorção foliar. Buick *et al.*, 1993, estudando a tensão superficial e absorção de triclopyr-triethylamine em mistura com Silwet L 77 sobre a planta daninha *Vicia faba* L. concluíram: a presença do surfatante organo-

siliconado na concentração 0,25 e 0,5%, aumentou significativamente a penetração do produto, principalmente pelos estômatos da parte adaxial da superfície foliar do vegetal. Muitos fatores podem explicar a influência de adjuvantes na absorção foliar. Dentre eles: velocidade e tempo de evaporação das gotas, higroscopicidade do adjuvante, permeabilidade da cutícula, infiltração estomatal e permeabilidade da membrana celular (Goddard & Padmanabhan, 1992; De Ruiter, 1996).

Sulfato de amônio aumentou a atividade do herbicida sethoxydim sobre aveia (*Avena fátua* L.), reduzindo os seguintes parâmetros: teor de clorofila, altura de plantas, peso seco da parte aérea e injúrias visuais nas folhas. O parâmetro teor de clorofila foi quem apresentou os maiores efeitos significativos durante as avaliações de injúrias visuais (Smith & Born, 1992).

Sabe-se também que a absorção de herbicidas quando aplicados em pós-emergência são influenciados por diversos fatores do ambiente; destacando-se o intervalo sem chuvas após a aplicação (Stevens *et al.*, 1993). Adjuvantes são então adicionados na solução de pulverização para reduzir a lavagem através da água de chuvas (Sun *et al.*, 1996). Maior eficácia e menor intervalo de chuvas exigido foram observados quando o herbicida glyphosate foi aplicado com surfatante organo-siliconado comparado com surfatante não iônico, em estudo desenvolvido por Reddy & Singh (1992) sobre diversas espécies de plantas daninhas em casa de vegetação. Sundaram (1991) cita que glyphosate na dosagem de 1,0 kg/ha mais organo-siliconado reduziu a lavagem do produto em chuva simulada de 2 horas após aplicação.

Sun *et al.* (1996) desenvolveram experimento em casa de vegetação para avaliar a influência de três surfatantes organo-siliconados (Silwet L-77, Silwet 408 e

Sylgard 309) e mais duas misturas de surfatantes organo-siliconados com surfatantes não iônicos (Dyne-Amic e Kinetic), aplicados em diferentes intervalos sem chuva após aplicação, associado ao herbicida primisulfuron, na dose de 40 g/ha, sobre a planta daninha *Abutilon theophrasti* L. Quatro adjuvantes convencionais: óleo mineral mais surfatante não iônico (Rigo e Agri-Dex), óleo metilado de soja e o surfatante não iônico (X-77) também foram selecionados para comparação. Chuvas de 125 mm, foram simuladas nos seguintes intervalos: 15 minutos, 30 minutos, 1 hora e 2 horas após a aplicação dos herbicidas. O surfatante organo-siliconado foi significativamente mais eficiente que os demais adjuvantes quando foi simulado chuvas após 15 e 30 minutos, conforme resultados observado por Schonherr & Bukovac (1972) e Knoche & Bukovac (1993).

Sun *et al.* (1996) também concluíram que o controle de planta daninha *A. theophrasti* L. com o herbicida primisulfuron foi melhor com organo-siliconado em chuvas simuladas 2 horas após aplicação quando comparado aos adjuvantes: Rigo, Agri-Dex, ou Dyne-Amic.

Surfatantes a base de óleo metilado de girassol, óleo mineral e alquilarilpolioxietileno (X-77) aplicado em mistura com o herbicida nicosulfuron, não diferiu significativamente quando comparado a aplicação de setoxidim aplicado isoladamente no controle de *Setaria viridis* L., após 2 horas de aplicação com chuvas simuladas. Entretanto para o herbicida thifensuron, esses resultados foram significativos quando se adicionou os referidos surfatantes em chuva simulada 4 horas após a aplicação (Zhao, 1990).

Em estudos envolvendo os herbicidas acifluorfen-sódico, glyphosate e bentazon sobre as espécies *A. theophrasti* L. e *C. album* L., os surfatantes organo-siliconados

se destacaram em aumentarem a eficácia e retenção dos herbicidas após chuva simulada, quando comparado aos surfatantes convencionais e óleo vegetal (Roggenbuck *et al.*, 1990).

Glyphosate em mistura com o surfatante siliconado (Kinetic), reduziu para 60 minutos, o período de resistência à lavagem pela água de chuva e absorção foliar, quando aplicado sobre a espécie *Echinochloa crusgalli* L. Em outras espécies de plantas daninhas, esse surfatante reduziu esse período crítico livre de chuvas para tempos menores ou próximos a 15 minutos, evidenciando, portanto seu grande efeito de retenção e absorção sob a folhagem do vegetal (Reddy & Singh, 1992).

Os surfatantes ethomeen e silwet L-77 reduziram significativamente a lavagem de glyphosate marcado com C₁₄, quando aplicado sobre a folhagem de *Populus tremuloides* Mich., em relação ao tratamento sem surfatante. Entretanto, Silwet L-77 apresentou maior resistência à lavagem pela água, maior absorção, translocação e controle da planta daninha, quando comparado ao ethomenn (De Ruiter & Meinen, 1996). O tratamento glyphosate mais ethomenn apresentou bom desempenho e aumentou a retenção de solução quando pulverizada sobre a espécie *Elytrigia repens* L. Beauv.. Entretanto, a retenção das gotas nas folhas de *Solanum nigrum* L., e *Chamomilla recutita* L. foi muito pouco influenciado pela adição desse surfatante (De Ruiter *et al.*, 1990).

Jordan (1991) também demonstrou que existe uma relação direta entre o uso de surfatante e o volume da calda de pulverização. Os melhores resultados foram observados quando o volume da calda de pulverização variou de 47 a 187 l/ha, quando comparado a 374 l/ha. Esse mesmo autor em outro ensaio estudou o efeito da concentração de adjuvantes e volumes de pulverização para controle de *D. sanguinalis* L.. Utilizou volume de 47, 94, 187 e 374 l/ha de solução de calda, respectivamente, com o herbicida fluazifop.

Concluiu que à redução do volume de aplicação de 374 l/ha para 47 l/ha, em mistura com adjuvantes, proporcionaram aumentos mais significativos no controle dessas gramíneas.

Kent *et al.* (1991) verificaram que os níveis de injúrias visuais às plantas de *Ipomoea lacunosa*, foi maior quando o herbicida imazethapyr foi aplicado em mistura com sulfato de amônio a níveis de umidade relativa próximo a 40%. Quando o herbicida foi aplicado sem o surfatante, os melhores resultados foram observados em umidade relativa próxima a 100%, evidenciando dessa forma os efeitos adicionais do sal inorgânico à calda de pulverização.

Observa-se que a literatura mundial sobre o efeito de surfatantes na eficiência de herbicidas é vasta. Com tudo, são poucos, sobretudo no Brasil, os trabalhos que tiveram por objetivo estudar as alterações nas propriedades físico-químicas de caldas e pulverização pela adição de surfatantes.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de 15 surfatantes disponíveis no mercado brasileiro em termos de redução da tensão superficial da calda de pulverização.

5. MATERIAL E MÉTODOS

As avaliações da tensão superficial de soluções com surfatantes foram realizadas no laboratório de Nutrição Animal da Escola Superior de Agronomia de Paraguaçu Paulista – ESAPP, em Paraguaçu Paulista-SP. Os 180 tratamentos foram constituídos de 15 produtos surfatantes comercializados atualmente no mercado Brasileiro (Quadro 1) testado nas seguintes concentrações: 2%; 1%; 0,5%; 0,25%; 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,01%; 0,005%; 0,0025%; 0,001 e 0% (água destilada). Utilizou-se de uma balança de precisão em gramas com quatro casas decimais, óleo de soja, copos de Becker, balões volumétricos (100 ml e 50 ml) e bureta de 50ml. A escolha das concentrações dos espalhantes foi feita a partir de recomendações dos fabricantes, tomando-se o cuidado de incluir concentrações superiores e inferiores às mesmas.

Posteriormente estimou-se a tensão superficial das soluções quantificando-se o peso das gotas formadas na extremidade da bureta com balança de precisão, em gramas,

Quadro 1. Caracterização dos produtos surfatantes comercializados no Brasil e utilizados no experimento, Paraguaçu Paulista – SP, 2000.

Nome Comercial	Nome do Ativo	Concent. (g/l)	Característica	Formul. *
Ag-Bem	Resina sintética+agente tenso ativo aniônico emulsionado	387+129	Aniônico	CE
Agral	Nonil fenol poli etanol (etilenoxi)	200	Não iônico	SAqC
Aterbane BR	Álcoofenóis+óxido de eteno+sulfonatos orgânicos	466	Não iônico	SAq
Agrex	Ácido dodecilbenzeno sulfônico	50	Aniônico	SAqC
Break Thru	Poliéter polimetil siloxano	750	Não iônico	CS
Extravon	Alquil fenol poliglicol éter	250	Não iônico	SAqC
Energic	Nonil fenoxipoli etanol (etilenoxi)+sal sódico de ácido dodecilbenzeno sulfônico	226+226	Não iônico / Aniônico	SNAqC
Fixade	Nonil fenol etoxilado	900	Não iônico	SNAqC
Gotafix	Nonil fenol polietileno glicol éter	125	Não iônico	SAqC
Haiten	Polioxietileno alquil fenol éter	200	Não iônico	SAqC
Herbitensil	Nonil fenol oxietilado+álcool isopropílico	400+125	Não iônico	SAqC
Iharaguem	Alquil fenol polioxietileno éter	200	Não iônico	SAqC
Lanzar	Alquil éster etoxilado do H ₂ PO ₄	280	Não iônico	CE
Silwet L 77	Polimetil siloxano organomodificado	990	Não iônico	SNAqC
Wil Fix	Ácido dodecilbenzeno sulfônico	300	Aniônico	SAqC

*CE – Concentrado emulsionável;

*SAqC – Solução aquosa concentrada;

*SNAqC – Solução não aquosa concentrada

considerando-se quatro casas decimais, num tempo médio aproximado de 30 segundos. Inicialmente utilizou-se uma bureta calibrada com peso da água destilada. Para evitar perdas por evaporação usou-se uma camada de óleo em um Becker de 25 ml colocado sobre a balança. Foram utilizadas 15 repetições. O capilar responsável pela formação da tensão superficial das gotas foi constituído pela extremidade da bureta, a qual, para todos os tratamentos, encontrava-se a uma altura de 5 cm acima da superfície do óleo.

A calibração da bureta sempre foi acompanhada do tempo total de formação até a queda da gota na ponta da mesma, com auxílio de um cronômetro. Além disso, às regulagens através de abertura e fechamento da torneira da bureta foram acompanhadas da altura da coluna de líquido, que foi mantida em 50 ml na escala de graduação. Os dados de peso das gotas foram convertidos para tensão superficial, considerando uma média do peso de gotas da água destilada como 0,0762 N/m (Newtons/metros), conforme metodologia desenvolvida por Costa (1997) e Mendonça *et al.* (1999).

A análise estatística dos dados foi realizada com auxílio do programa SAS e para a análise de regressão dos mesmos, adotou-se o modelo representado pela equação de Mitscherlich. Para que o modelo de Mitscherlich se ajustasse aos dados obtidos, houve a necessidade de modificá-lo. Os modelos empregados encontram-se representados na Figura 1.

Modelo original: $Y = A \cdot [1 - 10^{-C \cdot (X + B)}]$; Modelo utilizado: $Y = T_{\text{água}} - A \cdot [1 - 10^{-C \cdot (X + B)}]$;

onde: Y = Tensão superficial, em mN/m; A = Assíntota horizontal máxima alcançada no modelo original; C = concavidade da curva; B = Ponto de interceptação do eixo das abscissas;

$T_{\text{água}} = 72,6$ mN/m; X = Concentração do surfatante em porcentagem; $T_{\text{água}} - A$ = Assíntota horizontal mínima alcançada no modelo utilizado.

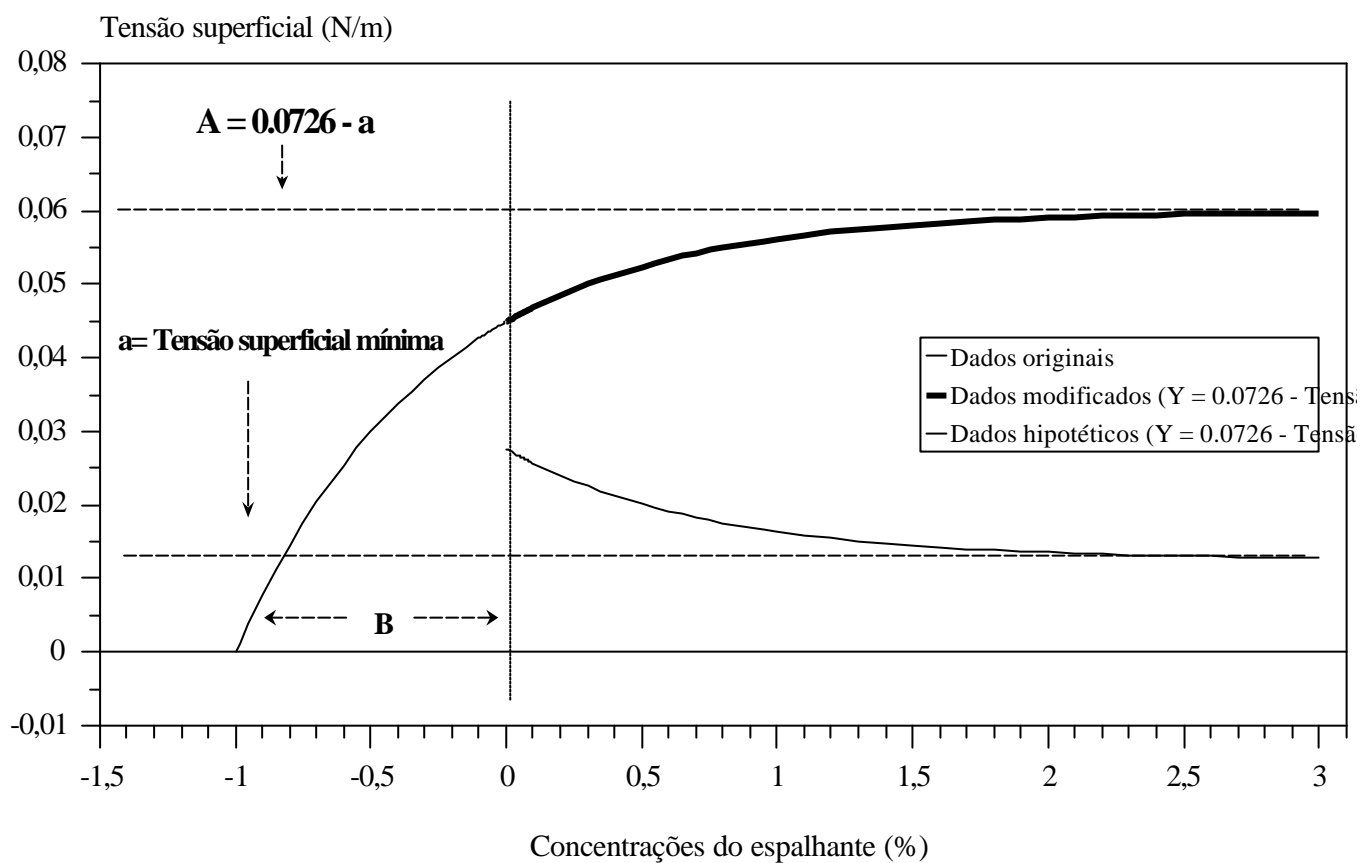


Figura 1. Caracterização do modelo utilizado nas análises de regressão, segundo modelo de Mitscherlich.

A partir das curvas de tensão superficial em função da concentração do surfatante, foram calculados os coeficientes de micelinização. Para tanto, admitiu-se que a máxima ação destensionadora corresponde, em termos numéricos, à estimativa da primeira derivada da curva de tensão na concentração “0%” do surfatante. Comparando-se a derivada dessa mesma curva em relação à outras de qualquer concentração, é possível estabelecer o que denominou-se “coeficiente de micelinização”, obtido através da seguinte expressão: $\text{Coeficiente de micelinização} = 100 \times (1 - \text{Derivada da tensão superficial de uma dada concentração} / \text{Derivada da tensão superficial quando a concentração é nula})$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que o modelo de Mitscherlich se ajustasse aos dados originais do estudo, houve a necessidade de modifica-los, alterando a equação do modelo original: $Y = A \times [1-10^{-C(X+B)}]$, para a seguinte equação: $Y = T_{\text{água}} - A \times [1-10^{-C(X+B)}]$.

Nessa equação, a expressão $T_{\text{água}} - A = "a"$ corresponde à mínima tensão superficial que pode ser alcançada com o surfatante em questão. O parâmetro "C" representa a eficiência do surfatante e o parâmetro X, a concentração do surfatante expresso em porcentagem. Como não se utilizou herbicida, ao parâmetro B recebeu valor igual a zero, e portanto, a equação modificada ficou assim definida: $Y = T_{\text{água}} - A \times (1-10^{-C \cdot X})$.

Nos Quadros 2, 3 e 4 estão os resultados das análises de variância e regressão, observadas entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes (%) utilizados, no modelo de Mitscherlich modificado.

Quadro 2. Resultados das análises de variância e regressão entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes (%), utilizando o modelo de Mitscherlich modificado.

MODELO		$Y = 72,6 - A * (1 - 10^{-C(B + X)})$				
		Agral	Gotafix	Agrex	Ag-bem	Iharaguem
Estimativa dos	A	42,1353	41,6930	43,3112	39,8942	43,0451
Parâmetros	B	0	0	0	0	0
	C	24,3076	22,6766	4,0134	11,2419	36,1074
Tensão mínima		30,4647	30,9070	29,2888	32,7058	29,5549
S Q Regressão		48279,0106	56444,5902	52688,2222	51628,0120	52986,5639
S Q Resíduo		419,1144	849,6219	1290,9129	169,6792	625,2649
F Regressão**		189014,13	402015,8573	62620,02	358300,76	595035,20
R^2		0,9905	0,9847	0,9735	0,9963	0,9881
Resumo das análises de variâncias						
S Q Tratamentos		48698,12	57294,21	53979,13	51797,69	53611,83
F tratamentos**		17332,27	37097,01	5832,21	32679,85	54732,45
C.V. (%)		1,1060	0,7937	1,7327	0,7442	0,6784

** Significativo a 1% de probabilidade

Y = Tensão superficial (mN/m); X = concentração do adjuvante (%); a, b e c são as estimativas dos parâmetros do modelo.

Quadro 3. Resultados das análises de variância e regressão entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes (%), utilizando o modelo de Mitscherlich modificado.

MODELO	$Y = 72,6 - A * (1 - 10^{-C(B + X)})$					
	Energic	Aterbane	Fixade	Extravon	Lanzar	
Estimativa dos Parâmetros	A	41,8596	39,9188	44,3655	42,1321	40,1935
	B	0	0	0	0	0
	C	27,8094	46,3822	89,2793	30,3853	8,6090
Tensão mínima		30,7404	32,6812	28,2345	30,4679	32,4065
S Q Regressão		52108,0854	44010,5615	41486,4630	49279,1886	44322,5057
S Q Resíduo		339,1615	878,7622	206,5520	585,9187	889,7286
F Regressão**		1348090,66	624394,72	102979,68	1850039,53	179601,93
R^2		0,9934	0,9802	0,9935	0,9882	0,9794
Resumo das análises de variâncias						
S Q Tratamentos		52447,25	44889,32	42053,01	49865,11	45212,23
F tratamentos**		99999,99	57896,55	9408,00	99999,99	16655,20
C.V. (%)		0,4287	0,5883	1,6403	0,3626	0,9753

** Significativo a 1% de probabilidade

Y = Tensão superficial (mN/m); X = concentração do adjuvante (%); a, b e c são as estimativas dos parâmetros do modelo.

Quadro 4. Resultados das análises de variância e regressão entre as tensões superficiais e as concentrações dos surfatantes (%), utilizando o modelo de Mitscherlich modificado.

MODELO	$Y = 72,6 - A * (1 - 10^{-C(B + X)})$					
	Wil fix	Haiten	Herbitensil	Silwet	Break Thru	
Estimativa dos Parâmetros	A	47,8916	44,6610	42,9372	53,5180	52,7292
	B	0	0	0	0	0
	C	1,5170	21,3802	63,7398	142,4336	169,8138
Tensão mínima		24,7527	27,9390	29,6628	19,0820	19,8707
S Q Regressão		59033,8831	63197,6710	37830,2099	72578,5575	67690,4259
S Q Resíduo		311,1685	459,1128	1232,8773	331,4248	252,4347
F Regressão**		787994,80	216802,62	2386333,44	3872452,88	957269,57
R^2		0,9945	0,9920	0,9684	0,9954	0,9961
Resumo das análises de variâncias						
S Q Tratamentos		59345,05	63656,78	39063,78	72909,98	67942,86
F tratamentos**		72013,49	19852,51	99999,99	99999,99	80746,18
C.V. (%)		0,4848	1,1869	0,3081	0,4216	0,8202

** Significativo a 1% de probabilidade

Y = Tensão superficial (mN/m); X = concentração do adjuvante (%); a, b e c são as estimativas dos parâmetros do modelo.

Nesses mesmos quadros também é possível observar que os valores dos coeficientes de determinação das equações utilizadas no modelo e o coeficiente de variação do experimento, apresentaram resultados que certamente evidenciam sua elevada precisão.

Os coeficientes de eficácia (C) e as tensões superficiais (mN/m) mínimas alcançadas com os surfatantes estudados encontram-se no Quadro 5. No Quadro 6, estão as concentrações estimadas (%) dos surfatantes que permitiram alcançar as tensões superficiais de 70, 60, 50, 40, 35, 30, 25 e 20 mN/m.

Verifica-se que além dos surfatantes organo-siliconados, todos os demais tratamentos não conseguiram atingir a tensão superficial de 20 mN/m. Tal comportamento também é verificado na tensão de 25 mN/m, juntamente com espalhante Wil Fix. Apresentando nível de 30 mN/m, além dos organo-siliconados tem os seguintes surfatantes: Fixade, Herbitensil, Iharaguem, Haiten, Agrex e Wil Fix.

Todos os produtos permitiram alcançar a tensão de 35 mN/m. A partir dessa tensão, verifica-se que os redutores de tensão mantêm o mesmo comportamento e a mesma relação entre si, podendo ser agrupados em ordens decrescentes da seguinte forma: Break Thru com Silwet L-77, Fixade com Herbitensil e depois Aterbane com Iharaguem. Com resultados inferiores e numa faixa mais ampla tem-se: Energic, Agral, Gotafix e Haiten. Por último, observa-se Ag-Bem, Lanzar, Agrex e Wil Fix reduzindo a tensão superficial em concentrações maiores que os anteriores. Por exemplo, o surfatante Wil Fix reduziu a tensão superficial da solução a níveis de 35 mN/m numa concentração 125 vezes superior aos organosiliconados e aproximadamente 38 vezes superior ao Fixade e Herbitensil.

Quadro 5. Coeficientes de eficácia e tensões mínimas alcançadas com o uso dos surfatantes estudados. Dados ordenados de forma crescente segundo os coeficientes de eficácia.

Surfatante	“C”	Tensão mínima (72,6 – A)	Classificação Quanto a Eficácia
Wil Fix	1,52	24,71	15
Agrex	4,01	29,29	14
Lanzar	8,61	32,41	13
Ag-Bem	11,24	32,71	12
Haiten	21,38	27,94	11
Gotafix	22,68	30,91	10
Agral	24,31	30,46	9
Energic	27,81	30,74	8
Extravon	30,39	30,47	7
Iharaguem	36,11	29,55	6
Aterbane	46,38	32,68	5
Herbitensil	63,74	29,66	4
Fixade	89,28	28,23	3
Silwet L-77	143,43	19,08	2
Break Thru	169,81	19,87	1

Quadro 6. Concentrações (%) estimadas dos surfatantes relacionadas às tensões superficiais de 70, 60, 50, 40, 35, 30, 25 e 20 mN/m. Dados ordenados segundo concentrações estimadas decrescentes.

Surfatante	Tensões estimadas (mN/m)							
	70	60	50	40	35	30	25	20
1. Wil Fix	0,01598	0,08740	0,18278	0,32683	0,44020	0,63063	1,46043	-
2. Agrex	0,00670	0,03720	0,07983	0,15118	0,21923	0,44466	-	-
3. Lanzar	0,00337	0,01897	0,04168	0,08406	0,13826	-	-	-
4. Ag-Bem	0,00260	0,01466	0,03229	0,06564	0,11033	-	-	-
5. Haiten	0,00122	0,00673	0,01433	0,02659	0,03747	0,06248	-	-
6. Gotafix	0,00123	0,00689	0,01496	0,02916	0,04445	-	-	-
7. Agral	0,00114	0,00635	0,01373	0,02655	0,03982	-	-	-
8. Energic	0,00100	0,00559	0,01212	0,02356	0,03569	-	-	-
9. Extravon	0,00091	0,00508	0,01099	0,02124	0,03187	-	-	-
10. Iharaguen	0,00075	0,00417	0,00895	0,01703	0,02487	0,05499	-	-
11. Aterbane	0,00063	0,00355	0,00782	0,01588	0,02665	-	-	-
12. Herbitensil	0,00043	0,00237	0,00509	0,00970	0,01421	0,03302	-	-
13. Fixade	0,00029	0,00163	0,00346	0,00646	0,00915	0,01568	-	-
14. Silwet L-77	0,00015	0,00081	0,00166	0,00284	0,00367	0,00481	0,00667	0,01231
15. Break Thru	0,00013	0,00070	0,00143	0,00246	0,00319	0,00422	0,00596	0,01537

Tal comportamento também é observado para o surfatante Agrex (ambos apresentam na sua composição ácido dodecil benzeno sulfônico). Portanto, diante dessa condição além de observar a eficácia na redução da tensão, deve-se também levar em consideração o custo benefício para tais tratamentos.

Nas Figuras 2, 3, 4, 5 e 6 estão representados os dados de tensão superficial originais (representados por pontos) e os dados ajustados (representados pelas linhas contínuas). Finalmente na Figura 7, encontram-se as curvas de tensão superficial, concentrando-os num só gráfico.

O maior número de trabalhos encontrados na literatura referem-se a mistura de surfatantes com os diferentes tipos de herbicidas e na maioria das vezes considerando o nível de tensão superficial como critério de avaliação.

Realizando estudos com espalhantes adesivos isoladamente e em diferentes concentrações, tem-se os trabalhos de Matuo *et al.* (1989), Mendonça *et al.* (1999), Costa (1997) e Velini (2000). A exceção de Matuo *et al.* (1989) que utilizaram um tensiômetro Krus modelo K10 para avaliar a tensão superficial, os demais autores se utilizaram de uma bureta previamente calibrada onde a gota formada na extremidade capilar da mesma foi pesada. Posteriormente os pesos dessas gotas foram transformados em mN/m (miliNewton/metro), gerando além das informações sobre a mínima tensão superficial, também um coeficiente chamado de coeficiente de eficácia para cada surfatante.

Matuo *et al.* (1989) quando estudaram os efeitos de alguns adjuvantes nas propriedades físicas do líquido, chegaram as seguintes tensões superficiais. Agral nas concentrações 0,050 e 0,100% apresentou tensão igual a 32,3 mN/m, Ag-Bem a 0,100 % tensão igual a 35,8 mN/m; Energic a 0,100% , 0,200% e 0,400% tensão

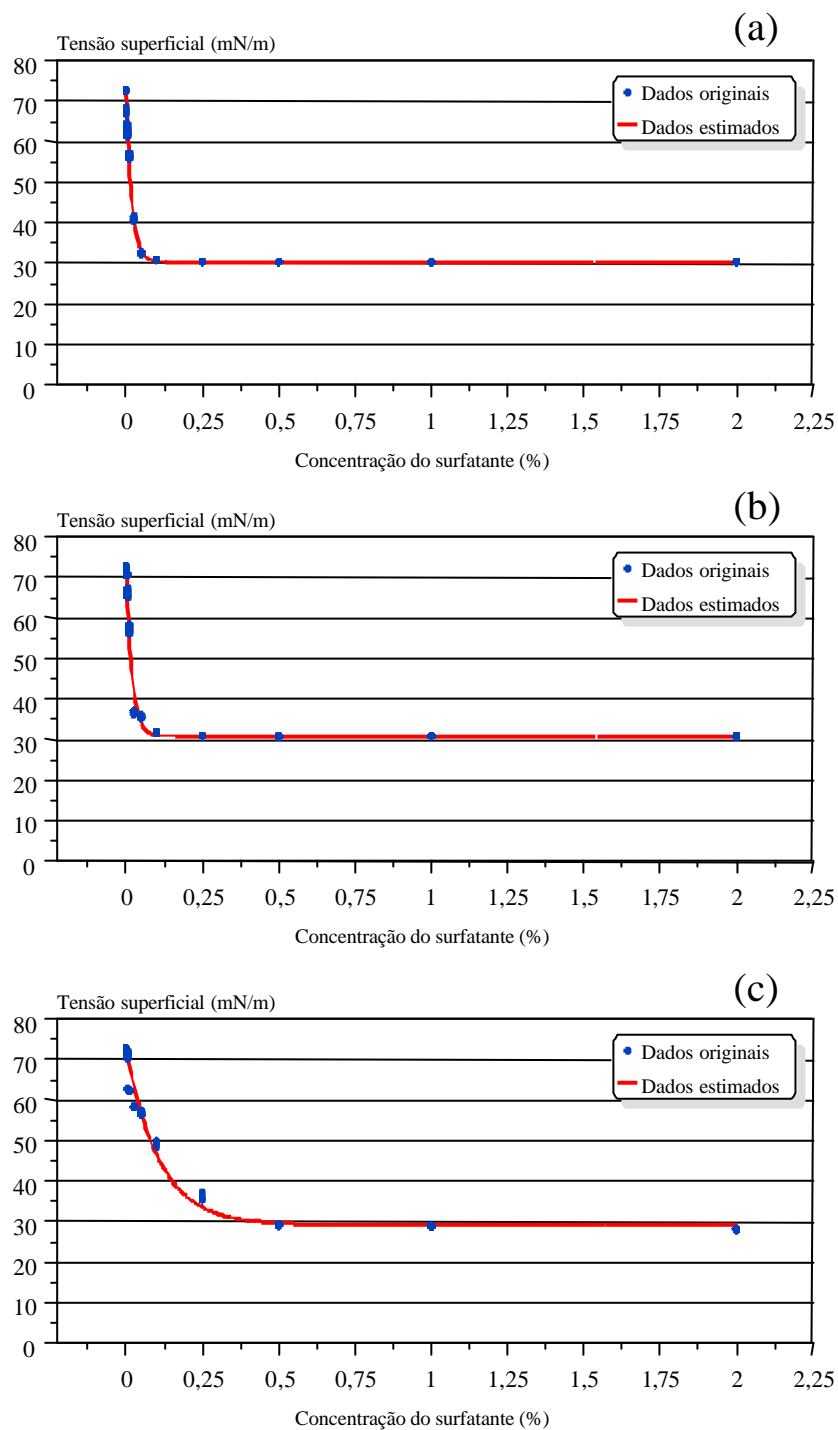


Figura 2. Tensões superficiais em função da concentração dos surfatantes Agral (a), Gotafix (b) e Agrex (c). Equações de regressão segundo modelo de Mitscherlich modificado.

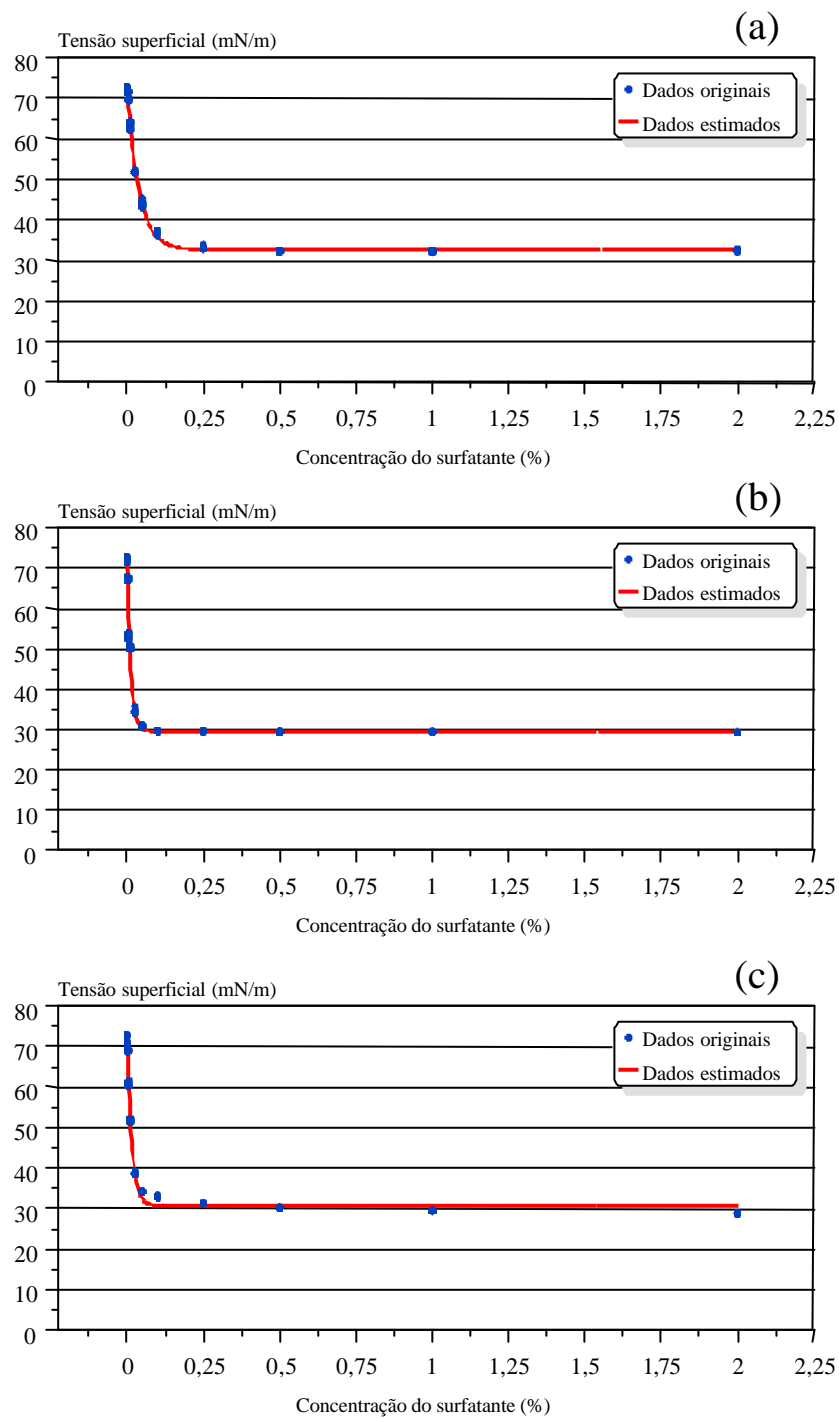


Figura 3. Tensões superficiais em função da concentração dos surfatantes Ag-bem (a), Iharaguem (b) e Energic (c). Equações de regressão segundo modelo de Mitscherlich modificado.

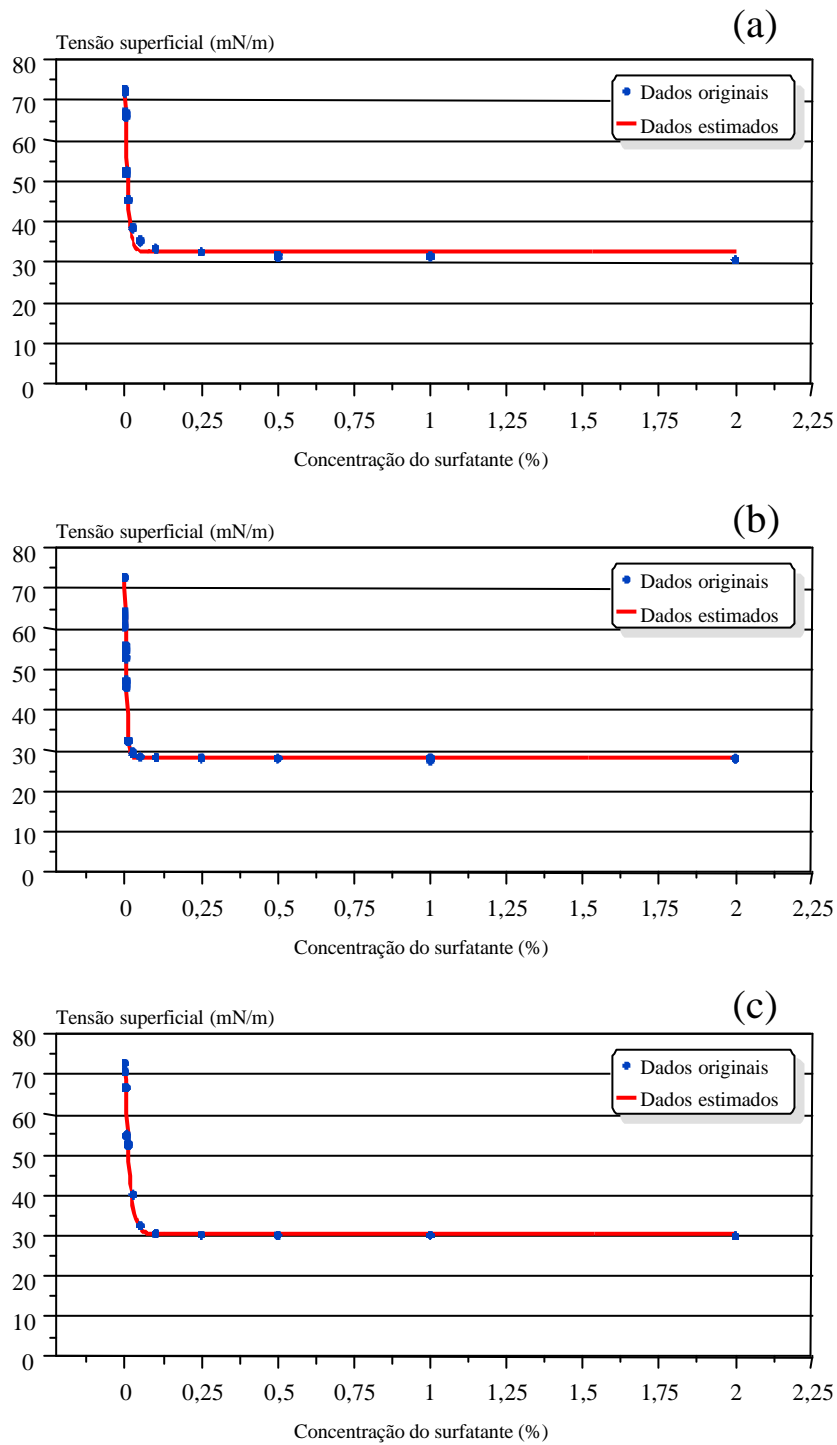


Figura 4. Tensões superficiais em função da concentração dos surfatantes Aterbane (a), Fixade (b) e Extravon (c). Equações de regressão segundo modelo de Mitscherlich modificado.

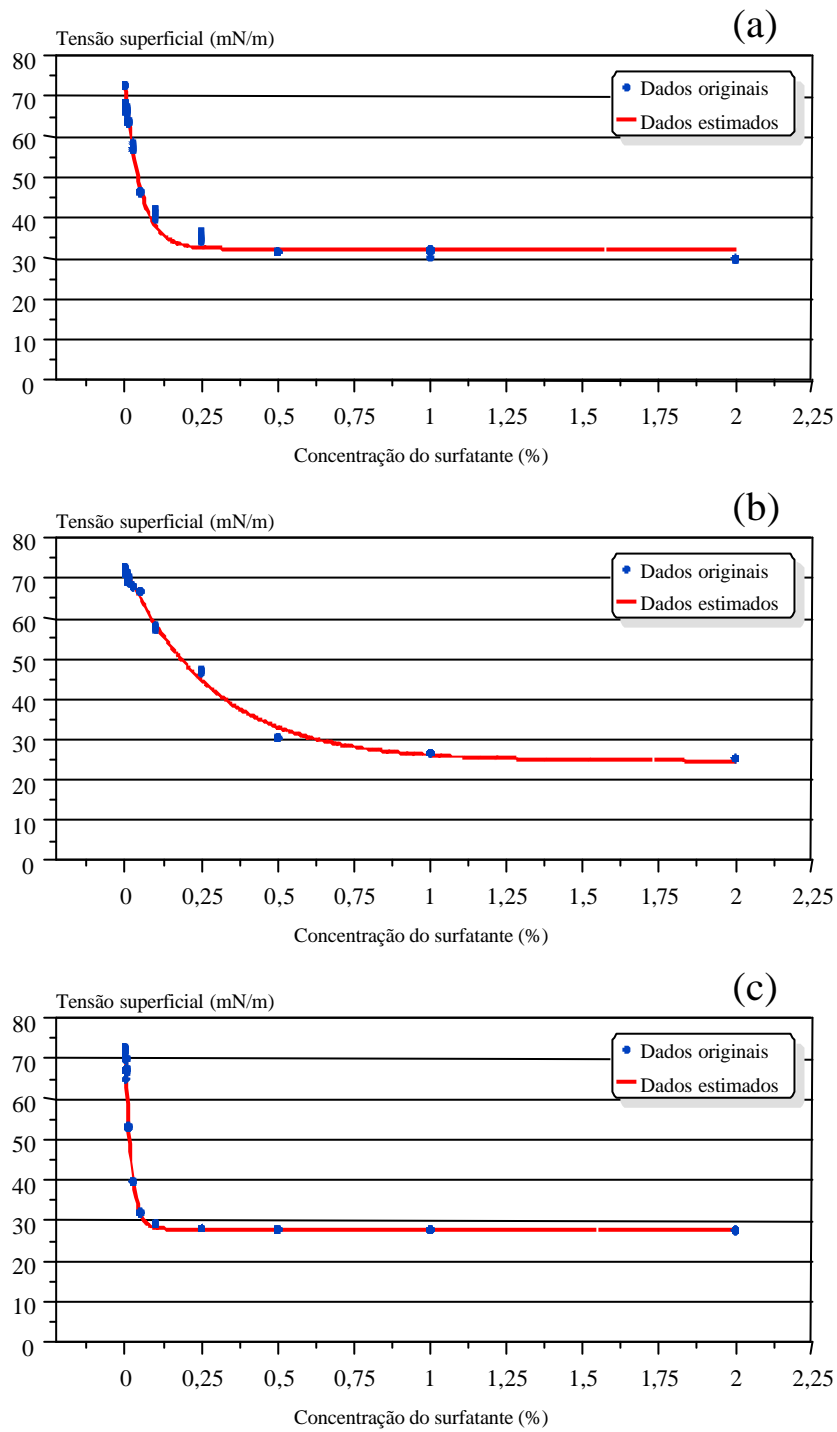


Figura 5. Tensões superficiais em função da concentração dos surfatantes Lanzar (a), Wil Fix (b) e Haiten (c). Equações de regressão segundo modelo de Mitscherlich modificado.

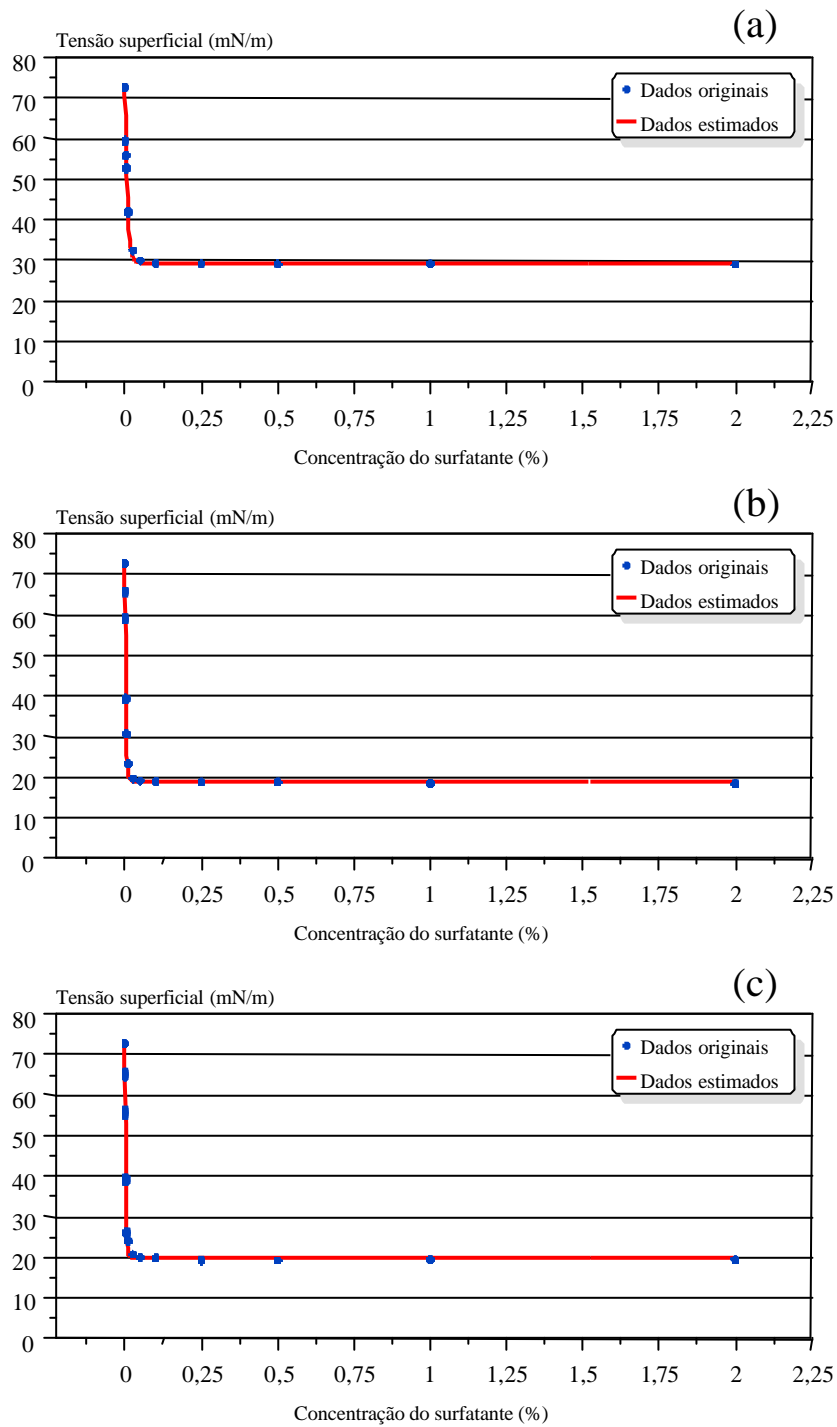


Figura 6. Tensões superficiais em função da concentração dos surfatantes Herbintensil (a), Silwet L-77 (b) e Break Thru (c). Equações de regressão segundo modelo de Mitscherlich modificado.

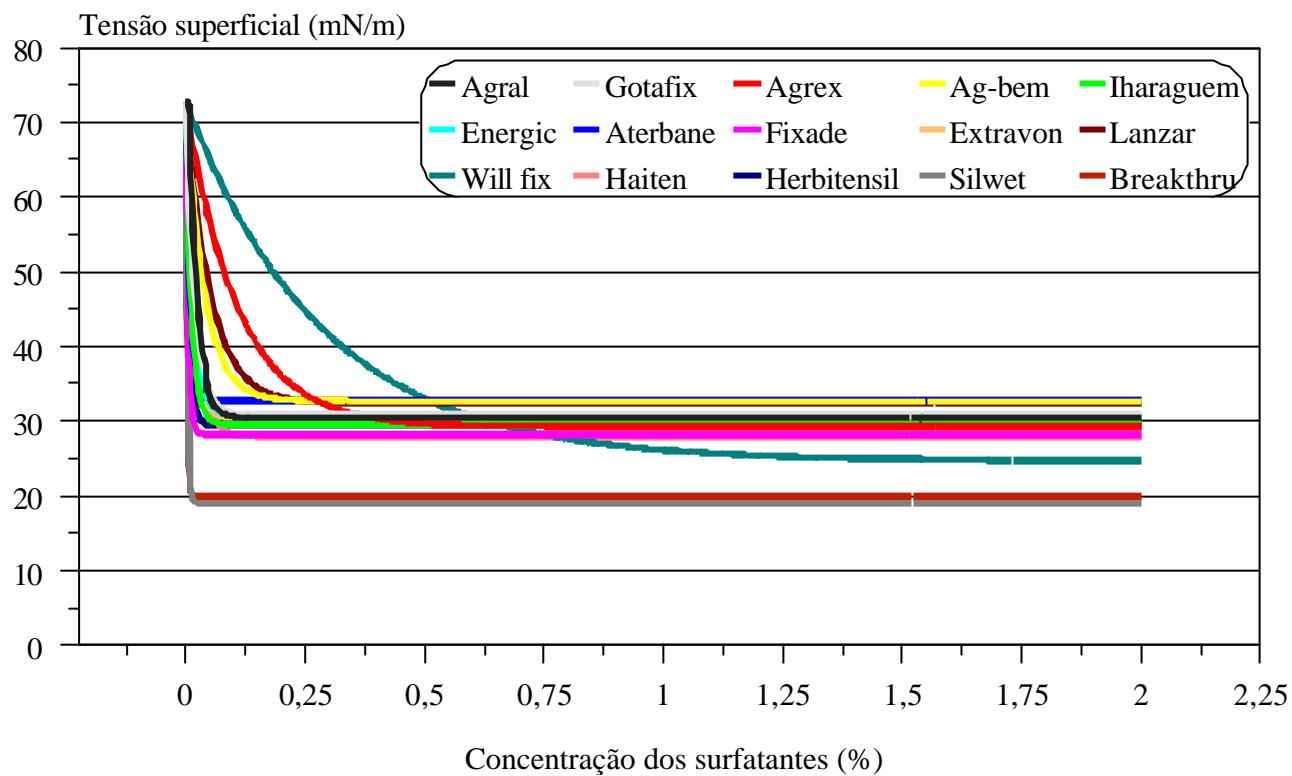


Figura 7. Tensões superficiais em função das concentrações dos surfatantes. Equações de regressão segundo modelo de Mitscherlich modificado.

correspondente a 30,6 mN/m, Iharagem a 0,020% tensão de 37,0 mN/m e finalmente Aterbane nas concentrações de 0,125%, 0,250% e 0,500%, tensão superficial da solução com valor de 31,0 mN/m. Tais resultados estão de acordo com os observados nesse trabalho, utilizando a metodologia da bureta previamente calibrada.

Ainda com relação ao espalhante Aterbane, Mendonça *et al.* (1999) e Costa (1997) encontraram a mínima tensão superficial igual a 32,44 e 32,45; respectivamente. Aterbane obteve a mínima tensão superficial igual a 32,68 mN/m. Esses mesmos autores encontraram um coeficiente de eficácia igual a 44,46 e 46,09; respectivamente, também de acordo com os resultados obtidos nesse estudo.

O espalhante adesivante Extravon apresentou mínima tensão superficial igual a 30,46 mN/m com um coeficiente de eficácia de 30,38. Quando Mendonça *et al.* (1999) e Costa (1997) estudaram esse surfatante, encontraram a mínima tensão superficial próxima a 31,0 mN/m, de acordo com os resultados obtidos nessa pesquisa e observados nas Figuras 2, 3 e 4.

Esses mesmos autores, também estudando os efeitos de surfatantes sobre a tensão superficial em soluções de glyphosate e Rodeo, encontraram os valores da tensão superficial para Silwet L-77, próximo a 19 mN/m.

Stevens & Kimberley (1993) quando estudaram a adesão de gotas de pulverização e a tensão superficial dinâmica, comparando surfatantes siliconados com os surfatantes convencionais, observaram que todos os organo-siliconados testados apresentaram tensões de equilíbrio com valores próximos a 20 mN/m na concentração de 0,05%. Os espalhantes não siliconados convencionais mostraram níveis de equilíbrio próximos a 30,3 mN/m, com concentrações maiores que às observadas nos surfatantes organosiliconados.

Da mesma forma, Buick *et al.* (1993) estudando os níveis de tensão superficial em gotas de pulverização com Silwet L-77, encontraram tensão superficial de equilíbrio variando de 19,5 a 22,9 mN/m em concentrações próximas a 0,05%. Ainda com relação aos organo-siliconados, Singh (1993) observou que apresentaram concentrações micelares críticas próximas de 22,5 mN/m, com concentrações que variaram de 0,1 a 0,125%. Quando estudou espalhantes convencionais pertencentes ao grupo do alquilfenol etoxilados, verificou tensão de equilíbrio próxima a 31,00 mN/m nas mesmas concentrações utilizadas com os siliconados. Stevens (1993), em pesquisa dessa mesma natureza, encontrou níveis de tensão superficial para os siliconados próximos a 24 mN/m na concentração de 0,05% e valores maiores da tensão superficial para os adjuvantes convencionais, nas concentrações de 0,2 a 0,3%.

Esses resultados estão de acordo com os observados nesse estudo, conforme Figura 6, evidenciando ser essa classe de surfatante, o mais eficiente no processo de destensionar a água.

Como os surfatantes siliconados apresentam conformação molecular de forma mais maleável devido à ligação carbono-silício, este propicia condição para que o grupamento hidrófobo do surfatante fique mais paralelo à superfície da gota, do que o grupamento hidrófilo que se estende mais para o interior da mesma. Essa confirmação produz redução da tensão superficial mais rapidamente e a valores menores da tensão superficial do que aqueles observados para os surfatantes não organo-siliconados que evidenciam conformação mais rígida, devido às ligações carbono-carbono (Costa, 1997).

Considerando as informações apresentadas, o surfatante ideal é o que apresenta elevado coeficiente de eficácia associado às baixas tensões mínimas. Os surfatantes

organo-siliconados combinam estas características ideais. Outra exceção é o Wil Fix com tensões mínimas de 24,7 mN/m, superior apenas à dos organo-siliconados, mas que apresentou coeficiente de eficácia extremamente baixo.

Como os demais surfatantes apresentaram tensões mínimas bastante próximas, a comparação entre eles pode ser feita exclusivamente pelo coeficiente de eficácia. Em termos de classificação dos surfatantes quanto à eficiência, o único produto que não se adequa ao padrão geral é o Wil Fix. Embora a tensão mínima alcançada o coloque como o terceiro melhor produto, após os organo-siliconados, observa-se que este surfatante foi o que exigiu maiores concentrações para alcançar todas as tensões entre 30 e 70 mN/m apresentadas no Quadro 6. A mínima tensão (24,7 mN/m) só foi verificada para concentrações próximas a 2%. Desse modo este produto deve ser considerado o menos eficiente dentre todos os testados.

O Agrex, o segundo menos eficiente, foi superior ao Wil Fix em termos de coeficiente de eficácia, mas apresentou tensão mínima superior à proporcionada pelo mesmo. Os produtos Lanza e Ag-Bem, incluídos entre os menos eficientes (12º e 13º classificação) apresentam formulações do tipo concentrado emulsionáveis. O Ag-Bem tem como principal finalidade à adesão foliar e para isso apresenta em sua composição resinas que se polimerizam em contato com o ar. Este não é o caso do Lanza considerado, também, como um dos surfatantes menos eficientes em termos de redução de tensão.

Os produtos não organo-siliconados Fixade, Herbitensil, Aterbane e Energic apresentaram os maiores coeficientes de eficácia. Isso ocorre, certamente, porque tais produtos apresentam alta concentração de ingrediente ativo (i.a.) por unidade de litro. Pelo Quadro 1, observa-se que tais produtos apresentam as seguintes concentrações: 900 g i.a/l, 526 g i.a/l, 466 g i.a/l e 452 g i.a/l; respectivamente. A exceção desses, dos organo-siliconados, do

Wil Fix, Agrex, Ag-Bem e Lanza, todos os demais surfatantes apresentam concentrações menores que 250 g i.a/l.

Segundo Rosen (1989) outra importante característica dos surfatantes esta relacionada a sua capacidade de formação de micelas, ou seja, agrupamentos coloidais de diferentes formas e tamanho na solução. Sua presença é quem vai definir os níveis de detergência, solubilização e fenômenos interfaciais na solução do surfatante. Esses agregados micelares formados em soluções aquosas são dependente do número, comprimento e ramificação da cadeia hidrofóbica do redutor da tensão superficial.

Rosen (1989), Buck *et al.* (1993) e diversos outros autores citam que a concentração do surfatante na qual as micelas iniciam sua formação denomina-se concentração micelar critica (CMC). A CMC de um surfatante corresponde ao ponto de inflexão da curva de tensão superficial. Acima da CMC, monômeros do surfatante em solução se agregam em estruturas do tipo coloidal conhecida como micelas. A partir de então, os incrementos do surfatante, poucos benefícios trarão à solução no que diz respeito à capacidade do mesmo destensionar a água.

Para definição das CMC, os autores partem do princípio de que em baixas concentrações do surfatante, inexistente a formação de micelas e acima da CMC toda nova molécula do surfatante adicionado é incorporada a novas micelas ou às já existentes, não havendo progresso em termos de redução da tensão.

Estas duas condições não foram verificadas neste trabalho. O que se observou foi à redução contínua e decrescente da tensão superficial para incrementos uniformes na concentração dos surfatantes. Este comportamento sugere que as micelas podem ser formadas em qualquer concentração do surfatante. Em concentrações baixas a

probabilidade de micelização é menor, observando-se os maiores níveis de eficiência em termos de redução de tensão superficial; o oposto ocorre para as concentrações mais altas.

Considerando-se o exposto, foi desenvolvido um procedimento alternativo para calcular o coeficiente de micelização, a partir das curvas de tensão superficial em função das concentrações dos surfatantes, segundo a expressão:

$$\text{Coeficiente de micelização} = 100 \times (1 - \text{Derivada da tensão superficial de uma dada concentração} / \text{Derivada da tensão superficial quando a concentração é nula}).$$

Conforme mencionado, observou-se que independente da concentração do surfatante na solução, as micelas estão presentes e continuam se formando desde a sua adição na água, alterando de forma dinâmica as percentagens de moléculas que estão na interfase e na fase de micelização. Nas Figuras 8, 9, 10, 11 e 12, onde as tensões superficiais estimadas e os coeficientes de micelização são apresentados em função da concentração dos surfatantes, verifica-se que os níveis de micelização são desuniformes e dependentes da natureza de cada agente ativador de superfície.

Por exemplo, o redutor de tensão Wil Fix quando em solução a 0,05% apresentou 1,73% das moléculas em micelas e 98,27% das moléculas agregadas na interfase do ar-líquido. Já na concentração 0,10%, 30% das moléculas estão em micelas e 70% na interfase. Essa micelização atinge valor máximo de aproximadamente 100% e constante a partir da concentração de 2% do produto.

Para os surfatantes Haiten, Gotafix, Agral, Energic, Extravon e Iharaguem, os níveis de micelização são variáveis dependendo da concentração. Entretanto observa-se que a partir da concentração de 0,20%, todos apresentam aproximadamente 100% de micelização das moléculas em solução.

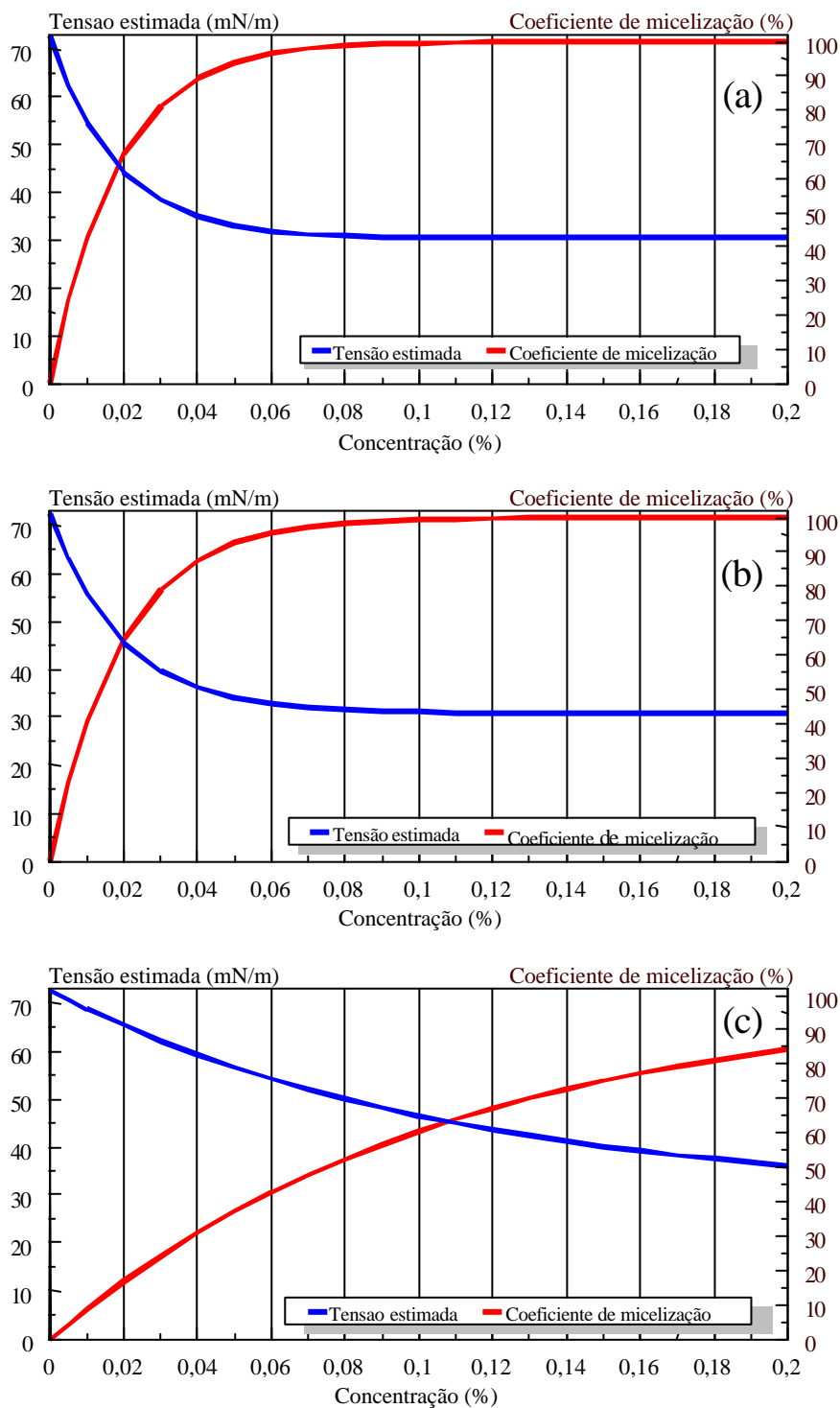


Figura 8. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Agral (a), Gotafix (b) e Agrex (c).

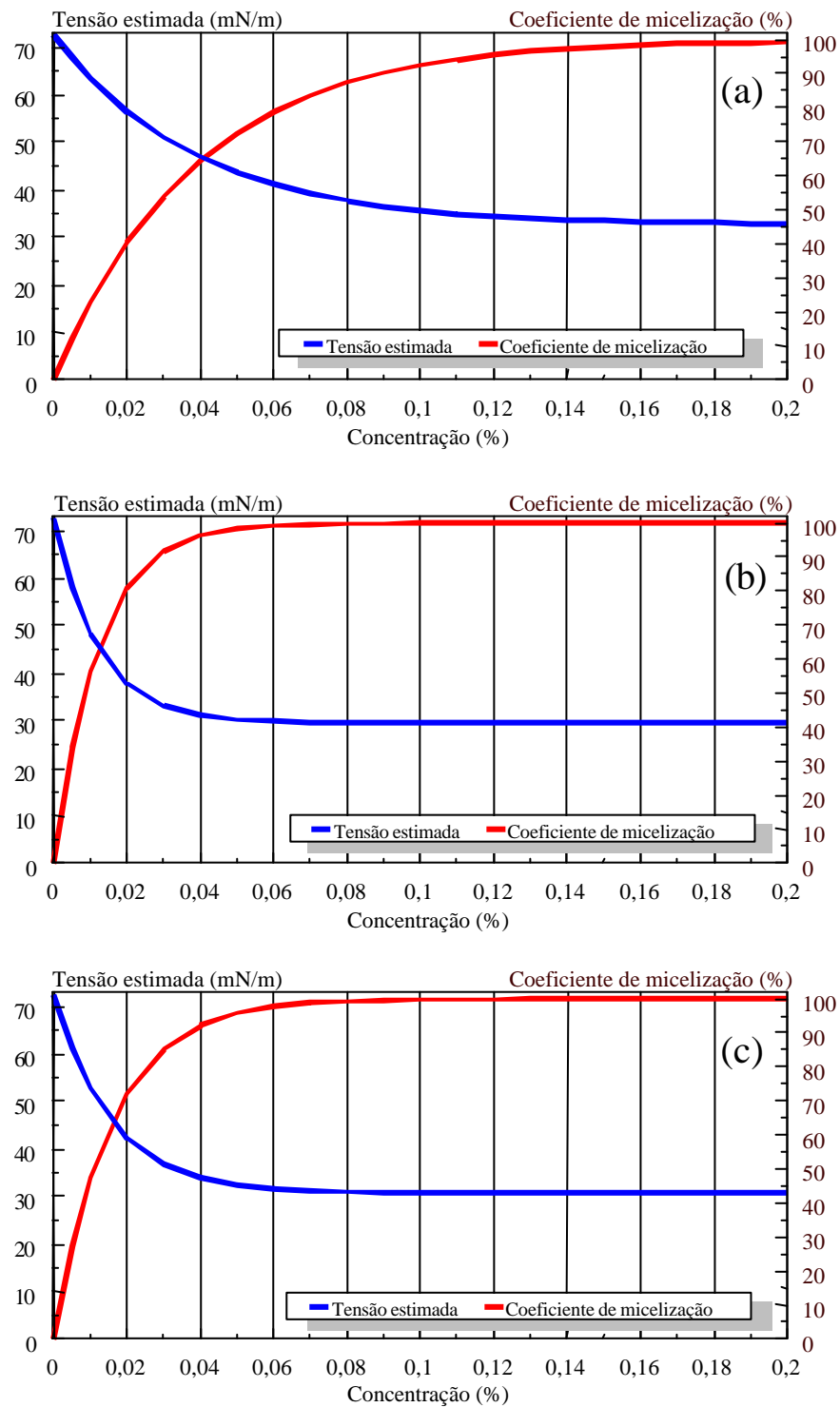


Figura 9. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Ag-bem (a), Iharaguem (b) e Energic (c).

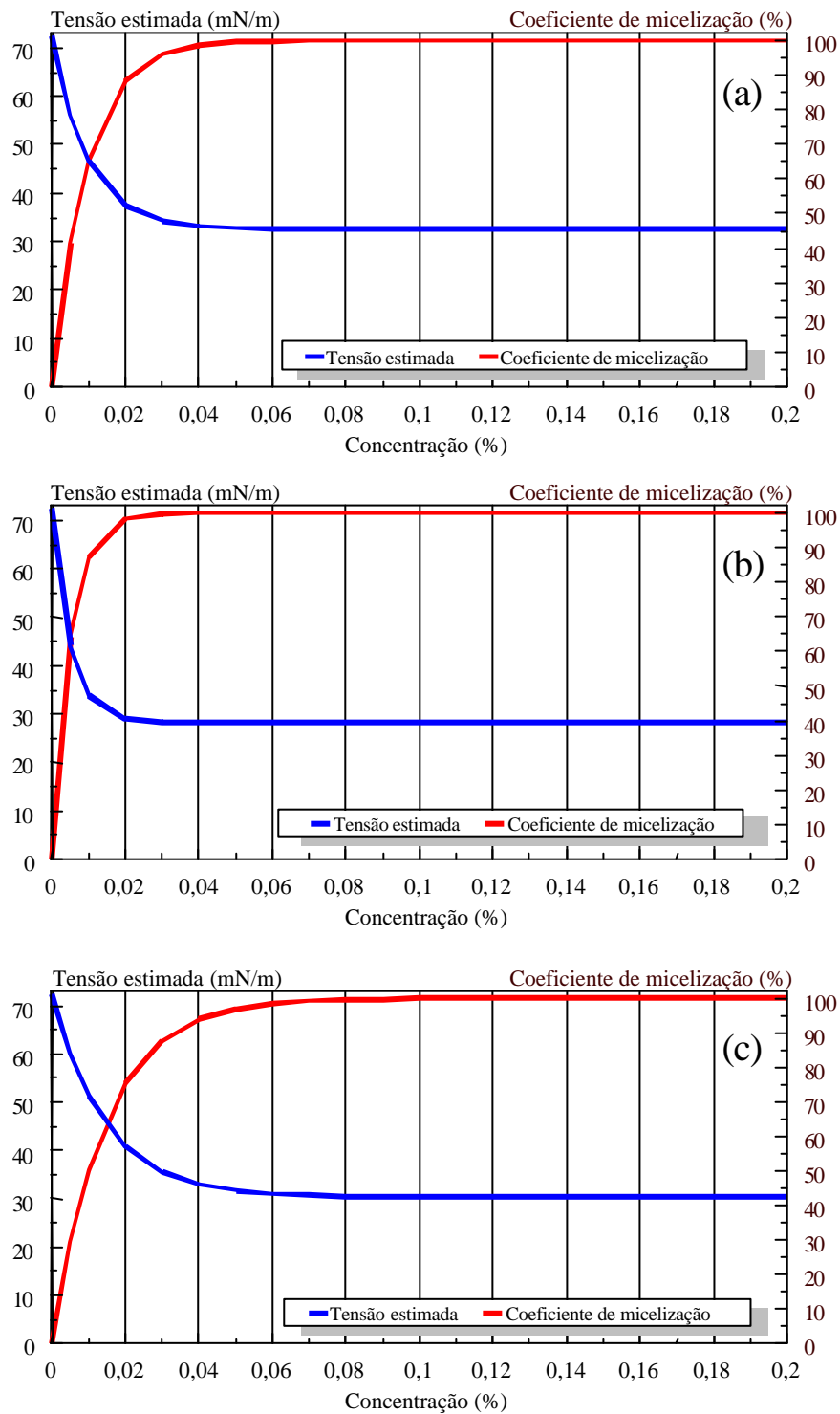


Figura 10. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Aterbane (a), Fixade (b) e Extravon (c).

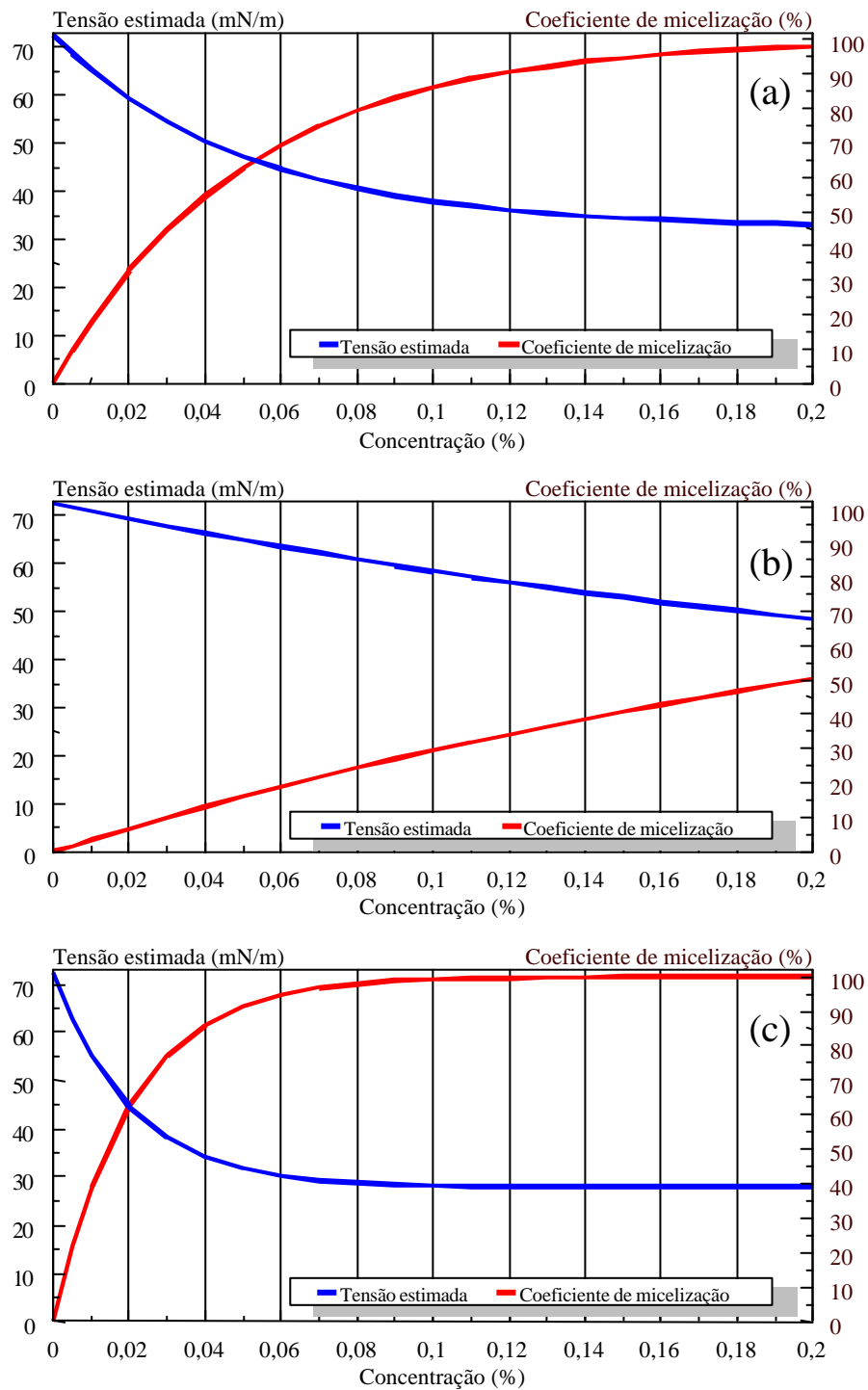


Figura 11. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Lanza (a), Will fix (b) e Haiten (c).

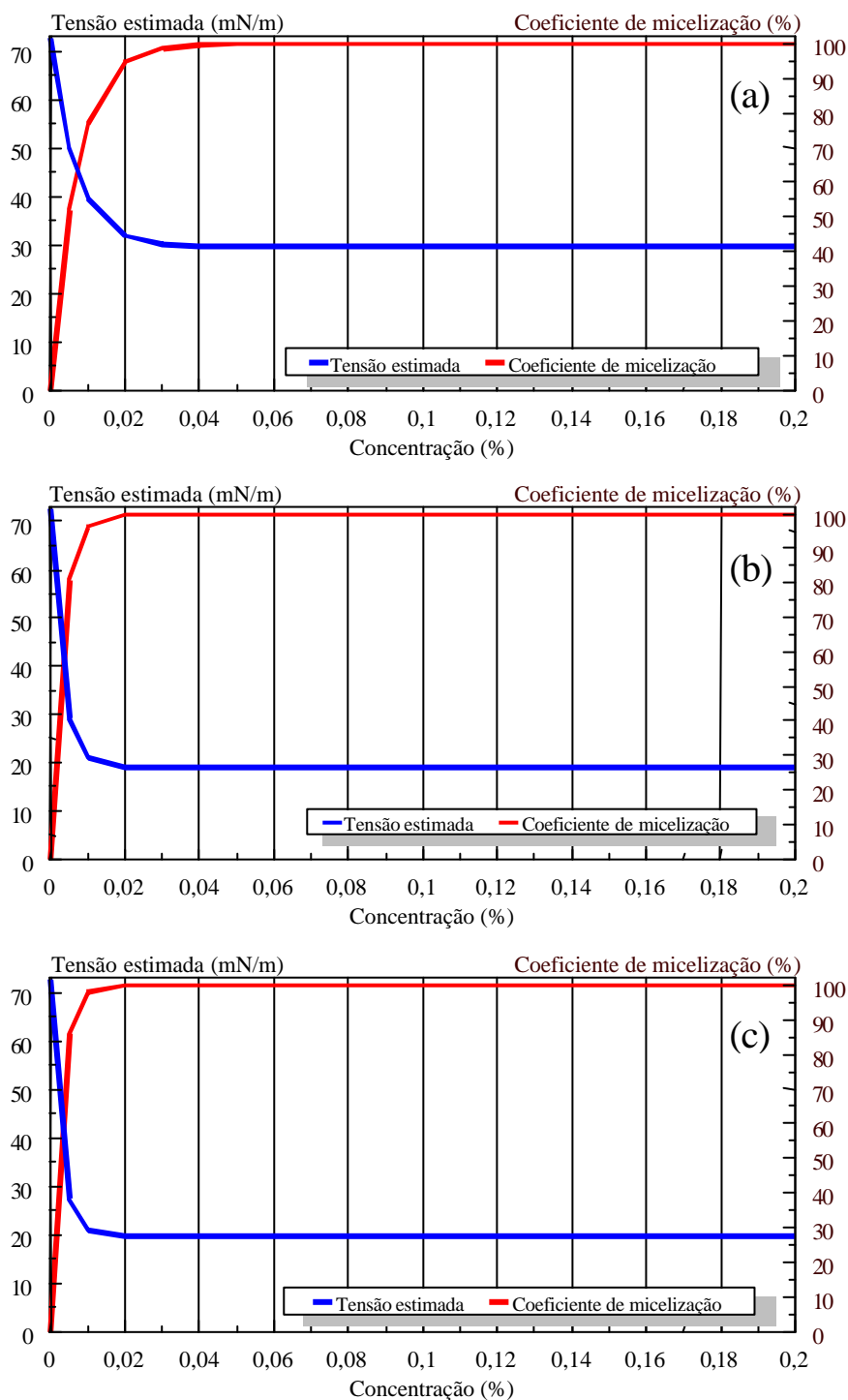


Figura 12. Tensões superficiais estimadas e coeficientes de micelização em função da concentração dos surfatantes Herbitensil (a), Silwet L-77 (b) e Break Thru (c).

Os redutores de tensão Aterbane, Herbitensil e Fixade atingem aproximadamente 100% de micelização, a partir das concentrações 0,08; 0,06 e 0,05%, respectivamente. Os organo-siliconados Silwet L 77 e Break Thru na concentração de 0,005% evidenciam aproximadamente 80% das moléculas em micelas e 20% na interfase. Porém quando diluídos na concentração de 0,03%, apresentam aproximadamente 100% de micelização.

A importância do coeficiente de micelização é permitir estimar a fração do conteúdo total de surfatante que poderá atuar em novas interfases, criadas durante o processo de aplicação e deposição de herbicidas sobre o solo ou sobre as plantas. Exemplificando-se a concentração utilizada corresponde a um coeficiente de micelização de 50%, a formação de novas interfases pode demandar o acúmulo de surfatante nos mesmos, levando à redução do destensionamento da calda de aplicação. Este efeito, provavelmente seria menos intenso, se o coeficiente de micelização fosse próximo a 100%.

7. CONCLUSÕES

Para as condições experimentais utilizadas e considerando os resultados obtidos nesse estudo, pode se concluir que:

- ✓ Os surfatantes organo-siliconados Silwet L 77 e Break Thru foram os mais eficientes em termos de redução da tensão superficial, permitindo alcançar as tensões mínimas de 19,08 e 19,87 mN/m e apresentando coeficientes de eficácia de 143,43 e 169,81, respectivamente;
- ✓ Os demais surfatantes podem ser dispostos na seguinte ordem crescente em termos de tensão mínima alcançada: Wil Fix (24,71 mN/m), Haiten (27,94 mN/m), Fixade (28,23 mN/m), Agrex (29,29 mN/m), Iharaguem (29,55mN/m), Herbitensil (29,66 mN/m), Agral (30,46 mN/m), Extravon (30,47 mN/m), Energic (30,74 mN/m), Gotafix (30,91 mN/m), Lanzar (32,41mN/m), Aterbane (32,68 mN/m) e Ag-Bem (32,71mN/m);
- ✓ Os surfatantes não organo-siliconados podem ser dispostos na seguinte ordem decrescente em termos de coeficiente de eficácia (constante “C” do modelo de

Mitscherlich), para redução da tensão superficial: Fixade (89,28), Herbitensil (63,74), Aterbane (46,38), Iharaguem (36,11), Extravon (30,39), Energic (27,81), Agral (24,31), Gotafix (22,68), Haiten (21,28), Ag-Bem (11,24), Lanzar (8,61), Agrex (4,01) e Wil Fix (1,52);

- ✓ Desenvolveu-se um procedimento alternativo para calcular o coeficiente de micelização a partir da curvas de tensão superficial e em função das concentrações do surfatantes;
- ✓ Observou-se que independente da concentração do surfatante na solução, as micelas estão presentes e continuam se formando desde a sua adição na água, alterando de forma dinâmica as percentagens de moléculas que estão na interface e fase de micelização;
- ✓ O método laboratorial utilizado apresentou elevada eficiência e precisão para determinação da tensão superficial de surfatantes em meio aquoso.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, A.C.S. *Aplicação foliar de uréia em feijoeiro: características das soluções*. Botucatu, 1996. 75p. Dissertação (Mestrado em Agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.
- ARCHÂNGELO, E.R., SILVA, J.B., KARAM, D. Controle pós-emergente de plantas daninhas na cultura do sorgo granífero com a mistura atrazine + metolachlor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 20, 1995, Florianópolis. *Resumos...* Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência das Plantas Daninhas, 1995. p.10.
- BAKER, E.A. Effect of cuticular components on foliar penetration. *Pesticide Science*. v.11, p.367-70, 1980.

BACKER, E.A., CHAMEL, A.R. Herbicide penetration across isolated and intact leaf cuticles. *Pesticide Science*, v. 29, p.187-96, 1990.

BACKER, E.A., HAYES, A.L., BUTLER, R.C. Physicochemical properties of agrochemicals: their effects on foliar penetration. *Pesticide Science*, v.34, p.167-82, 1992.

BECKETT, T.H., STOLLER, W., BODE, L.E. Quizalofop and sethoxydim activity as affected by adjuvants and ammonium fertilizers. *Weed Science*, v. 40, p. 12-9, 1992.

BRIDGES, D.C. Adjuvant and pH effects on sethoxydim and cletodim activity on rhizome johngrass (*Sorghum halepense*). *Weed Technology*, v.3, p.615-20, 1989.

BUICK, R.D., BUCHAN, G.D., FIELD, R. J. The role of surface tension of spreading droplets in absorption of a herbicide formulation via leaf stomata. *Pesticide Science*, v. 38, p.227-35, 1993.

CHOW, P.N.P., MACGREGOR, F. Effects of ammonium sulphate and surfactants on activity of the herbicide sethoxydim. *Pesticide Science*, v.8, p.519-27, 1983.

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

DE RUITER, H., UFFING, A. J. M., MEINEN, E., PRINS, A. Influence of surfactants and plant species on leaf retention of spray solutions. *Weed Science*, v.38, p.567-72, 1990.

DE RUITER, H., MEINEN, E. Adjuvant-increased glyphosate uptake by protoplasts from quackgrass *Elytrigia repens* (L.) neviski. *Weed Science*, v.44, p.38-45, 1996.

DE RUITER, H., UFFING, J.M.A., MEINEN, E. Influence of surfactants and ammonium sulfosate on glyphosate phytotoxicity to quackgrass (*Elytrigia repens*). *Weed Technology*, v.10, p.803-08, 1996.

DURIGAN, J.C. *Efeitos de adjuvantes na aplicação e eficácia dos herbicidas*. Jaboticabal, FUNEP, 1993, 42 p.

FALK, R.H., GUGGENHEIM, R., SCHULKE, G. Surfactant-induced phytotoxicity. *Weed Technology*. v.8, p. 519-525, 1994.

FOLONI, L.F. Respostas da utilização de bicos de baixa vazão com glyphosate e sulfosate no controle do arroz vermelho, em aplicação de pré-plantio, em área de plantio direto de arroz (*Oryza sativa* L.). In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 21, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Arroz Irrigado, 1995. p.253.

FOY, C.L. Progress and development in adjuvant use since 1989 in the USA. *Pesticide Science*, v.38, p.65-76, 1993.

- GASKIN, R.E., STEVENS, P.J.G. Antagonism of the foliar uptake of glyphosate into grasses by organosilicone surfactants. *Pesticide Science*, v.38, p.203-06, 1993.
- GODDARD, E.D., PADMANABHAN, K.P.A. A mechanistic study of the wetting, spreading, and solution properties of organosilicone surfactants. In: FOY, C.L., *Adjuvants for agrochemicals*. Flórida: CRC Press, 1992. p.373-83.
- GRICHAR, W.J., NESTER, P.R., COLBUM, A.E. Nutsedge (*Cyperus* spp.) control in peanut (*Arachis hypogaea*) with imazethapyr. *Weed Technology*, v.6, p.396-00, 1992.
- HAMMES, G.G. Weed management in peanuts with chlorimuron and foliar nitrogen sources. *Weed Science*, v.46, p.319, 1993.
- HARKER, K.N. Effects of various adjuvants on sethoxydim activity. *Weed Technology*, v.6, 865-70, 1992.
- HARRISON, S.K., MAX, L.M.; BODE, L.E. Influence of adjuvants and application variable on postemergence weed control with bentazon and sethoxydim. *Weed Science*, v. 34, p. 462-66, 1986.
- HESS, F.D. Absorption. In: *Herbicide action: An intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils*. West Lafayette: Purdue University, 1995. p.13-33.

- HOLLOWAY, P.J., EDGERTON, M. Effects of formulation with different adjuvants on foliar uptake of difenzoquat and 2,4-D. *Weed Research*, v. 32, p.183-95, 1992.
- JORDAN, D.L. Effect of diluent volumes and surfactant on the phytotoxicity of glyphosate to bermudagrass (*Cynodon dactylon* L.). *Weed Science*, v.29, p.79-83, 1991.
- JORDAN, D.L. Adjuvants and growth stage affect purple nutsedge (*Cyperus rotundus*) control with clorimuron and imazethapyr. *Weed Technology*, v.10, 359-62,1996.
- JORDAN, D.L., BURNS, A.B. Influence of adjuvants on hemp sesbania (*Sesbania exaltata*) control by clorimuron. *Weed Technology*, v.11, p.19-23, 1997.
- JORDAN, D.L., VIDRINE, P.R., GRIFFIN, J.M., REYNOLDS, D.B. Influence of adjuvante on efficacy of clethodim. *Weed Technology*, v.10, 738-43, 1996.
- KENT, L.M., WILLS, G.D., SHAW, D.R. Influence of ammonium sulfate, imazapyr, temperature and relative humidity on the absorption and translocation of imazethapyr. *Weed Science*, v.39, p.412-16, 1991.
- KIRKWOOD, K.J. Efficacy of fall incorporated and non-incorporated granular triallate on wild oat (*Avena fatua*) and wheat (*Triticum aestivum*). *Weed Technology*, v.8, p.607-11, 1993.

- KISSMANN, K.G. *Adjuvantes para caldas de defensivos agrícolas*. BASF: São Paulo, 1996. 45p.
- KLINGAMAN, T.E., KING, C.A., OLIVER, L.R. Effect of application rate, weed species, and weed stage of growth on imazethapyr activity. *Weed Science*, v.40, p.227-32, 1992.
- KNOCHE, M., BUKOVAC, M.J. Interaction of surfactant and leaf surface in glyphosate absorption. *Weed Science*, v.41, p.87-93, 1993.
- KNOCHE, M., BUKOVAC, M. J. Stomatal penetration: effect of surfactants and role in foliar absorption. *Weed Science*, v.41, p.87-93, 1992.
- MANTHEY, F.A., SZCZLEZNIAK, E.F., ANYSZKA, M., NALEWAJA, J.D. Foliar absorption and phytotoxicity of quizalofop with lipid compounds. *Weed Science*, v. 8, p. 558-62, 1992.
- MATUO, T., NAKAMURA, S.H., ALMEIDA, A. Efeitos de alguns adjuvantes da pulverização nas propriedades físicas do líquido. *Summa Phytopathologica*, v.15, p.163-173, 1989.
- MCMULLAN, P.M. Grass herbicide efficacy as influenced by adjuvant, spray solution pH, and ultraviolet light. *Weed Technology*, v.10, p.72-77, 1996.

MCWHORTER, C. G. The use of adjuvants. *Weed Science*, v. 3, p.10-25, 1992.

MCWHORTER, C. G., OUZTS, R. Leaf surface morphology of *Erythoxylum* sp. and droplet spread. *Weed Science*, v.42, p.18-26, 1994.

MENDONÇA, C.G., VELINI, E.D., MARTINS, D., MENDONÇA, C.G. Efeito de surfatantes sobre a tensão superficial e a área de molhamento de soluções de glyphosate sobre folhas de tiririca. *Planta Daninha*, v.17, p.355-65, 2000.

NALEWAJA, J.D., SKRZYPCZAK, G.A., GILLESPIE, G.R. Absorption and translocation of herbicides with lipid compounds. *Weed Science*, v.34, p.564-68, 1986.

NALEWAJA, J.D., MATYSIAK, R., SKCLEZNIAK, L. Sethoxydim response to spray carries chemical properties and environment. *Weed Technology*, v. 8, p.591-97, 1994.

NEWSOM, L. J., SHAW, D. R., HUBBARD, T. F. Absorption, translocation and metabolism of 263,222 in peanut (*Arachis hipogaea*), soybean (*Glycine max*) and selected weeds. *Weed Science*, v.41, p. 523-27, 1993.

OSIPE, R. *Efeito da uréia na eficácia do sulfosate para o controle de Brachiaria decumbens Staff e Panicum maximum* Jacq. Botucatu, 1998. 98p. Tese (Doutorado em Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

OSIPE, R., NISHIMURA, M., MEYERING, E.N. Comportamento do propaguizafop aplicado em pós-emergência, em mistura com diferentes adjuvantes, no controle de gramíneas na cultura da soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 20, 1995, Florianópolis. *Resumos...* Florianópolis: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 1995. p.55.

PEDRINHO JÚNIOR, A. F. F. *Influencia da chuva simulada na eficácia agronômica do herbicida glyphosate, sobre diferentes formulações, concentrações e adjuvantes, no inverno e no verão.* Jaboticabal, 2001. 150p. Trabalho (Graduação em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista.

PINA, P., DIAZ, M.V. Uso de coadjuvantes en herbicidas sistémicos. In: ASOCIACION LATINOAMERICANA DE MALEZAS. *Avances en manejo de malezas en la produccion agricola y forestal.* Santiago do Chile: Pontificia Universidade Católica de Chile, 1992. p.121-35.

REDDY, K.N., SINGH, M. Organosilicone adjuvant effects on glyphosate efficacy and rainfastness. *Weed Technology*, v. 6, p.361-65, 1992.

ROGGENBUCK, F.C., ROWE, L., PENNER, D., PETROFF, L., BUROW, R. Increasing postemergence herbicide efficacy and rainfastness with silicone adjuvants. *Weed Technology*, v.4, p.576-80, 1990.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2^a. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989. 423p.

SCHER, H. B. Pesticide formulation and developments. *Pesticide Science*, v. 15, p.263-67, 1988.

SCHONHERR, J., BUKOVAC, M.J. Penetration of stomata by liquids. *Plant Physiology*. v.49, p. 813-19, 1972.

SCKOTT, J. J., DUFOUR, J. L., GAUVRIT, C. Effects of adjuvants on herbicidal action. *Agronomie*, v. 11, p.27-34, 1991.

SILVA, M.A.S. *Efeito de períodos sem chuva, dosagens e volumes de aplicação de glyphosate no controle de Brachiaria decumbens Stapf*. Botucatu, 1996. 67p. Dissertação (Mestrado em Proteção de Plantas) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

SILVA, J.F., SILVA J.F. Curso de proteção de plantas. In: *__Controle de plantas daninhas*. Viçosa: ABEAS, 1996. p.65-95.

SINGH, M., MACK, R.E. Effect of organosilicone-based adjuvants on herbicide efficacy. *Pesticide Science*, v.38, p.219-25, 1993.

- STEVENS, P.J.G., KIMBERLEY, M.O., MURPHY, D.S. Adhesion of spray droplets to foliage: the role of dynamic surface tension and advantages of organosilicone surfactants. *Pesticide Science*, v.38, p. 237-45, 1993.
- STOUGAARD, R.M. Adjuvant combinations with quizalofop for wild oat (*Avena fatua*) control in peppermit (*Mentha piperita*). *Weed Technology*, v.11, p.45-50, 1997.
- SUN, J., FOY, C.L., WITT, H.L. Effect of organosilicone surfactants on the rainfastness of primisulfuron in velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). *Weed Technology*, v.10, 263-267, 1996.
- SUNDERAM, A. Effect of adjuvants on glyphosate washoff from white birch foliage by simulated rainfall. *Journal of Environmental Science and Health*, v.26, p.37-67, 1991.
- VELINI, E.D., GAVLAK, R., RIBEIRO, O.C. Avaliação da tensão superficial de soluções do espalhante adesivo alquil fenol poliglicoléter, isolado ou em misturas com o herbicida glifosate. Im.. CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 19, 1993, Londrina. Resumos... Londrina: Sociedade Brasileira de Herbicidas e Plantas Daninhas, 1993. p.264.
- VELINI, E.D., PONTIN, J.C. Avaliação da eficiência agrônômica de pré-misturas formuladas de Diuron + Hexazinone aplicadas em pós-emergência, do capim marmelada [*Brachiaria plantaginea* (Link) Hitch.], na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* cv. SP 71-1406) associado a diferentes adjuvantes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA

- CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 20, 1995, Florianópolis. *Resumos...*
Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência das Plantas Daninhas, 1995. p.240.
- VELINI, E.D., MARTINS, D., SILVA, M.A.S. Efeito de concentrações de espalhantes adesivos e doses de glyphosate no controle de *Brachiaria decumbens* e *Panicum maximum*. *Planta Daninha*, v.18, p.349-66, 2000.
- WANAMARTA, G., PENNER, D. Foliar penetration of herbicides. *Weed Science*, v.4, p.215-31, 1989.
- YERKES, C.N.D., WELLER, S.C. Diluent volume influences susceptibility oil field bindweed (*Convolvulus arvensis*) biotypes to glyphosate. *Weed Technology*, v.10, p. 565-69, 1996.
- YORK, A.C., JORDAN, D.L., WILCUT, J.W. Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and BCH 81508 S on efficacy of sethoxydim. *Weed Technology*, v.4, p76-80, 1990.
- ZHAO, C.C. Factors affecting the activity of thifensulfuron. *Weed Science*, v.38, p.553-57, 1990.