

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E PRIMÓRDIOS DA
PERDA DE ESTABILIDADE DE CALDA INSETICIDA EM
MISTURAS COM FUNGICIDAS E ADJUVANTES.**

**Ana Beatriz Dilena Spadoni
Engenheira Agrônoma**

2019

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
CÂMPUS JABOTICABAL**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E PRIMÓRDIOS DA
PERDA DE ESTABILIDADE DE CALDA INSETICIDA EM
MISTURAS COM FUNGICIDAS E ADJUVANTES.**

Discente: Ana Beatriz Dilena Spadoni

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Costa Ferreira

**Dissertação apresentada à faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp,
Câmpus de Jaboticabal, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Mestre em Agronomia (Entomologia
Agrícola).**

S732p

Spadoni, Ana Beatriz Dilena

Propriedades Físico-Químicas e Primórdios da Perda de Estabilidade de Calda Inseticida em Misturas com Fungicidas e Adjuvantes. / Ana Beatriz Dilena Spadoni. -- Jaboticabal, 2019
57 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal

Orientador: Marcelo da Costa Ferreira

1. Agronomia. 2. Aplicação de produtos químicos agrícolas.
3. Estabilidade de calda. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E PRIMÓRDIOS DA PERDA DE ESTABILIDADE DE CALDA INSETICIDA EM MISTURAS COM FUNGICIDAS E ADJUVANTES

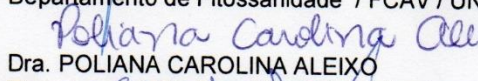
AUTORA: ANA BEATRIZ DILENA SPADONI

ORIENTADOR: MARCELO DA COSTA FERREIRA

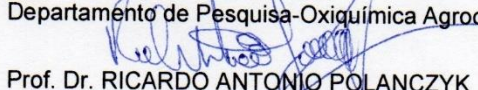
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em AGRONOMIA (ENTOMOLOGIA AGRÍCOLA), pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCELO DA COSTA FERREIRA
Departamento de Fitossanidade / FCAV / UNESP - Jaboticabal



Dra. POLIANA CAROLINA ALEIXO
Departamento de Pesquisa-Oxiquímica Agrociência Ltda / Jaboticabal/SP



Prof. Dr. RICARDO ANTONIO POLANCZYK
Departamento de Fitossanidade / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 22 de julho de 2019

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

ANA BEATRIZ DILENA SPADONI – Nasceu em 22 de fevereiro de 1993 em Monte Azul Pta., estado de São Paulo. É Engenheira Agrônoma, graduada em 2017 pela Universidade Estadual Paulista- Câmpus Ilha Solteira. De 2013 a 2016, durante a graduação, realizou atividades de pesquisa na área de Entomologia, com ênfase em manejo integrado de pragas - MIP, desenvolvimento de novas moléculas, seletividade de produtos fitossanitários e manejo de resistência, sendo bolsista pela PROEX (Bolsa de extensão universitária) em 2014, sob a orientação do Prof. Dr. Geraldo Papa. Em agosto de 2017, iniciou o curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Entomologia Agrícola pela Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – FCAV/UNESP, câmpus de Jaboticabal, estado de São Paulo, atuando em pesquisas relacionadas à Tecnologia de Aplicação de Produtos Fitossanitários, com ênfase na mistura de produtos fitossanitários em tanque e estabilidade físico-química de caldas. Durante o Mestrado foi bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, sob orientação do Professor Doutor Marcelo da Costa Ferreira. Foi aprovada no processo seletivo de Doutorado na mesma instituição, com início em agosto de 2019.

Dedico...

Aos meus pais, Claudia Regina Dilena e José
Luiz Marçal Spadoni, pelo
amor incondicional, por acreditar em mim,
pelas palavras de motivação, pelas orações e
por mostrar que o caminho da felicidade nem
sempre é um mar de rosas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por guiar e iluminar todas as minhas escolhas, me mantendo sempre forte até aqui.

Aos meus pais, familiares e ao meu namorado que proporcionaram todo amor, carinho e apoio fundamentais nessa etapa.

Aos amigos de coração Ivone, Rogério e Naira que o apoio de vocês foi fundamental nessa caminhada.

Ao meu namorado, Matheus Cardoso de Castro, pelo apoio, companheirismo e compreensão a mim dedicados a todo momento.

Ao Prof. Dr. Marcelo da Costa Ferreira pela orientação, por confiar em mim, pelos ensinamentos e contribuição no meu crescimento profissional e pessoal.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal –FCAV/UNESP, juntamente ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Entomologia Agrícola (PPGEA), pela oportunidade da realização do curso de Mestrado, por toda infraestrutura e recursos recebidos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Agronomia (Entomologia Agrícola), por todo conhecimento compartilhado. Agradeço-os imensamente pela contribuição de cada um na minha formação.

A secretária do Departamento de Fitossanidade, Cibele da Silva Anton, pela dedicação, paciência e ajuda a todos que fazem parte da FCAV/UNESP.

Aos integrantes dos laboratórios Núcleo de Desenvolvimento em Tecnologia de Aplicação (NEDTA), Nathália Garlich, Ricardo Augusto Decaro, Cícero Antonio Mariano dos Santos, Fabiano Griesang, Alexssandro Soares, Jeruska Brenha, Eduardo Souza, Nelson Henrique, Bruno Liberato, Ana Claudia Zina, Gabriela Pelegrini, por proporcionarem momentos de alegrias e ensinamentos.

Agradeço a todos, que de uma forma ou de outra, tornaram este caminho mais fácil de ser percorrido.

Sumário

Resumo	iii
Abstract.....	iv
1.Introdução.....	1
2.Revisão	2
2.1. Tecnologia de aplicação.....	2
2.2.Mistura em tanque.....	3
2.3.Propriedades físico-química de caldas	4
2.4. Características químicas e dos produtos	5
2.4.1. Engeo Pleno	5
2.4.3. BRAVONIL® 500	7
2.4.4. Adjuvantes	7
3.REFERÊNCIAS.....	9
Capítulo 2- Compatibilidade físico-química de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes e seus efeitos na tensão superficial e espalhamento de gotas.	13
Resumo-.....	13
Abstract.....	14
1. Introdução	15
2. Material e métodos.....	16
2.1. Tratamentos	16
2.2. Estabilidade de calda	17
2.3. Avaliação do pH e condutividade elétrica das caldas.....	18
2.4. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato.....	18
2.5. Análise de Dados.....	19
3. Resultados	19
3.1. Estabilidade físico-química das caldas.....	19

3.2. Tensão Superficial	25
3.3. Ângulo de contato.....	26
4. Discussão	26
5. REFERÊNCIAS	30
CAPÍTULO 3- Primórdios de perda de estabilidade de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes.	33
Resumo-.....	33
Abstract.....	34
1. Introdução	35
2. Material e métodos.....	36
2.1. Tratamentos.....	36
2.2. Determinação reológica.....	37
2.3. Determinação de viscosidade.....	38
2.4. Potencial Zeta.....	39
2.5. Distribuição tamanho de partículas em suspensão	39
2.6. Estabilidade física acelerada	39
2.7. Análise de dados	40
3. Resultados e Discussões.....	40
3.1. Determinação reológica.....	40
3.2. Viscosidade	42
3.3. Potencial Zeta.....	43
3.4. Distribuição de tamanho de partículas em suspensão.....	45
3.5. Estabilidade física acelerada	48
4. Conclusão	53
5. REFERÊNCIAS	54
CAPÍTULO 4- CONSIDERAÇÕES FINAIS	57

Propriedades físico-químicas e primórdios da perda de estabilidade de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes.

Resumo- Devido a frequente demanda por aplicações de produtos fitossanitários dada pela ocorrência simultânea de pragas (insetos, doenças e planta-daninha) em uma mesma área e a procura do agricultor em otimizar recursos financeiros e operacionais na lavoura, a prática de misturas em tanque de diferentes classes de produtos fitossanitários tem sido cotidiana. Os efeitos resultantes das misturas, relativos a fatores como às formulações, às dosagens e a interação entre os produtos a serem aplicados, estão associados a compatibilidade entre as formulações e às alterações físico-química nas caldas, que podem resultar na perda de eficácia dos produtos aplicados e ainda em efeitos tóxicos para a cultura tratada e ao ambiente. Nesse cenário, o objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades físico-químicas de calda inseticida e identificar primórdios de perda da estabilidade de misturas com fungicidas e adjuvantes. Os tratamentos foram constituídos da combinação do inseticida tiametoxam + lambda-cialotrina com os fungicidas fluxapiraxade + piraclostrobina e clorotalonil e adjuvantes lecitina e ácido propiônico e óleo mineral. Foram realizadas avaliações de características físico-químicas das combinações, quanto ao pH, condutividade elétrica, tensão superficial e ângulo de contato resultantes das caldas preparadas. Para a avaliação dos primórdios de perda da estabilidade estudou-se o comportamento reológico, a viscosidade, o potencial zeta, a distribuição de tamanho de partículas dispersas e estabilidade física das caldas. A combinação do inseticida tiametoxam + lambda-cialotrina com o fungicida clorotalonil e os adjuvantes lecitina e ácido propiônico e óleo mineral interfere na cobertura do alvo, reduzindo a tensão superficial das caldas, consequentemente o ângulo de contato das gotas formadas, misturas que foram também as caldas mais estáveis nas análises de primórdios perda de estabilidade.

Palavras-chave: Mistura em tanque, compatibilidade, reologia, teste de estabilidade

Physicochemical properties and early loss of stability of insecticidal syrup in mixtures with fungicides and adjuvants.

Abstract- Due to frequent demand for pesticide applications, imports of financial and operational resources in tillage, a practice of tank storage of different classes phytosanitary products has been daily. The effects of the mixtures are factors such as the formulations, the dosages and the interactions between the products that are applied, are associated to the compatibility between the formulations and the physical of the chemical complex in the syrups, that can cause the breakage of its products and also in toxic effects on the treated crop and the environment. In this scenario, the use of chemical-chemical syrups proved to be insidious and identitarian, impairing the stability of the mixtures with fungicides and adjuvants. The isolates were constituted by the combination of the insecticide thiamethoxam + lambda-cyhalothrin with fungicides fluxapiroxade + pyraclostrobin and chlorothalonil and lecithin and propionic and mineral acid adjuvants. The physical, chemical and enzymatic properties, such as pH, electrical conductivity, surface tension and the contact bottom of the prepared syrups were discontinued. For an evaluation of the stability results, viscosity, zeta potential, dispersion capacity and physical stability of the grouts. The combination of the thiamethoxam + lambda-cyhalothrin insecticide with the chlorothalonil fungicide and the lecithin and propionic acid adjuvants and the mineral oil interfere with the coating of the target, eliminating the surface tension of the syrups, consequently the contact with the droplets formed, mixtures which were also syrup but you are in the analysis of early loss of stability.

Keywords: Tank mix, compatibility, rheology, stability test

CAPÍTULO 1- Considerações gerais

1. Introdução

Uma prática bastante utilizada entre produtores, é a mistura de dois ou mais produtos fitossanitários no tanque de pulverização, buscando maior eficiência operacional, financeira e maior espectro de ação dos produtos. Dentro dos preceitos de tecnologia de aplicação, uma boa aplicação emprega conhecimentos científicos para a correta colocação do produto fitossanitário no alvo, em quantidade necessária, de forma econômica e com o mínimo de contaminação de áreas não alvo (Matuo, 1990). Para tal, é necessário que a quantidade certa do produto alcance o alvo, utilizando número e tamanho de gotas ideal, homogeneamente pulverizadas com o mínimo de perdas (Cunha et al., 2010).

A técnica de mistura em tanque pode apresentar algumas desvantagens, prejudicando assim uma boa aplicação. Essas estão relacionadas com efeitos desconhecidos de mistura de ingredientes ativos, incompatibilidade entre produtos devido alterações físico-química das caldas, afetando a eficácia de moléculas dos produtos fitossanitários.

Alterações das características físico-químicas da calda podem ter efeito nos valores de pH, condutividade elétrica, estabilidade de calda e tensão superficial, que irão influenciar na estabilidade da solução e na eficiência dos tratamentos fitossanitários (Maciel et al., 2010; Petter et al., 2013; Della Vechia, 2017). Além disso, a interação entre produtos pode apresentar efeitos toxicológicos desconhecidos, devido as alterações químicas que ocorrem na solução geradas pelas moléculas das formulações dos produtos fitossanitários (Andrade et al., 2013).

Os ingredientes das formulações estão sujeitos a alterações físicas das caldas, que interferem na compatibilidade dos produtos e em sua estabilidade no tanque do pulverizador, podendo ser reversíveis por ações mecânicas. As interações químicas comumente ocorrem de maneira mais definitiva, com influência nos efeitos esperados sobre o organismo alvo (Petter et al., 2013). Ambas as ocorrências interferem na concentração do produto ao longo das aplicações, pela formação de fases dentro do tanque. Essa separação pode resultar em super, ou subdosagens com efeitos

adversos que vão desde a obstrução de partes do circuito hidráulico até o insucesso dos tratamentos e intoxicação dos cultivos e de riscos ambientais.

Relatos de incompatibilidade a campo entre produtos nos reservatórios dos pulverizadores são bastante comuns. Porém, nos testes normalizados de avaliação de compatibilidade entre produtos em laboratório (ABNT, 2014) não se têm observado instabilidades consistentes e irreversíveis como as verificadas em campo.

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades físico-químicas de calda inseticida e identificar primórdios de perda da estabilidade de misturas com fungicidas e adjuvantes.

2. Revisão

2.1. Tecnologia de aplicação

A Tecnologia de Aplicação é uma área de estudo que se baseia em conhecimentos científicos para a correta colocação do produto fitossanitário no alvo, em quantidade necessária, de forma econômica e com o mínimo de contaminação de áreas não alvo, garantindo a segurança do aplicador. Na prática compreende o controle de insetos, plantas-daninhas e agentes patogênicos, levando em consideração os aspectos de diversas áreas de atuação (Ferreira et al., 2007, Matuo, 1990). Alguns fatores podem influenciar o sucesso da aplicação, sendo que para uma aplicação eficaz é fundamental conhecer a cultura, o alvo, o produto que será utilizado, o equipamento e as condições ambientais.

A fim de obter um controle eficaz, é fundamental que o produto atinja o organismo alvo na quantidade certa. Uma prática bastante utilizada entre produtores, é a mistura de dois ou mais produtos fitossanitários no tanque do pulverizador, buscando maior eficiência operacional, financeira e maior espectro de ação dos produtos. Algumas desvantagens podem estar ligadas a essa prática, como efeitos adversos de mistura de ingredientes ativos, incompatibilidade entre produtos devido alterações físico-química das caldas, resultando em perda de uniformidade das concentrações dos produtos durante as aplicações, com efeitos tóxicos desconhecidos e a perda de eficácia de moléculas dos produtos fitossanitários.

2.2. Mistura em tanque

A mistura em tanque é utilizada com o objetivo de aumentar o espectro de ação da operação e diminuir os números de aplicações havendo a ocorrência simultânea de diferentes pragas (insetos, doenças e plantas daninhas) em uma mesma área (Gazziero, 2015).

Para motivação de redução de custos operacionais relativos à quantidade de aplicações a serem realizadas, alguns aspectos são relacionados, como: menor compactação do solo, maior eficiência de trabalho, menor tempo de exposição do aplicador aos produtos fitossanitários, menor número de máquinas para realização do mesmo serviço, economia de água, controle fitossanitário em menor tempo e menor gasto com combustível (Guimarães, 2014; Della Vechia et.al., 2018).

Algumas desvantagens podem estar ligadas a essa prática, como efeitos adversos de mistura de ingredientes ativos, incompatibilidade entre produtos devido alterações físico-química das caldas, efeitos tóxicos desconhecidos e a perda de eficácia de moléculas dos produtos fitossanitários.

As alterações das características físico-químicas da calda podem ter efeito nos valores de tensão superficial, pH, condutividade elétrica e estabilidade da calda, que irão influenciar na eficiência dos tratamentos fitossanitários (Maciel et al., 2010; Petter et al., 2013; Della Vechia, 2017). Essas misturas podem sofrer ações que se manifestam de forma aditiva (a ação da mistura de produtos é a soma das ações de cada um dos agentes envolvidos), sinérgica (a ação da mistura é superior à soma das ações de cada agente em separado) ou antagônica (a ação da mistura é inferior à soma das ações de cada agente), interferindo ou não no controle do alvo e causando até mesmo danos toxicológicos (Ikeda, 2013).

Há pouco tempo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil exigia registro para as misturas de produtos, sendo vedada a mistura em tanque. Mais tarde houve entendimento da responsabilidade das misturas ao agricultor, não havendo a necessidade exclusiva uso de produtos especificamente registrados para misturas em tanque, mas não era permitida a recomendação em receituário agrônomo. Desde 11 de outubro de 2018, é atribuído ao engenheiro agrônomo a recomendação e misturas em receituário, podendo definir a mistura em tanque com

base em técnicas conhecidas e vigentes, embasadas referências bibliográficas e científicas (Brasil, 2018).

O conhecimento sobre possíveis misturas em tanque com produtos fitossanitários de diferentes classes e formulações são necessárias a fim de evitar possíveis danos à cultura e baixa eficiência no controle da praga alvo (Petter et al., 2012).

2.3. Propriedades físico-química de caldas

As propriedades físico-químicas das caldas podem ser definidas pelos parâmetros que interferem na estabilidade da solução, alterando a qualidade da aplicação e consequentemente a cobertura do organismo alvo (Costa et al., 2017). Esses parâmetros podem ser determinados pela alteração em características que influem em valores de viscosidade, pH, condutividade elétrica e densidade.

A prática de misturas de diferentes classes de produtos fitossanitários pode constituir caldas com efeitos toxicológicos desconhecidos, devido as alterações químicas que ocorrem na solução geradas pelas moléculas dos produtos fitossanitários (Petter et al., 2012; Petter et al, 2013; Andrade et al., 2013). As alterações físicas, estão relacionadas aos ingredientes ativos que compõe o produto a ser utilizado nas misturas (Petter et al, 2013).

Em formulações de suspensão concentrada encontra-se de 20% a 50% de ingrediente ativo, essas informações indicam que possíveis interferências nos resultados desejados de uma pulverização, devido alterações nas soluções (Jesus, 2019).

O desempenho dos produtos pode ser afetado com as alterações que muitas vezes causam a formação de precipitados, aglomerados e separação de fases, o que significa que parte dos produtos não é carregada até o alvo junto com as gotas pulverizadas ocasionando na diminuição do produto disponível para o controle do organismo, devido às perdas pelas reações dentro do tanque (Silva et al., 2007; Della Vechia, 2017). Estas alterações podem gerar o entupimento de bicos e filtros de máquinas de pulverização e encrustações no fundo do tanque, tendo como

consequências ineficiência operacional e dos produtos utilizados devido a implicações na aplicação.

O efeito e a seletividade das misturas são dependentes de diversos fatores, dentre eles a formulação dos produtos fitossanitários, a dose a ser aplicada, o organismo alvo e o estágio da cultura (Ikeda, 2013).

Estabilidade de caldas está associada primeiramente a compatibilidade dos produtos, ligados aos ingredientes que compõe os produtos fitossanitários, estando relacionados as alterações físicas das caldas, sucessivo a isso, as interações químicas aconteceram, influenciando os efeitos sobre o alvo biológico (Petter et al., 2013).

2.4. Características químicas e dos produtos

2.4.1. Engeo Pleno

O Engeo Pleno (tiametoxam + lambda-cialotrina) (Figura 1), inseticida do grupo químico neonicotinóide e piretróide. Age por contato ou ingestão nos insetos (IRAC, 2019) sendo produto sistêmico (AGROFIT,2019). De acordo com a classificação dos grupos de modo de ação dos inseticidas pelo IRAC (Comitê de Ação de Resistência a Inseticidas), pertence aos Grupos 3 e 4 A, moduladores competitivos de receptores nicotínicos da acetilcolina e de canais de sódio (IRAC, 2019).

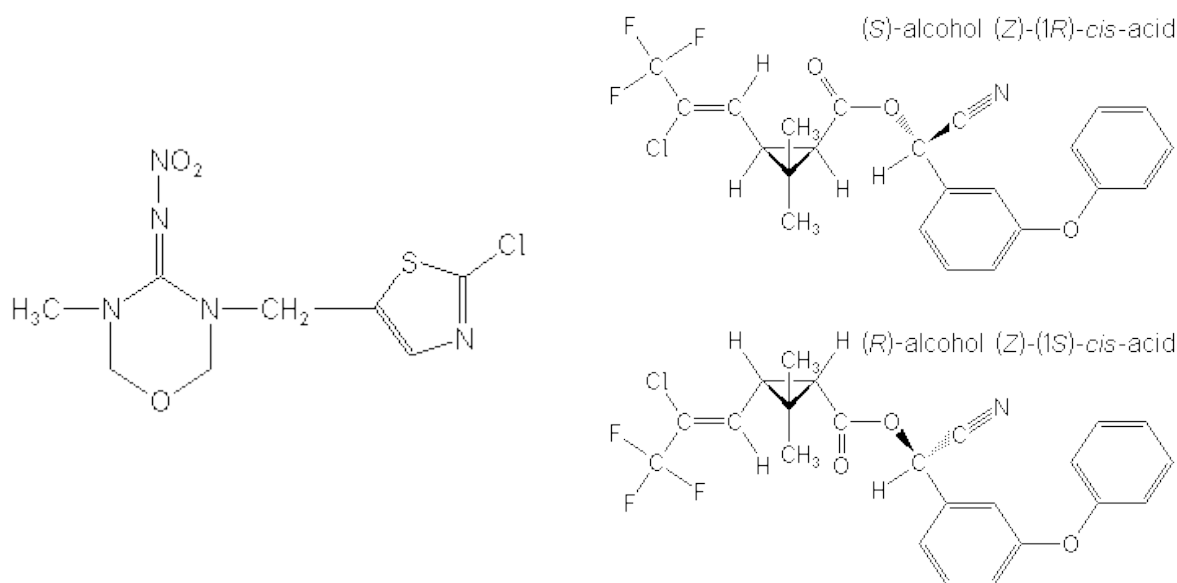


Figura 1. Estrutura química das moléculas de Tiametoxam 3-(2-chloro -1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro) amine e Lambda-cialotrina(R)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1S,3S)-3-[(Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and (S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-[(Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoropropenyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate.
Fonte: <https://www.irac-br.org/modo-de-ao-de-inseticidas-e-acaricidas>

2.4.2. Orkestra

O fungicida Orkestra® SC (Fluxapiroxade + Piraclostrobina) (Figura 2), do grupo químico Metoxi-carbamato e Pirazol-4-carboxamida. Age pelo Complexo III: citocromo bc1 (ubiquinol oxidase) no sítio Qo e Complexo II: succinato-desidrogenase (FRAC, 2019) sendo produto protetor e sistêmico (AGROFIT,2019). De acordo com a classificação dos grupos de modo de ação dos fungicidas pelo FRAC (Comitê de Ação de Resistência a Fungicidas), pertence aos Grupos C3 (Inibidores extracelulares de Quinona) e C2 (Inibidores de succinato-desidrogenase).

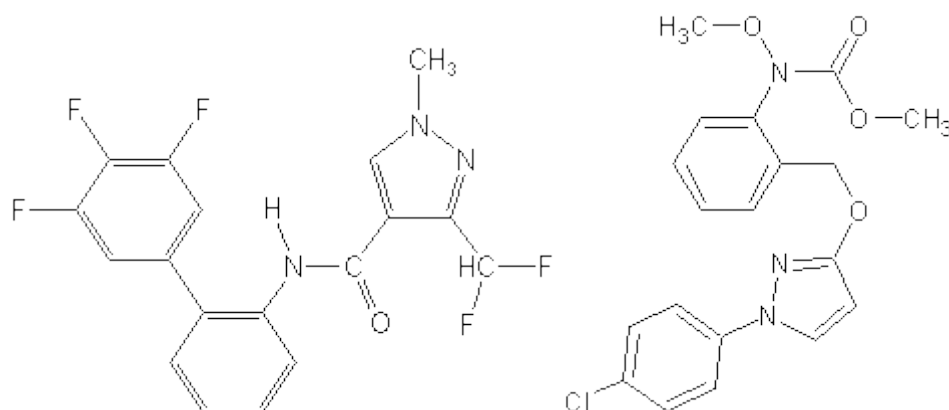


Figura 2, Estrutura química das moléculas de Fluxapiroxade methyl N-{2-[1-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazol-3-yloxymethyl]phenyl}(N-methoxy)carbamate e Piraclostrobina 3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-(3',4',5'-trifluorobiphenyl-2-yl)pyrazole-4-carboxamide. **Fonte:** <https://www.frac-br.org/modo-de-acao>

2.4.3. BRAVONIL® 500

O fungicida BRAVONIL® 500 (clorotalonil) (Figura 3), do grupo químico Cloronitrila (fitalonitrila). O modo de ação de contato (AGROFIT,2019). De acordo com a classificação dos grupos de modo de ação dos fungicidas pelo FRAC (Comitê de Ação de Resistência a Fungicidas), pertence ao Grupo M5 (Atividade de contato multi-sítio)(FRAC, 2019).

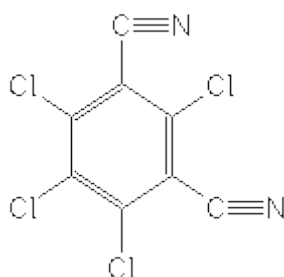


Figura 2. Estrutura química das moléculas de Clorotalonil (Tetrachloroisophthalonitrile). **Fonte:** <https://www.frac-br.org/modo-de-acao>

2.4.4. Adjuvantes

Os adjuvantes são substâncias ou compostos que modifica as propriedades físicas de caldas, podendo diminuir ou melhorar alterações que ocorrem em mistura

de diferentes produtos fitossanitários, podem exercer funções distintas (Kissmann, 1997).

Os adjuvantes atuam de maneira diferente entre si e podem promover alteração nas propriedades físico-químicas das caldas (Cunha, 2017). A tensão superficial das caldas pode ser reduzida com a função dos adjuvantes, diminuindo assim o ângulo de contato das gotas sobre a superfície aplicada, essa consequência promove uma melhor cobertura no alvo biológico. Características que também podem ser relacionadas aos adjuvantes são o pH e condutividade elétrica, interferindo no resultado da aplicação, podendo acelerar a degradação do produto fitossanitário e absorção pelos tecidos vegetais (Cunha, 2017; Kissmann, 1997).

Os produtos fitossanitários podem possuir afinidades diferentes com os adjuvantes, dificultando assim a generalização nas recomendações (Chow, 1993). O crescente uso devido as vantagens apresentadas pelos adjuvantes, tem expandido o número de produtos comerciais (Araújo; Raetano, 2011). Sendo assim, o uso correto dos adjuvantes pode influenciar positivamente no desempenho dos produtos fitossanitários.

3. REFERÊNCIAS

Andrade, D. J.; Ferreira, M. C.; Fenólio, L. G (2013) Compatibilidade entre acaricidas e fertilizantes foliares em função de diferentes águas no controle do ácaro da leprose dos citros *Brevipalpus phoenicis*. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, p. 39-50.

Araújo, D.; Raetano, C. G (2011) Adjuvante de produtos fitossanitários. In: ANTUNIASI, U. R.; BOLLER, W. **Tecnologia de aplicação para culturas anuais**. Editora: Fepaf. Botucatu, SP. 279 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2014) **NBR 13875**: Agrotóxico - Avaliação de compatibilidade físico-química. Rio de Janeiro.

BRASIL. (2018) **Instrução Normativa nº 40, de 11 de outubro de 2018**. Instrução Normativa Nº 40.

Chow, P. N. P (1993). Adjuvants in spray formulation in relation to foliar application of herbicides. In: Matthews, G. A.; Hislop, E. C. (Ed.). **Application technology for crop protection**. Wallingford: CAB. p. 291-304.

Costa, L. L.; Carneiro, A. L. C. G.; Souza, A. D. V.; Almeida, D. P.; Ferreira, M. C (2017) Caracterização da aplicação com diferentes inseticidas e pontas de pulverização na cultura da soja. **Engenharia na Agricultura**, v.25, n.2, p. 116-123.

Cunha J. P. A. R.; Alves G. S; Marques R.S (2017) Surface tension, hydrogen-ion potential and electrical conductivity in spray solutions of plant protection products and adjuvants. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48 n.2, p.1-10.

Cunha, J. P. A. R.; Teixeira, M.M.; Coury, J.R.; Ferreira, L.R (2003) Avaliação de estratégias para redução da deriva de agrotóxicos em pulverizações hidráulicas. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.325-332.

Cunha, J.P.A.R. et al (2010) Aplicação aérea e terrestre de fungicida para o controle de doenças do milho. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v.41, n.3, p.366-372, 2010.

Della Vechia, J.F (2017). **Interação entre produtos fitossanitários no manejo de *Brevipalpus yotheresi* e *Diaphorina citri* na cultura dos citros**. 104 f. (Dissertação Mestrado) - Curso de Entomologia Agrícola, Universidade Estadual Paulista – Unesp Câmpus de Jaboticabal.

Della Vechia, J.F; Ferreira, M.C; Andrade, D.J (2018) Interaction of spiroticlofen with insecticides for the control of *Brevipalpus yotheresi* in citrus. **Pest Management Science**, Jaboticabal, v. 74, n. 11, p.1-19.

Ferreira, M. C.; Costa, G. M.; Silva, A. R.; Tagliari, S. R. A (2007). Fatores qualitativos da ponta de energia hidráulica ADGA 110015 para pulverização agrícola. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 471-478.

Gazziero, D.L.P (2015) Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 83-92.

Guimarães, G.L (2014). Principais fatores comerciais condicionantes da disponibilidade de produtos isolados e em misturas. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, 29, Gramado. **Palestra** Gramado: CD RO.

Ikeda F. S (2013). Resistência de plantas daninhas em soja resistente ao glifosato. **Informe Agropecuário**, v.34, n.276.

Jesus, M.G. (2019) **Análises físico-químicas das caldas e espectro de gotas com diferentes formulações de inseticidas em simulação de aplicação aérea**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energia na Agricultura., Universidade Estadual Paulista – Unesp Câmpus Botucatu.

Kissmann, K.G. (1997) Adjuvantes para caldas de produtos agrotóxicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., Caxambu. **Palestras e mesas redondas...** Viçosa: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, p. 61-77.

Maciel, C. D. G.; Guerra, N.; Oliveira neto, A. M.; Poletine, J. P.; Bastos, S. L. W.; Dias, N. M. S. (2010) Tensão superficial estática de misturas em tanque de glyphosate + chlorimuronethyl isoladas ou associadas com adjuvantes. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 673-685.

Matuo, T. (1990) **Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas**. Jaboticabal: FUNEP, 139p.

Petter, F. A.; Segate, D.; Almeida, F. A.; Alcântara Neto, F.; Pacheco, L. P. (2013) Incompatibilidade física de misturas entre inseticidas e fungicidas. **Comunicata Scientiae**, v. 4, p. 129-138.

Petter, F. A.; Segate, D.; Pacheco, L. P.; Almeida, F. A.; Alcântara Neto F. (2012) Incompatibilidade física de misturas entre herbicidas e inseticidas. **Planta Daninha**, v. 30, p. 449-457.

Silva, J. F.; Ferreira, L.R.; Ferreira, F.A. (2007) Herbicidas: absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. p. 118-154.

Capítulo 2- Compatibilidade físico-química de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes e seus efeitos na tensão superficial e espalhamento de gotas.

Compatibilidade físico-química de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes e seus efeitos na tensão superficial e espalhamento de gotas.

Resumo- A prática de mistura de tanque é motivada pela economia e otimização operacional na aplicação de produtos fitossanitários no manejo de culturas. Algumas caldas de mistura podem apresentar problemas de estabilidade no tanque resultando em sedimentação, formação de flocos, grumos, separação de fases, prejudicando assim a qualidade da aplicação pela formação de incrustações no tanque, barras, filtros e bicos, afetando assim a eficácia das moléculas no alvo. O objetivo deste trabalho foi avaliar as interações físico-químicas e compatibilidade obtidas com a mistura de fungicidas e adjuvantes associados a inseticida e seus efeitos na tensão superficial e espalhamento de gotas na superfície artificial de parafilme. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 9x4, 3 repetições para a análise de caracterização de pH e condutividade elétrica e fatorial de 9x5, 3 repetições para as análises de tensão superficial e ângulo de contato. As misturas com a adição do fungicida clorotalonil e adjuvantes Lecitina + ácido propiônico e óleo mineral, reduziram valores de pH, tensão superficial das gotas, consequentemente menor ângulo de contato significando o melhor espalhamento de gotas na superfície, podendo assim interferir na cobertura do alvo.

Palavras-chave: mistura em tanque, pH, características físico-química, ângulo de contato.

Physicochemical compatibility of insecticidal syrup in mixtures with fungicides and adjuvants and their effects on surface tension and spreading of droplets.

Abstract- The practice of tank mixing is motivated by the economy and operational optimization in the application of phytosanitary products in crop management. Some mixing grouts may have stability problems in the tank resulting in sedimentation, flaking, lump formation, phase separation, thus impairing the quality of the application by the formation of scale in the tank, bars, filters and nozzles, thus affecting the effectiveness of the molecules on target. The objective of this work was to evaluate the physico-chemical interactions and compatibility obtained with the mixture of fungicides and adjuvants associated with insecticide and their effects on surface tension and sprinkling of droplets on the artificial surface of parafilm. The experimental design was completely randomized, in a 9x4 factorial scheme, 3 repetitions for the characterization analysis of pH and electrical and factorial conductivity of 9x5, 3 repetitions for the analysis of surface tension and contact angle. Mixtures with the addition of the fungicide chlorothalonil and adjuvants Lecithin + propionic acid and mineral oil, reduced pH values, surface tension of the droplets, consequently lower contact angle meaning the best sprinkling of drops on the surface, thus interfering in the coverage of the target.

Keywords: tank mix, pH, physical-chemical characteristics, contact angle.

1. Introdução

A grande demanda por aplicações de produtos fitossanitários e a necessidade do agricultor em otimizar recursos financeiros e operacionais na lavoura torna a prática de misturas em tanque de diferentes classes de produtos fitossanitários, inevitável. Essa demanda, está relacionada a condições tropicais e a prática da monocultura em grandes extensões de áreas agrícolas, gerando ambientes favoráveis aos problemas fitossanitários quando comparado a países situados em regiões frias, deste modo a frequência do uso de agrotóxicos também é maior que a média em países de altas latitudes (Gazziero, 2015).

Na cultura do amendoim, o trips da espécie *Enneothrips flavens* (Thysanoptera: Thripidae) causa grandes prejuízos (Lima, 1997). Em relação a doenças destacam-se a mancha preta (*Cercosporidium personatum*), mancha castanha (*Cercospora arachidicola*) e ferrugem do amendoim (*Puccinia arachidis* Speg), dentre outras, podendo reduzir a produção de vagens. Desse modo, inseticidas e fungicidas fazem parte do manejo da cultura, demandando mais de uma aplicação.

Em meados dos anos de 2002 o Ministério da Agricultura exigia registro para as misturas, passando mais tarde a responsabilidade para o agricultor, atualmente é atribuído ao engenheiro agrônomo a responsabilidade pelo receituário, podendo definir recomendações de mistura de tanque com base técnica, referências bibliográficas e científicas disponíveis no mercado e na academia.

O conhecimento sobre possíveis misturas em tanque com produtos fitossanitários de diferentes classes e formulações são necessárias a fim de evitar possíveis danos à cultura e baixa eficiência no controle da praga alvo (Petter et al., 2012).

Mattos et al. (2002) enfatizam a necessidade de realizar estudos relacionados à administração de agrotóxicos em conjunto. As misturas podem apresentar vantagens em comparação à aplicação de um único composto devido ao aumento da eficiência contra os organismos alvo e à otimização de quantidades aplicadas e dos recursos financeiros.

A grande diversidade existente nos procedimentos de preparo das diferentes caldas de pulverização faz com que algumas delas possam apresentar problemas de

estabilidade no tanque resultando em separações de fase, formação de precipitados, flocos, ocorrendo também a formação de incrustações no tanque, barras e pontas do pulverizador, dificultando a limpeza e funcionamento do equipamento, além da variação de pH, podendo interferir no resultado biológico dos tratamentos.

As interações físicas, de maneira geral, estão associadas aos ingredientes inertes contidos nos defensivos (formulações, solventes), enquanto a interação química está associada à molécula dos defensivos. Ainda assim, deve-se destacar que para que aconteça a interação dos defensivos, primeiramente, se dá de maneira física, que são em sua maioria governadas pelas características físico-químicas dos defensivos, levando-os, por conseguinte às interações químicas (Petter et.al., 2013).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as interações físico-químicas, compatibilidade de mistura de fungicidas e adjuvantes associados a inseticida e seus efeitos na tensão superficial e espalhamento de gotas na superfície artificial de parafilme.

2. Material e métodos

2.1. Tratamentos

Os tratamentos foram descritos e adotados a nomenclatura para a identificação dos produtos em cada tratamento, constituídos pelas misturas de tanque baseadas em misturas reais comumente utilizadas por produtores de amendoim no manejo da cultura, contendo produtos fitossanitários fungicidas e adjuvantes, associados ao inseticida, sendo: inseticida tiametoxam + lambda-cialotrina (TL); fungicidas fluxapiroxade + piraclostrobina (FP) e clorotalonil (CL); adjuvantes lecitina e ácido propiônico (LA) e óleo mineral (OM). As caldas foram preparadas com volume de 150L ha⁻¹. Os experimentos foram conduzidos em misturas, com nove tratamentos (Tabela 1).

Tabela 1. Tratamentos, misturas dos produtos fitossanitários e doses utilizadas.

Tratamentos	Misturas	Dose (mL/ha ou mL/100L)
1	TL ¹	150
2	TL+FP ²	150+250
3	TL+CL ³	150+2500
4	TL+LA ⁴	150+500
5	TL+OM ⁵	150+500
6	TL+FP+LA	150+250+500
7	TL+FP+OM	150+250+500
8	TL+CL+LA	150+2500+500
9	TL+CL+OM	150+2500+500

¹Engeo Pleno – inseticida dos grupos neonicotinóide e piretróide; ²Orkestra® SC-fungicida dos grupos químicos estrobilurina e carboxamida; ³Bravonil® 500-fungicida grupo químico isoftalonitrila; ⁴Li 700- Adjuvante agrícola e ⁵NIMBUS-adjuvante do grupo químico hidrocarbonetos alifáticos.

Os experimentos foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 9 x 4 com 3 repetições para a análise de pH e condutividade elétrica. O fator A correspondeu as caldas utilizadas (inseticida isolado ou em mistura com fungicidas e adjuvantes), o fator B os horários de avaliação (0, 2, 6 e 24 horas após o preparo). Para avaliações de tensão superficial e ângulo de contato foi utilizados um esquema fatorial de 9 x 5 com 3 repetições. O fator A correspondeu as caldas utilizadas (inseticida isolado ou em mistura com fungicidas e adjuvantes), o fator B aos tempos de análise (5, 10, 20, 40 e 60 segundos).

2.2. Estabilidade de calda

A avaliação de estabilidade e compatibilidade física entre as misturas foi baseada na metodologia na NBR 13875 (Agrotóxico – Avaliação de compatibilidade físico-química) (ABNT, 2014). Foram realizadas três repetições por tratamento.

O preparo das caldas foi realizado com o reagente água-padrão com dureza total de 20 mg.kg⁻¹ em equivalente de CaCO₃, preparada conforme a NBR 13074 (ABNT, 1997). Em seguida adicionou-se os produtos na concentração máxima, conforme recomendado na bula de cada produto. Foi utilizada uma proveta graduada de 250 mL com tampa; peneira de tecido metálico com abertura nominal de 149 µm conforme a NBR NM-Isso 3310-1 (ABNT, 2010); pipeta graduada. Posteriormente, a proveta foi tampada e invertida por 10 vezes para uma boa homogeneização.

As avaliações das caldas foram realizadas nos seguintes intervalos: separação imediata após a mistura (0) e após 2, 6 e 24 horas em período de repouso. Foram observados os possíveis efeitos das interações entre os produtos quanto a homogeneidade/heterogeneidade, sendo: floculação; sedimentação; separação de fases; suspensão de óleo; formação de grumos; formação de cristais; formação de creme e formação de espuma (ABNT, 2014).

2.3. Avaliação do pH e condutividade elétrica das caldas

O potencial hidrogeniônico (pH) foi determinado com auxílio de peagâmetro de bancada (Q400AS), devidamente calibrado e aferido para a faixa de caldas ácidas e básicas. A condutividade elétrica foi determinada com auxílio do condutivímetro MP11P da marca Marth®.

2.4. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato

Para as avaliações da tensão superficial, as caldas foram preparadas com água da rede de abastecimento, com as doses máxima recomendadas para cada produto. As avaliações da tensão superficial e do ângulo de contato foram realizadas em em tensiômetro automático OCA-15Plus da Dataphysics Germany. Neste equipamento, a tensão é determinada pelo método da gota pendente. A imagem da gota de líquido suspensa no final da agulha do equipamento é focada pela lente de uma câmera CCD e 60 imagens são capturadas em sequência durante um minuto. As imagens são analisadas instantaneamente por assimetria de eixos. A tensão superficial é então determinada a partir da equação de Young-Laplace: $\Delta P = 2\gamma / R$, onde ΔP é a variação de pressão entre superfícies, γ é a tensão superficial e R é o raio de curvatura da gota. Para a avaliação do ângulo de contato, o mesmo equipamento foi utilizado, também a partir da análise de imagem. A fita parafilm será usada como a superfície padrão, uma vez que é comumente usada e difundida no meio científico.

Os valores das tensões superficiais (gota pendente) e os ângulos de contato obtidos na superfície parafilme aos 5, 10, 20, 40 e 60 segundos da formação / deposição das gotas.

2.5. Análise de Dados

Os dados de tensão superficial, ângulo de contato, pH e condutividade foram submetidos à análise da variância pelo teste F e a comparação das médias pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). O programa estatístico utilizado foi o AgroEstat (Barbosa e Maldonado Júnior, 2013).

3. Resultados

3.1. Estabilidade físico-química das caldas

Na avaliação de estabilidade físico-química, foram observadas algum tipo incompatibilidade em todos os tratamentos (Tabela 2). As incompatibilidades físicas observadas foram quanto à floculação, sedimentação, separação de fases, suspensão em óleo, formação de grumos, creme e cristais, nas observações de 0, 2, 6 e 24 horas após o preparo (HAP).

A sedimentação ocorreu para todas as caldas, nas observações de 0, 2, 6 e 24 HAP. Entretanto, não houve redispersão apenas para os tratamentos contendo o fungicida CL após agitação na avaliação de 24 HAP.

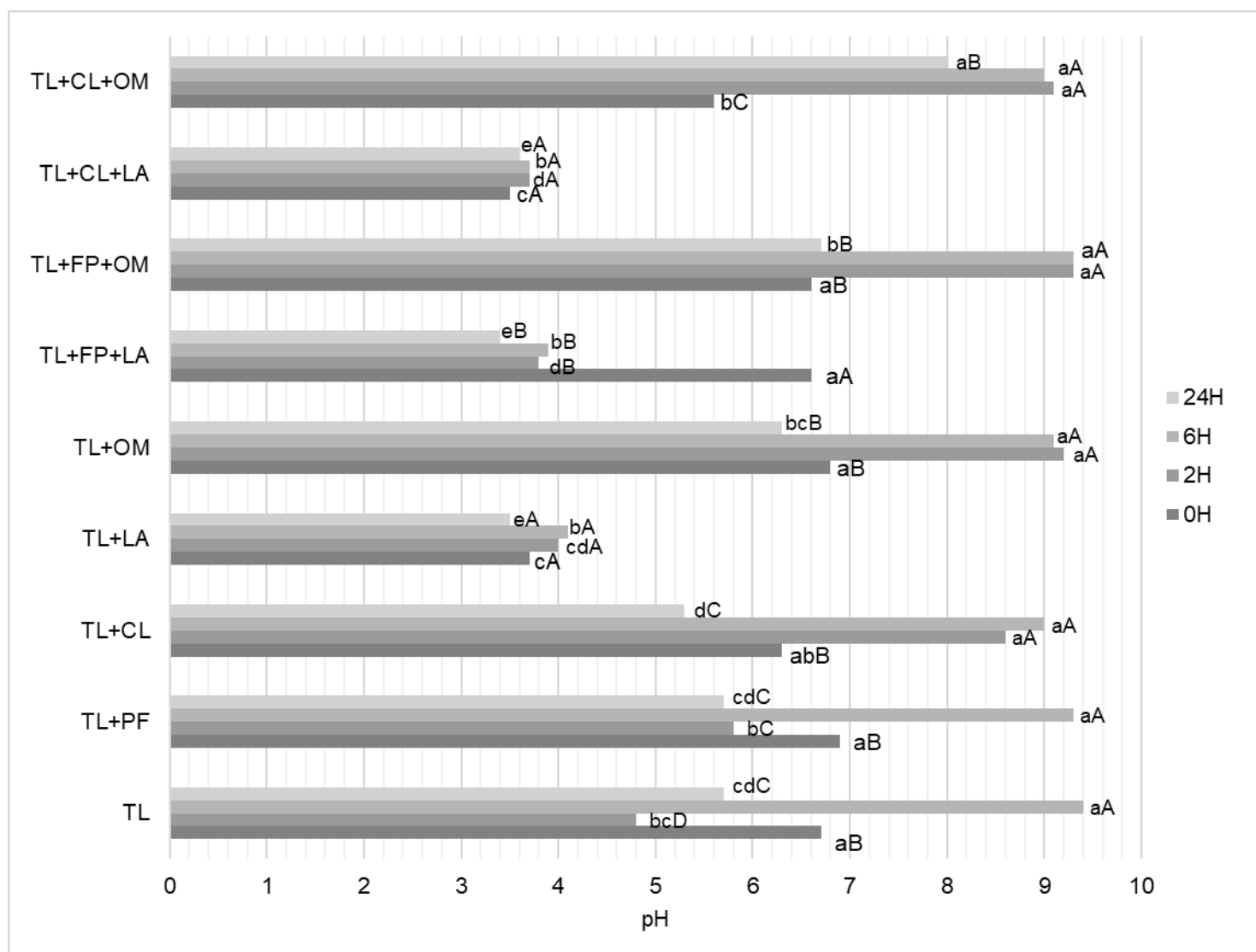
Houve formação de flocos e grumos nas caldas contendo o fungicida CL em todas as observações e na calda com a mistura de TL+FP+OM, 6 e 24 HAP. A formação de suspensão de óleo nas caldas com o adjuvante LA, foram observadas em todas as avaliações. Separação de fases ocorreu apenas para as caldas contendo o fungicida FP na avaliação de 24 HAP. A formação de cristais ocorreu em praticamente todas as caldas, exceto na que continha apenas o adjuvante LA e a mistura de TL+FP+OM, 2 HAP.

A formação de espuma esteve nas caldas TL+CL logo após a agitação e 2 HAP, TL+OM e TL+FP+OM na observação de 2 HAP e TL+CL+OM as 2, 6 e 24 HAP, nos percentuais de 2 a 5% para todas as caldas.

Tabela 2- Características química de caldas analisadas, como flocos, grumos, separação de fase, suspensão em óleo, sedimento, cristais, creme e formação de espuma.

	Características Físicas								
Tempo de avaliação	Floculação	Sedimento	Separação de fases	Suspensão em óleo	Grumo	Cristais	Creme	Espuma (mL)	Observações
0 Horas	TL+CL, TL+CL+LA e TL+CL+OM	Todos	X	TL+CL+LA	TL+FP, TL+CL, TL+CL+LA e TL+CL+OM	Todos	TL+CL	TL+CL	Redispersa
2 Horas	TL+CL, TL+CL+LA e TL+CL+OM	Todos	X	TL+LA, TL+FP+LA e TL+CL+LA	TL+CL, TL+CL+LA e TL+CL+OM	Todos	TL+CL e TL+CL+OM	TL+CL, TL+OM, TL+FP+OM e TL+CL+OM	Redispersa
6 Horas	TL+CL, TL+CL+LA, TL+FP+OM e TL+CL+OM	Todos	X	TL+LA, TL+FP+LA e TL+CL+LA	TL+CL, TL+FP+OM, TL+CL+LA e TL+CL+OM	Todos	X	TL+CL+OM	Redispersa
24 Horas	TL+CL, TL+CL+LA, TL+FP+OM e TL+CL+OM	Todos	TL+FP, TL+FP+LA e TL+FP+OM	TL+LA, TL+FP+LA e TL+CL+LA	TL+CL, TL+FP+OM, TL+CL+LA e TL+CL+OM	Todos	TL+OM e TL+CL+OM	TL+CL+OM	Não redispersa TL+CL, TL+CL+LA e TL+CL+OM

Quanto ao pH e condutividade elétrica, houve variações tanto para as caldas fitossanitárias quanto para os horários de avaliação (Figura 1).



*Letras minúsculas entre tratamentos e maiúsculas entre horários de avaliação iguais dentro de cada parâmetro analisado não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. CV- 5,95%.

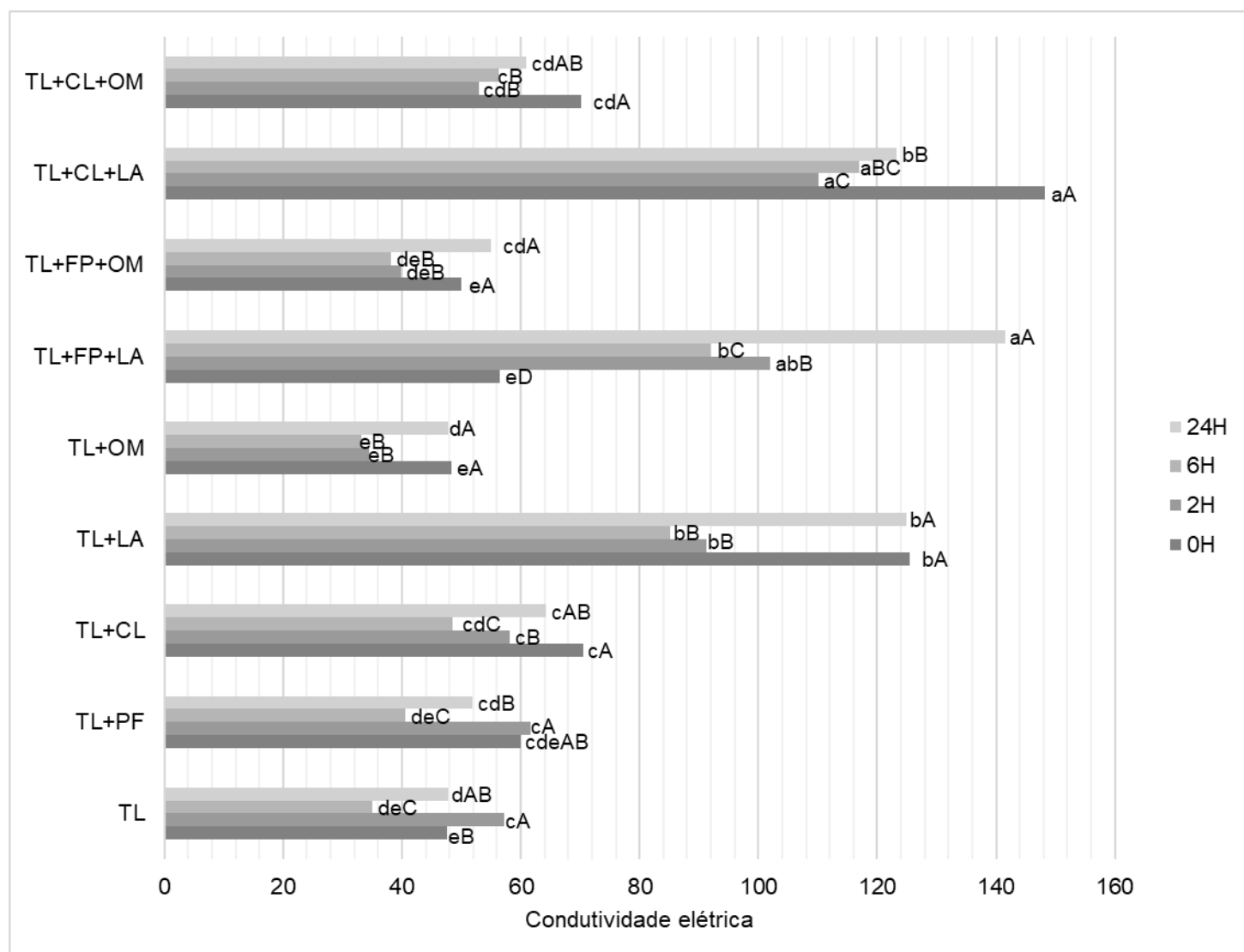
Figura 1. Caracterização da calda quanto ao pH até 24 horas após o preparo das caldas.

Para o pH, foram observados comportamentos similares no momento do preparo para as caldas TL, TL+FP, TL+CL, TL+OM, TL+FP+LA e TL+FP+OM, que apresentaram os valores de pH próximos à neutralidade (6,7), em relação as demais caldas, com variação de pH de 3,5 a 5,6. Duas horas após, as caldas associadas

apenas com fungicida CL e caldas associadas ao adjuvante OM aumentaram os valores de pH não apresentando diferença estatística, variando entre 8,6 e 9,3 para as caldas, possivelmente pela interação do fungicida e adjuvante associados ao inseticida.

As caldas associadas ao adjuvante LA no geral apresentaram os menores valores de pH, com valores bastante semelhantes entre si e com a maior estabilidade durante o período de 24 horas decorridos para as avaliações, exceto quando em mistura com o fungicida FP que no momento de preparo apresentou um pH próximo a neutralidade.

Para a condutividade elétrica, as caldas TL+LA e TL+CL+LA, apresentaram os maiores valores no momento do preparo das caldas (tempo 0 HAP), correspondendo aos menores valores de pH. Para as demais caldas, a condutividade apresentou variações semelhantes, com incrementos progressivos com ao longo das avaliações na calda com a mistura TL+FP+LA (Figura 2).



*Letras minúsculas entre tratamentos e maiúsculas entre horários de avaliação iguais dentro de cada parâmetro analisado não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. CV- 6,2%.

Figura 2. Caracterização da calda quanto a condutividade elétrica até 24 horas após o preparo das caldas.

As caldas apresentaram a pouca variação da condutividade elétrica, embora com aumento entre duas e 24 HAP na calda TL+FP+LA, corroborando o que foi verificado para o pH. Os valores se ajustaram rapidamente e se mantiveram ao longo das avaliações para a calda TL+CL+LA e TL+CL+OM, o que pode ser considerado um fator favorável para os efeitos esperados para os produtos fitossanitários.

3.2. Tensão Superficial

Para a tensão superficial houve diferença entre as caldas nos os momentos de medição e entre os momentos de medição, exceto a calda TL+CL em que não houve diferença entre os momentos que foram entre 5 a 60 segundos. (Tabela 3).

Tabela 3. Caracterização da calda sobre a tensão superficial (mN m^{-1}) em misturas.

Tensão Superficial	Momento da medição (s)				
	5	10	20	40	60
TL	71,9aA	69,2aB	65,3aC	60,3aD	57,5aE
TL+FP	63,4bA	59,7bB	55,7bC	51,6bD	49,3bE
TL+CL	41,9cA	41,90cA	41,9cA	41,7cA	41,5cA
TL+LA	41,7cA	40,6dB	39,5dC	38,3dD	37,2dE
TL+OM	40,0dA	39,2eA	38,3eB	37,1eC	36,4deC
TL+FP+LA	41,5cA	40,3dB	39,4dC	38,0deD	37,0dE
TL+FP+OM	40,1dA	39,3eA	38,3eB	37,3eC	36,4deD
TL+CL+LA	39,2dA	38,4eA	37,3fB	35,8fC	35,1fC
TL+CL+OM	37,9eA	37,5fAB	37,0fB	36,1fC	35,6efC
DMS	0,92				
CV	0,82				

*Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha dentro de cada parâmetro analisado não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A adição de fungicida e adjuvante ao inseticida reduziu a tensão superficial das gotas. Quando combinados TL+CL+LA e TL+CL+OM, a calda apresentou menores valores de tensão comparado aos demais. Interação significativa foi observada para os fatores calda e tempo ($F = 100,75$; $p < 0,0001$). O tratamento TL+CL+OM diferiu dos demais tratamentos avaliados, apresentando valores de 37,9 a 35,6 mN.m^{-1} .

3.3. Ângulo de contato

Em relação ao ângulo de contato sobre a superfície de parafilme, repete praticamente os mesmos padrões verificados para a tensão superficial, com diferenças entre as caldas e em relação aos momentos de medição (Tabela 4).

Tabela 4. Caracterização da calda sobre a variável ângulo de contato

Ângulo de Contato	Momento da medição (s)				
	5	10	20	40	60
TL	112,7aA	111,0aB	108,3aC	105,5aD	104,2aD
TL+FP	103,8bA	102,1bB	99,6bC	96,4bD	93,4bE
T+CL	80,6cA	80,0cAB	79,4cAB	79,0cAB	78,7cB
TL+LA	64,8fA	61,9fB	59,0fC	55,4hD	53,4gE
TL+OM	73,4dA	70,8dB	68,5dC	64,9eD	62,9dE
TL+FP+LA	71,2eA	67,9eB	64,2eC	60,5gD	58,8fE
TL+FP+OM	74,2dA	72,2dB	69,8dC	66,9dD	64,7dE
TL+CL+LA	69,8eA	67,3eB	64,9eC	62,1fgD	59,9efE
TL+CL+OM	69,6eA	67,3eB	64,7eC	62,8fD	60,9eE
DMS	1,86				
CV	0,95				

*Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha dentro de cada parâmetro analisado não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

As caldas que resultaram nos menores valores para ângulo de contato na superfície parafilme foi em conjunto com o adjuvante LA seguidas de TL+CL+OM e TL+CL+LA com maior estabilidade entre os momentos de medição, diferente do que ocorreu para tensão superficial. O inseticida TL apresentou ângulo de contato maior em relação aos demais inseticidas diferindo das demais caldas ($F = 9,42$; $p < 0,0001$), com valor de 112,7 a 104,2.

4. Discussão

A mistura em tanque com diferentes formulações de produtos fitossanitários é uma prática corrente visando otimização de recursos financeiros e operacionais. No entanto, é preciso conhecer possíveis implicações físicas e químicas desta prática que possam comprometer a qualidade e a eficiência dos tratamentos realizados.

Visando estudar compatibilidade e estabilidade físico-química de misturas de fungicidas e adjuvantes com o inseticida TL, os resultados obtidos permitem perceber que houve incompatibilidades entre as combinações. Essas incompatibilidades dentro do tanque do pulverizador, podem parar nos bicos e filtros, obstruindo-os e resultando em ineficiência no manejo da cultura. Além disso, a espuma produzida a partir da agitação da calda fitossanitária dentro do tanque de um pulverizador pode ocupar o espaço destinado ao líquido de pulverização, comprometendo a precisão no abastecimento completo do tanque, podendo resultar em alteração da concentração do produto fitossanitário no tanque.

O fato de os produtos não se misturarem apropriadamente, resultando na formação de flocos, sedimentos, separação de fases, suspensão em óleos, formação de grumos, cristas e creme, pode ser uma condição física o que tornam a calda com concentrações heterogêneas, podendo diminuir a eficiência dos produtos utilizados no controle da praga-alvo (Petter et al. 2013). A compatibilidade das caldas pode também estar relacionado às propriedades químicas dos ingredientes ativos e formulações que constitui os produtos utilizados (Silva et al., 2007).

O pH pode influenciar na eficiência dos produtos, sendo considerado um fator importante relacionado a compatibilidade, afetando a dissociação dos ingredientes ativos e estabilidade física das soluções (ABNT, 2014).

Houve uma variação significativa de pH dentro dos horários de avaliação para algumas caldas, entretanto para as caldas TL+LA e TL+CL+LA os valores mantiveram-se dentro da faixa esperada para atuação de inseticidas, o qual varia de 3,5 a 6,0 (Petroff, 2005). O motivo pelas incompatibilidades pode ter relação com essa variação de pH encontrada nas avaliações das caldas.

A combinação de produtos com diferentes ingredientes ativos pode ainda interagir independente da compatibilidade física entre eles, tendo assim, a possibilidade de interações de natureza química direta, causando uma mudança química na calda alterando sua toxicidade, resultando no aumento ou redução de eficiência no controle do alvo. Essas interações na presença de mais de um composto, ocorre no local do receptor celular ou na molécula alvo (Reffstrup et al., 2010).

Em estudo com a combinação de inseticida e acaricida, não foram observadas incompatibilidades físicas e variações de pH e condutividade elétrica, porém houve a

interação antagônica entre o imidaclopride e o espiroclorfenol (Della Vecchia et al., 2019). Houve a confirmação da hipótese de que a associação de glyphosate e triazinas, provoca efeito antagônico no controle do sorgo (Vidal et al., 2003).

A condutividade elétrica, assim como o pH, apresentou variações durante as avaliações das caldas. As variações podem ser alteradas pela composição dos componentes presentes na calda, podendo resultar na menor eficácia biológica dos produtos (Rheinheimer e Souza, 2000). As misturas utilizadas no presente trabalho, é assertivo dizer que influenciaram o pH e condutividade elétrica das caldas. Os fatores de pH e condutividade elétrica atuam no resultado da aplicação, podendo acelerar a degradação dos produtos envolvidos (Kissman, 1997). Sendo assim, pode haver uma propensão à reatividade, conforme medido para os valores de condutividade elétrica, requerendo critério quanto ao preparo e agitação dentro do tanque do pulverizador.

Em relação a tensão superficial das caldas, de maneira geral as misturas de fungicidas e adjuvantes ao inseticida TL, promoveram a redução da mesma. Essa redução significa maior espalhamento sobre as superfícies, o que pode ser considerado uma característica positiva, quando se busca maior cobertura sobre o alvo, colaborando assim com a qualidade da aplicação, conforme a correlação positiva encontrada na literatura (Decaro et al., 2014). Este efeito se deve à modificação da orientação das moléculas entre líquidos ou do líquido com a superfície vegetal (Iost e Raetano, 2010). Frequentemente a redução na tensão superficial de caldas é verificada com a com a adição das formulações de produtos fitossanitários, com valores que podem ser reduzidos em relação ao da água, como por exemplo de 44,85 mN.m⁻¹ para o fungicida Epoxiconazol+ piraclostrobina (opera) e 45,72 mN.m⁻¹ para o inseticida fipronil (Cunha et al, 2017). As formulações comerciais apresentam em sua composição, componentes responsáveis por essa redução (Palladini et al., 2005).

A tensão superficial das caldas em misturas foi reduzida com a adição dos fungicidas e adjuvantes, variando de aproximadamente 63,4 a 37,9 mN.m⁻¹. Em relação ao ângulo de contato da gota com a superfície da parafilme, a redução acompanhou resultados de tensão superficial sendo a calda composta por TL+LA com menores valores 64,8 a 53,4. A associação do inseticida e adjuvante LA proporcionou uma maior afinidade com a superfície parafilme, seguidos das misturas TL+CL+LA e TL+CL+OM estando constante durante os tempos de avaliação.

Diante dos dados retratados, conclui-se que a mistura TL+CL+LA e TL+CL+OM apresentaram maior redução de pH e aumento de condutividade elétrica, mantendo-se estável durante os momentos de avaliação e em uma faixa esperada para atuação de inseticidas. Foram encontradas incompatibilidades em todas as misturas utilizadas podendo ser explicada pela variação de pH. A tensão superficial das caldas e o espalhamento de gotas na superfície artificial parafilme, apresentaram menores valores para as misturas TL+CL+LA e TL+CL+OM que pode interferir na cobertura do alvo, sendo que com a redução de tensão superficial, conseqüentemente o ângulo de contato das gotas formadas será menor, propiciando assim um melhor espalhamento da gota.

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997). **NBR 13074**: Agrotóxicos – Preparação de água-padrão para ensaios. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2010). **NBR NM ISO 3310-1**: Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2014). **NBR 13875**: Agrotóxico - Avaliação de compatibilidade físico-química. Rio de Janeiro.

Barbosa, J. C.; Maldonado Júnior, W (2013). **AgroEstat** - Sistema para análises estatísticas de ensaios agronômicos. Versão 1.1.0.668. Jaboticabal: [s.n.].

Cunha J. P. A. R.; Alves G. S; Marques R.S (2017). Surface tension, hydrogen-ion potential and electrical conductivity in spray solutions of plant protection products and adjuvants. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48 n.2, p.1-10.

Decaro, S.T.; Ferreira, M.C.; Lasmar, O.; Campos, H.B.N (2014). Relationship among variables of sprays applied at reduced volumes in a coffee plantation. **Aspects of Applied Biology**, v. 122, n.1, p.415-422.

Della Vechia, J.F.; Andrade, D.J; Azevedo, R.G; Ferreira, M.C (2019). Effects of insecticide and acaricide mixtures on *Diaphorina citri* control. **REVISTA BRASILEIRA DE FRUTICULTURA**, v. 41, p. 1-7.

Gazziero, D. L. P (2015). Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 83-92.

Iost, C. A. R.; Raetano, C. G (2010). Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 4, p. 670-680.

Kissmann, K.G (1997). Adjuvantes para caldas de produtos agrotóxicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu. **Palestras e mesas redondas...** Viçosa: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, p. 61-77.

Lima, M.G.A.(1997) **Espécies de tripes (Thysanoptera: thripidae) associadas as plantas daninhas na entressafra do amendoim (Arachis hypogaea L.) no Campus de Jaboticabal**. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

Mattos, M. (2002). Avaliação de estratégias com agroquímicos no controle de *Bemisia argentifolii* Bellows & Perring (Hemiptera: Aleyrodidae) em tomate. Pestic.: **R. Ecotoxicol. Meio Amb.**, v. 12, n. 1, p. 131-144.

Palladini, L. A.; Raetano, C. G.; Velini, E. D (2005). Choice of tracers for the evaluation of spray deposits. **Scientia Agrícola**, v. 62, n. 5, p. 440-445.

Petroff, R (2005). Water quality and pesticide performance. Disponível em: <<http://www.montana.edu/>> Acesso em: 30 jun. 2019.

Petter, F. A.; Segate, D.; Almeida, F. A.; Alcântara Neto, F.; Pacheco, L. P (2013). Incompatibilidade física de misturas entre inseticidas e fungicidas. **Comunicata Scientiae**, v. 4, p. 129-138.

Petter, F. A.; Segate, D.; Pacheco, L. P.; Almeida, F. A.; Alcântara Neto F (2012). Incompatibilidade física de misturas entre herbicidas e inseticidas. **Planta Daninha**, v. 30, p. 449-457.

Reffstrup, T. K.; Larsen, J. C.; Meyer, O (2010). Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 56, p. 174-192.

Rheinheimer, D. S.; Souza, R. O (2010). Condutividade elétrica e acidificação de águas usadas na aplicação de herbicidas no Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 97-104.

Silva, J. F.; Ferreira, L.R.; Ferreira, F.A (2007). Herbicidas: absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. p. 118-154.

Vidal, R.A; Machry, M; Hernandez, G.C; Fleck, N.G (2003). Antagonismo na associação de Glyphosate e Triazinas. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 301-306

CAPÍTULO 3- Primórdios de perda de estabilidade de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes.

Primórdios de perda de estabilidade de calda inseticida em misturas com fungicidas e adjuvantes.

Resumo- Devido à grande incidência de pragas e doenças na cultura do amendoim faz-se necessário o uso de mistura em tanque. O objetivo deste trabalho foi avaliar os primórdios de estabilidade de caldas fitossanitárias obtidas com a mistura de fungicidas e adjuvantes associados a inseticida. A pesquisa foi conduzida em experimentos laboratoriais, com nove tratamentos sendo a mistura do Inseticida tiametoxam + lambda/cialotrina (TL) com os fungicidas fluxapiroxade + piraclostrobina (FP) e clorotalonil (CL) e adjuvantes lecitina e ácido propiônico (LA) e óleo mineral (OM). O Comportamento reológico, Viscosidade, Potencial Zeta, Distribuição de tamanho de partícula e Estabilidade física acelerada, os quais foram medidos para a caracterização de primórdios de estabilidade. Foi concluído que a combinação do inseticida tiametoxam + lambda/cialotrina nos tratamentos contendo os adjuvantes lecitina + ácido propiônico e óleo mineral e os tratamentos contendo o fungicida fluxapiroxade + piraclostrobina, apresentam propensão à perda da estabilidade durante o uso nas pulverizações.

Palavras – chave: tamanho de partículas, instabilidade de calda, mistura em tanque

Primers of loss of stability of insecticidal syrup in mixtures with fungicides and adjuvants.

Abstract- Due to the high incidence of pests and diseases in the peanut crop it is necessary to use tank mix. The objective of this work was to evaluate the early stability of phytosanitary mixtures obtained with the mixture of fungicides and adjuvants associated with insecticide. The research was conducted in laboratory experiments, with nine treatments being the mixture of thiamethoxam + lambda / cyhalothrin (TL) insecticide with the fungicides fluxapiroxade + pyraclostrobin (FP) and chlorothalonil (CL) and adjuvants lecithin and propionic acid (LA) and mineral oil (OM). The Rheological behavior, Viscosity, Zeta potential, Particle size distribution and Accelerated physical stability, which were measured for the characterization of stability primordia. It was concluded that the combination of the thiamethoxam + lambda / cyhalothrin insecticide in the treatments containing the lecithin + propionic acid and mineral oil adjuvants and the treatments containing the fungicide fluxapiroxade + pyraclostrobin, are prone to loss of stability during use in the sprays.

Key words: particle size, syrup instability, tank mix

1. Introdução

A técnica de mistura de produtos fitossanitários em tanque, é muito comum entre produtores, visando a redução de custos operacionais relativos à quantidade de aplicações a serem realizadas. Essa técnica acarreta na aplicação de mais de um produto formulado na mesma calda de pulverização para controlar simultaneamente pragas e doenças de diferentes naturezas, ter maior espectro de ação, menor quantidade de pulverizações na área, menor compactação do solo, maior eficiência de trabalho, menor tempo de exposição do aplicador aos produtos fitossanitários, menor número de máquinas para realização do mesmo serviço economia de água, controle fitossanitário em menor tempo e menor gasto com combustível (Guimarães, 2014; Della Vechia et al., 2018).

A cultura do amendoim, em que o estado de São Paulo contribui com aproximadamente 90% da produção nacional, há a ocorrência de pragas e doenças, assim programas de manejo da cultura são fundamentais para a manutenção da produtividade (AGRIANUAL, 2019). O tripses-do-prateamento (*Enneothrips flavens* Moulton, 1941 - Thysanoptera: Trypidae) se destaca nos programas de manejo de pragas da cultura, por sua ocorrência frequente e generalizada (Lima, 1997). A cultura também é infestada por doenças como a mancha preta (*Cercosporidium personatum*), mancha castanha (*Cercospora arachidicola*) e ferrugem do amendoim (*Puccinia arachidis* Speg), podendo reduzir em até 50% na produção de vagens. Desse modo, inseticidas e fungicidas fazem parte do manejo integrado de pragas e doenças na cultura, demandando mais de uma aplicação.

O conhecimento sobre misturas em tanque com produtos de diferentes classes e formulações são necessárias a fim de evitar possíveis danos à cultura, interferências com estabilidade físico-química e eficiência baixa dos produtos fitossanitários utilizados (Petter et al., 2013; Della Vechia et al., 2018).

As misturas de produtos fitossanitários podem alterar características químicas da calda com efeito na estabilidade da calda, com graus de compatibilidade que influenciam a eficiência dos tratamentos fitossanitários e ocasionar interações de forma aditiva, antagônica ou sinérgica que podem interferir no controle da praga alvo e causar efeitos tóxicos desconhecidos (Petter et al., 2013). Diante do exposto faz-se

necessário estudos para o conhecimento sobre a compatibilidade, propriedades físico-químicas de mistura de diferentes produtos em caldas fitossanitárias. Serão apresentados os resultados de Comportamento reológico, Viscosidade, Potencial Zeta, Distribuição de tamanho de partícula e Estabilidade física, os quais foram medidos para a caracterização da estabilidade físico-química das caldas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os primórdios de estabilidade de caldas fitossanitárias obtidas com a mistura de fungicidas e adjuvantes associados a inseticida.

2. Material e métodos

As análises de Determinação de comportamento reológico, de Potencial Zeta e de tamanho e distribuição de partículas foram realizadas no Laboratório Malvern Panalytical, localizado em São Paulo-SP. A análise de Estabilidade física foi realizada no Laboratório de pesquisa da Oxiteno em Mauá-SP. A Determinação de viscosidade foi determinada no Laboratório de Ecotoxicologia, localizado no Departamento de Fitossanidade da FCAV/UNESP, Campus de Jaboticabal-SP.

2.1. Tratamentos

Os tratamentos foram descritos e adotados a nomenclatura para a identificação dos produtos em cada tratamento, constituídos pelas misturas de tanque baseadas em misturas reais comumente utilizadas por produtores de amendoim no manejo da cultura, contendo produtos fitossanitários fungicidas e adjuvantes, associados ao inseticida, sendo: Inseticida Tiametoxam + lambda-cialotrina (TL); Fungicidas Fluxapiroxade + Piraclostrobina (FP) e Clorotalonil (CL); Adjuvantes Lecitina e ácido propiônico (LA) e Óleo mineral (OM). As caldas foram preparadas com volume de 150L ha⁻¹. Os experimentos foram conduzidos em misturas, com nove tratamentos (Tabela 1).

Tabela 1. Tratamentos, misturas dos produtos fitossanitários e doses utilizadas.

Tratamentos	Misturas	Dose (mL/ha ou mL/100L)
1	TL ¹	150
2	TL+FP ²	150+250
3	TL+CL ³	150+2500
4	TL+LA ⁴	150+500
5	TL+OM ⁵	150+500
6	TL+FP+LA	150+250+500
7	TL+FP+OM	150+250+500
8	TL+CL+LA	150+2500+500
9	TL+CL+OM	150+2500+500

¹Engeo Pleno – inseticida dos grupos neonicotinóide e piretróide; ² Orkestra® SC- fungicida dos grupos químicos estrobilurina e carboxamida; ³Bravonil® 500- fungicida grupo químico isoftalonitrila; ⁴Li 700- Adjuvante agrícola e ⁵NIMBUS- adjuvante do grupo químico hidrocarbonetos alifáticos.

2.2.Determinação reológica

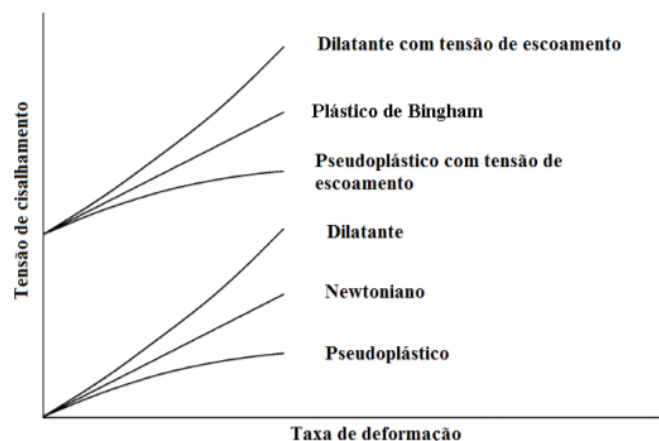
O comportamento reológico das caldas foi determinado através de um reômetro do tipo cilindros concêntricos Malvern Kinexus modelo lab+. Programou-se o equipamento para aplicar ao produto uma tensão ascendente de cisalhamento contínuo de 0.01 a 1000 Pa na temperatura de 25°C. O tempo de equilíbrio do sistema foi de 5 minutos antes do início dos testes. A medição foi realizada logo após o preparo das caldas. Após obtenção dos dados de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, aplicou-se o modelo matemático da lei de *Newton* com o objetivo de avaliação do intervalo de baixíssima taxa de cisalhamento segundo (Teixeira, 2013). O modelo da lei de *Newton* pode ser descrito através da equação a seguir: $\sigma = \eta \cdot \gamma$

Onde σ é a tensão de corte necessária para produzir o movimento, γ é a taxa de corte (ou gradiente de velocidade) e η , a constante de proporcionalidade entre a tensão e a taxa de deformação, que toma o nome de coeficiente de viscosidade (Teixeira, 2013).

A reologia representa o estudo do comportamento de deformação, escoamento ou fluxo de um material submetido a tensões sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. Essa tensão pode manifestar-se de várias formas em que uma delas é submetendo-o a cisalhamento (Silva, 2015).

Assim como para emulsões, a reologia fornece informações para estabilidade física (Tadros, 2004).

Os fluidos, geralmente são classificados pelo perfil das curvas de tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento (curvas de fluxo). Esses perfis são divididos em dois grupos: fluidos Newtonianos e não-Newtonianos (Figura 1), existe uma correlação entre a tensão e a taxa em que ocorre o cisalhamento da amostra, esta relação define o comportamento de fluxo conforme curvas de fluxo (Silva, 2015).



Fonte: repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15073/1/EstudoSedimentacaoSuspensoes.pdf

Figura 1- Representação de curva de fluxo

Nos fluidos Newtonianos, é verificado uma proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, enquanto que os fluidos não-Newtonianos são não apresentarem uma relação linear (Wood, 2001).

2.3. Determinação de viscosidade

Para determinar a viscosidade das caldas utilizou-se viscosímetro Brookfield modelo DV-I Prime, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 100 rpm. As leituras foram realizadas após o preparo das caldas. Foram realizadas quatro repetições para cada calda. A unidade de medida é milipascal segundo (mPa.s).

2.4. Potencial Zeta

Para a determinação do potencial zeta das caldas em questão, utilizou-se o analisador de potencial zeta, modelo Zetasizer NANO ZS90 através da técnica de microeletroforese Doppler a laser. Foram realizadas 3 repetições para cada calda. O valor do potencial zeta foi considerado a partir da avaliação durante os 3 minutos de avaliação da curva de distribuição de cada calda. Os dados foram analisados utilizando-se o Zetasizer Software.

2.5. Distribuição tamanho de partículas em suspensão

Para determinação da distribuição do tamanho de partículas dispersas da calda utilizou-se o analisador de partículas Malvern Mastersizer 3000 que opera pelo princípio de difração de raio laser e medições que variam de nanômetros a milímetros. Adicionou-se ao acessório Hydro SM recipiente para unidade de dispersão a úmido de pequenos volumes, 100 mL de água. Ajustou-se a haste de agitação para 2500 rpm e adicionou-se a amostra lentamente até a obtenção de obscuração de 10% no equipamento. Após a obtenção de valores neste intervalo de obscuração, aguardou-se um minuto para estabilização do sistema e leitura. Realizou-se a leitura e analisou-se a distribuição do tamanho das partículas dispersas na calda no intervalo de 50 minutos, sendo 1 leitura a cada 5 minutos, totalizando 10 leituras por calda. A distribuição do tamanho de partículas fornece dados de $dv_{0,9}$; $dv_{0,5}$ e $dv_{0,1}$. Em que $dv_{0,1}$, representa 10% de todas as partículas são menores do que o diâmetro dv_{10} ; $dv_{0,5}$, 50% de todas as partículas são menores do que o diâmetro dv_{50} e $dv_{0,9}$, 90% de todas as partículas são menores do que o diâmetro dv_{90} .

2.6. Estabilidade física acelerada

A estabilidade física das caldas foi medida através da verificação de separação de fases pelo equipamento LUMiSizer®. O equipamento LUMiSizer®, é uma centrífuga analítica com sistema foto-óptico acoplado que permite medir a intensidade da luz transmitida em função do tempo e posição por todo o comprimento da amostra,

um instrumento que emprega sedimentação centrífuga para acelerar fenômenos de instabilidade de soluções, dispersões e emulsões, como a sedimentação e a cremação/coalescência (Liu et al., 2016; Zhao et al., 2015). A análise fornece gráficos de integração com o percentual de transmissão de luz NIR em função do tempo e da posição da cubeta (Wei e Gao., 2016), e uma avaliação pelo Índice de Instabilidade, variando de 0 (muito estável) a 1 (muito instável).

2.7. Análise de dados

Os dados obtidos para viscosidade e potencial zeta foram submetidos à ANOVA e as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Para os dados de comportamento reológico e estabilidade física aplicou-se a regressão linear com reta de tendência para melhor ajuste dos dados. A análise de determinação do tamanho e distribuição de partículas foi comparada qualitativamente.

3. Resultados e Discussões

3.1. Determinação reológica

O comportamento reológico das caldas, apresentou valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e considerando inicialmente que as amostras são de características de fluidos newtonianos, em que o comportamento de fluxo de um líquido ideal, as análises de viscosidade foram realizadas com o ajuste linear dos dados, sendo a reta gerada partindo da origem, característica de fluido newtoniano, comportamento de análise mais simples e parecida com a água durante o escoamento. (Figura 2).

No comportamento newtoniano a viscosidade constante se dá devido aos deslocamentos macroscópicos serem muito lentos para baixas taxas de corte, havendo a possibilidade de ocorrerem rearranjos a nível microscópico que permitem assim o estabelecimento de novas condições de equilíbrio da calda, e consequente estabilidade dos fluidos (Teixeira, 2013). Havendo esses rearranjos, proporcionando

que a calda tenha uma maior estabilidade na interação com os produtos fitossanitários, o controle da praga alvo será mais eficaz.

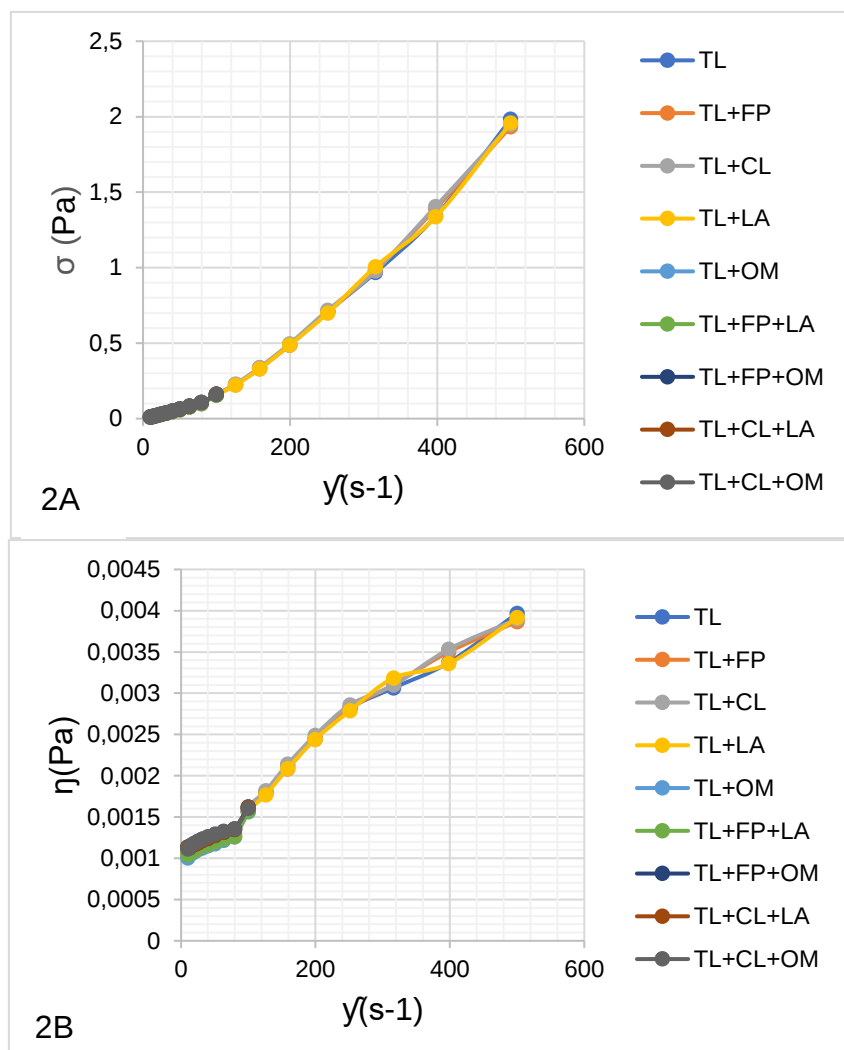


Figura 2- (2A) Comportamento reológico das caldas analisadas com tensão ascendente de cisalhamento contínuo e (2B) ajuste para comportamento linear.

Ao analisar os valores de R^2 na Tabela 2 obtidos pelo ajuste linear com início na origem é seguro dizer que o comportamento dos fluidos é newtoniano, pelo alto valor de coeficiente de variação em todas as caldas, sendo o ajuste linear ideal para o comportamento. Apesar do comportamento da viscosidade das amostras apresentar uma ascensão com o aumento da taxa de deformação, aspecto de fluido não-newtoniano, as caldas analisadas, independente da variedade de produtos utilizados o solvente irá prevalecer no comportamento reológico, no caso o solvente é a água com comportamento newtoniano. O comportamento também pode ser caracterizado pela dependência da viscosidade pelo tempo e esse efeito está relacionado às

diversas transformações presentes na estrutura material e de sua cinética no processo de restauração desta estrutura (Moreira, 2014).

Tabela 2- Coeficiente angular e de determinação do ajuste linear com início na origem para fluidos Newtonianos.

Tratamentos	Equação da reta	R ²
TL	$6^{-06}x-0,001$	0,9863
TL+FP	$6^{-06}x-0,001$	0,9808
TL+CL	$6^{-06}x-0,001$	0,9802
TL+LA	$6^{-06}x-0,001$	0,9798
TL+OM	$5^{-06}x-0,001$	0,8894
TL+FP+LA	$5^{-06}x-0,001$	0,8817
TL+FP+OM	$5^{-06}x-0,0011$	0,9047
TL+CL+LA	$5^{-06}x-0,0011$	0,9047
TL+CL+OM	$4^{-06}x-0,0011$	0,9238

3.2. Viscosidade

A viscosidade aumentou quando não há nenhum outro ativo associado ao TL e os que apresentam o fungicida CL em relação aos demais tratamentos (Figura 3). A adição dos adjuvantes LA e OM na calda TL diminuiram a viscosidade, das caldas apresentando diferença estatística, ainda que, a variação da viscosidade por meio da adição de adjuvantes não seja significativa (Cunha et al., 2010). Os tratamentos contendo o fungicida FP se assemelharam aos tratamentos associados aos adjuvantes LA e OM, com a viscosidade mais baixa, não apresentando diferenças significativas.

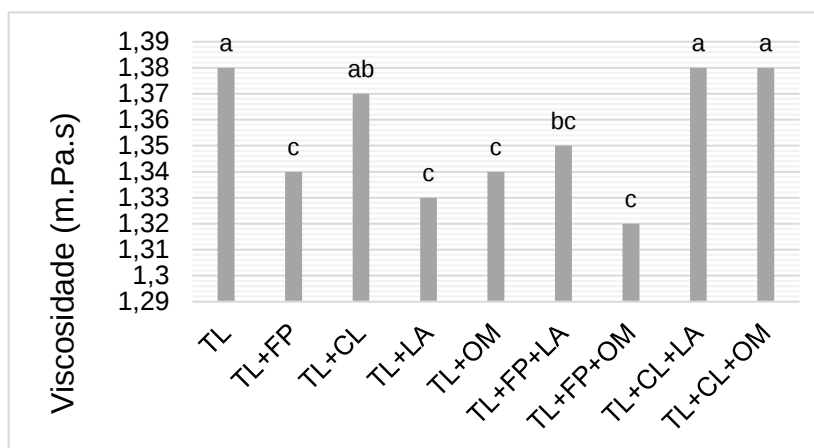


Figura 3- Valores de viscosidade média das caldas em misturas de tanque.

De acordo com a literatura, a viscosidade está diretamente relacionada com a estabilidade, podendo ser influenciada pela temperatura assim como o comportamento reológico das caldas (Prestes et al. 2009). Por este critério, as caldas

mais estáveis são TL; TL+CL; TL+CL+LA e TL+CL+OM, apresentando melhores valores de viscosidade em relação aos demais tratamentos, pois, quanto maior for a viscosidade menor será a sedimentação.

3.3. Potencial Zeta

Os valores médios de potencial zeta das caldas analisadas estão apresentados na Figura 4.

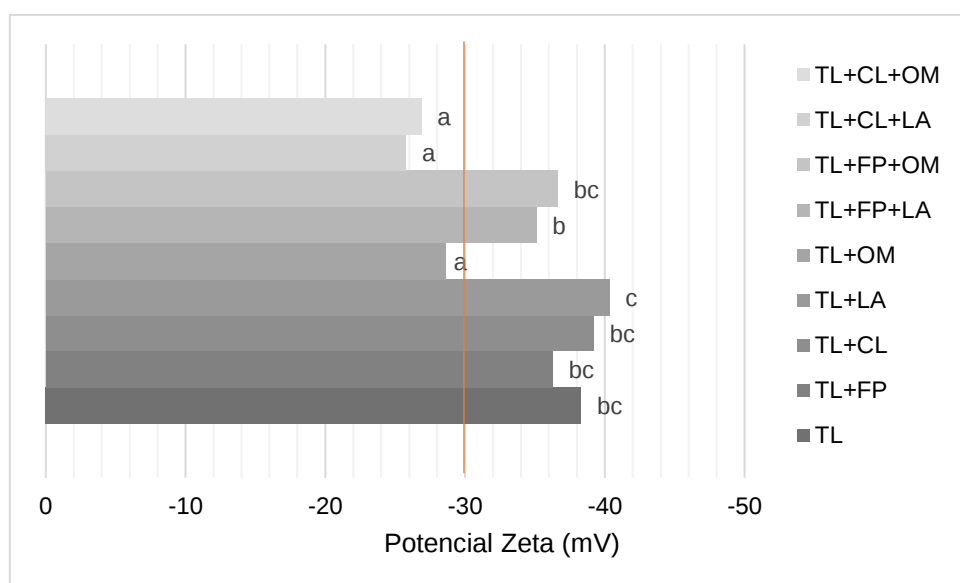


Figura 4- Potencial zeta medido em mV para caldas analisadas.

Observou-se que de maneira geral todos os tratamentos apresentaram altos valores de potencial zeta, houve diferença estatística apenas para os tratamentos TL+OM, TL+CL+LA e TL+CL+OM, sendo que, em módulo, as caldas possuíram os menores valores de potencial zeta, apresentando diferença significativa das demais caldas ($p > 0,05$).

O maior valor absoluto do potencial zeta de partículas em suspensão, indicam uma maior estabilidade de partículas, pois há maior tendência das partículas carregadas de se repelirem umas das outras e essa força supera a tendência natural de agregação e floculação. A linha divisória entre suspensões estáveis e instáveis é de ± 30 , sendo que, suspensões normalmente são consideradas estáveis quando apresentam valor absoluto maior que 30 mV (MALVERN, 2010). Portanto, os resultados indicam que os tratamentos mais estáveis são TL, TL+CL e TL+LA apresentando potencial zeta, em

módulo, de 38,3 a 40,33, seguidos dos tratamentos TL+FP, TL+FP+LA e TL+FP+OM, indicando que a adição dos adjuvantes no tratamento contendo o fungicida FP não alterou de forma significativa a estabilidade da calda. Já para a adição dos adjuvantes para o tratamento contendo o fungicida CL diminuiu o valor de potencial zeta, significando uma calda menos estável que de 39,2 mV alterou para 25,77 e 26,87 mV respectivamente. Os adjuvantes LA e OM possivelmente quebraram os dispersantes presentes na formulação de CL, contribuindo para que esses dispersantes decantassem e conseqüentemente diminuísse seu potencial zeta. Os dispersantes podem ser estéricos e/ou eletrostáticos, os estéricos apresentam elevado peso molecular estabilizando o sistema por impedimento estérico, sua eficácia se associa a as afinidades molécula - líquido e molécula – partícula (Castro, 2000). Quando eletrostáticos as moléculas ou íons conseguem adsorver às partículas e elevando o potencial elétrico de superfície aumentando sua camada difusa, quanto maior a camada, maior a interação tendo como consequência maior a repulsão (Castro 2000).

O potencial zeta é tão dependente da composição da fase dispersa das caldas quanto da natureza da superfície da partícula (Instruments 2016). As caldas analisadas, por consistir em líquidos complexos em que há água em sua maioria como solvente e uma mistura de substâncias de diferentes naturezas químicas, e que em sua maior parte seja composta por ingredientes inertes, quando determinado o potencial zeta em que permite que a calda sedimente naturalmente, são medidas as partículas finas presente no sobrenadante, não dependendo do tamanho dos partícula.

As caldas que apresentaram maior potencial zeta, ou seja, as mais estáveis TL, TL+CL e TL+LA contém em suas formulações a maior parte de inertes que possam ser estabilizantes no sistema, porém, as caldas que indicam ser menos estáveis TL+CL+LA e TL+CL+OM que contém a associação do fungicida CL com os adjuvantes LA e OM, possam ter ocorrido uma reação desconhecida com os ativos em que alterou a natureza das partículas medidas e o estado existente da superfície das partículas precisam ser preservados durante o processo de diluição. Para as caldas em que houve a associação do fungicida FP com os adjuvantes LA e OM um fenômeno contrário ocorreu, em que se manteve ou aumentou o perfil de sistema

estável. Poucas são as informações disponíveis na literatura sobre o comportamento do potencial zeta e suas tendências, em trabalho com desenvolvimento de nanocápsulas de poli-e-caprolactona contendo o herbicida atrazina, o potencial zeta de nanocápsulas depende principalmente da natureza química do polímero e do estabilizador (Souza et al. 2012).

3.4. Distribuição de tamanho de partículas em suspensão

Observando-se o perfil de distribuição do tamanho de partículas dispersas a uma agitação de 2500 rpm constante, são apresentados o comparativo dos picos de diâmetro de partículas em função do tempo de todas as caldas analisadas (Figura 5).

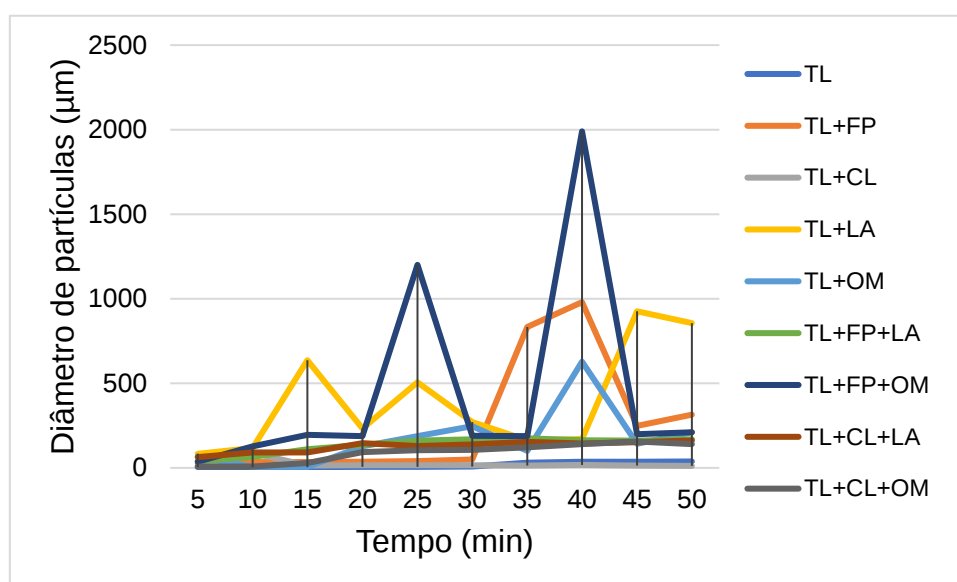


Figura 5- Distribuição de partículas de dv 0,9 para as mituras utilizadas em função do tempo.

Nos tratamentos TL, tratamento TL+CL, tratamento TL+FP+LA e tratamento TL+CL+OM, verificou-se uma distribuição monomodal em relação ao dv0,9, apresentando partículas de menor diâmetro e mais homogêneas. Já no tratamento TL+FP, o modelo de distribuição de tamanho de partículas é bimodal, apresentando um aumento no diâmetro inicial das partículas de dv0,9. Para os tratamentos TL+LA, tratamento TL+OM, tratamento TL+FP+OM e tratamento TL+CL+LA o modelo de distribuição é trimodal, apresentando aumento no diâmetro inicial das partículas de dv0,9 em que há mais de um pico distinto, sendo um grupo com gotas menores, um com gotas intermediárias e um grupo com gotas maiores (Silva, 2015). É possível observar que os tratamentos TL, TL+CL, TL+FP+LA, TL+CL+LA e TL+CL+OM

possuem menor diâmetro de partículas e menor variação de distribuição de $dv_{0,9}$ no tempo de avaliação. A distribuição ocorrendo de forma variável geralmente é resultado de múltiplos mecanismos de quebra.

Através dos gráficos é possível observar a distribuição do tamanho de partículas em relação ao $dv_{0,9}$, $dv_{0,5}$ e Span (Figura 6).

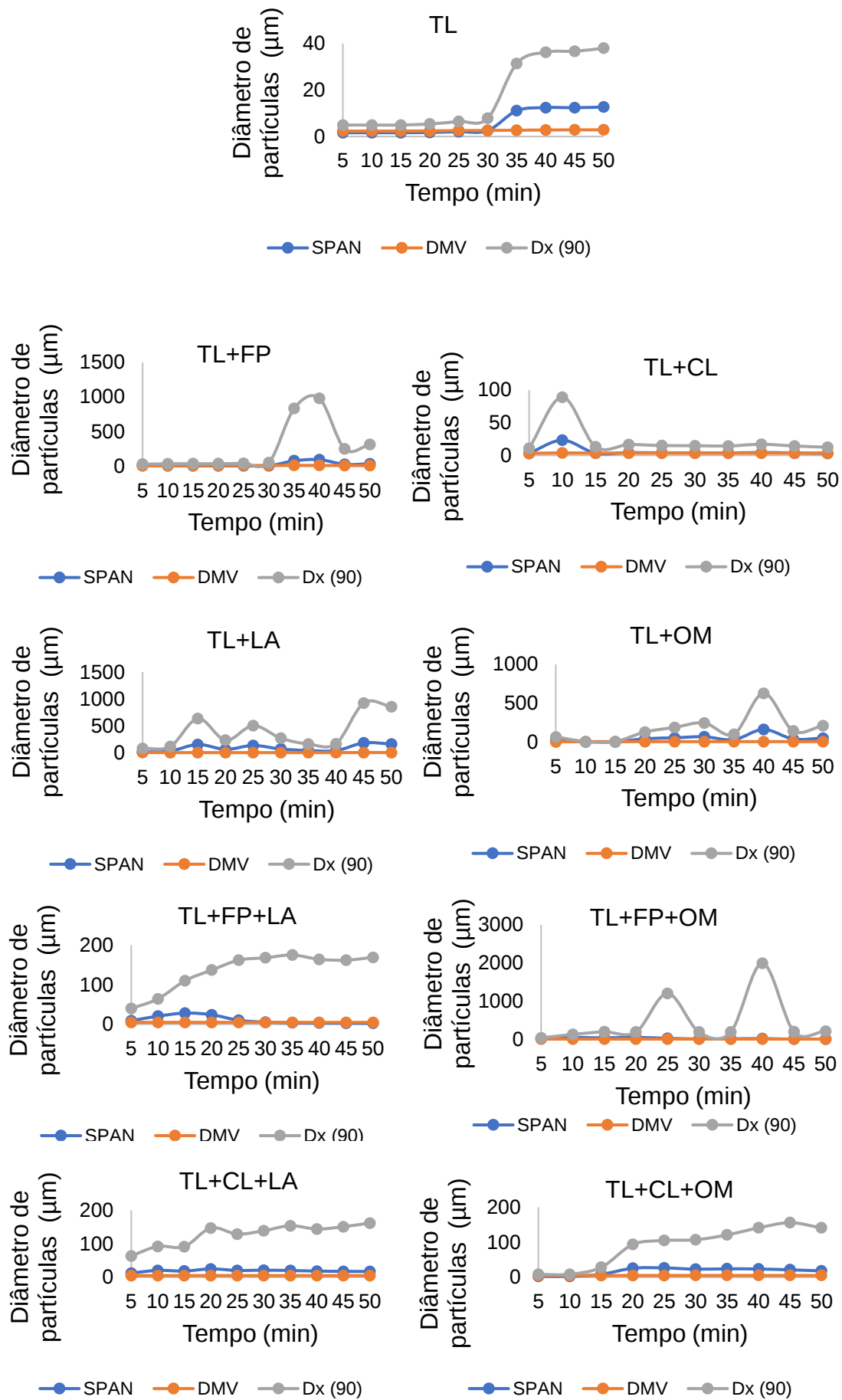


Figura 6- Gráficos de distribuição de partículas em relação ao $dv_{0,9}$, $dv_{0,5}$ e Span. TL; TL+FP; TL+CL; TL+LA; TL+OM; TL+FP+LA; TL+FP+OM; TL+CL+LA; TL+CL+OM.

Neste caso, a adição adjuvante LA na calda contendo o fungicida FP mostrou-se efetivo diminuindo a distribuição de $dv_{0,9}$ tornando a calda mais homogênea, enquanto a adição do adjuvante OM aumentou a distribuição sendo heterogênea apresentando picos aos 20, 35 e 45 minutos de avaliação, é possível observar uma grande diferença.

Para a calda com o fungicida CL associado, a adição de ambos adjuvantes propiciou uma distribuição mais homogênea. A distribuição de $dv_{0,9}$ indica que 90% das partículas dispersas nas caldas, são compostas por partículas maiores. Os tratamentos TL+FP, TL+LA, TL+OM e TL+FP+OM possuem $dv_{0,9}$ maior que os demais tratamentos, possivelmente por estar ocorrendo algum indicio de desestabilização da calda como o fenômeno de coalescência, estando partículas aderindo umas às outras, a difusão das moléculas de óleo das partículas menores para as maiores, resultando em aumento no tamanho de partículas e a floculação que ocorre quando não há repulsão suficiente entre as partículas podendo ter maior ou menor intensidade dependendo da magnitude da energia atrativa (Muniz, 2008). Os fenômenos descritos podem apresentar interações com efeitos aditivos, antagônicos ou sinérgicos nos ativos utilizados na mistura. Em estudo de efeito de misturas inseticidas e acaricidas no controle de *Diaphorina citri* Della Vechia et al.(2019) encontrou efeito antagônico entre imidaclopride e espirodiclofeno.

Desta forma na distribuição de $dv_{0,9}$ em todos os tratamentos, o aumento de partículas maiores não influenciou a distribuição do diâmetro médio acumulado $dv_{0,5}$. Com esse comportamento é possível observar que o resultado de Span que é uma medida de uniformidade de distribuição das partículas, seguindo o aumento de $dv_{0,9}$.

3.5. Estabilidade física acelerada

Foi realizado um estudo preditivo da estabilidade física acelerada das caldas preparadas através do equipamento LUMiSizer® caracterizando a resistência à centrifugação, de uma força igual a 500 rpm.

Os gráficos de transmissão na Figura 7 indicam o progresso de separação que ocorre nas caldas durante a centrifugação do teste de estabilidade, podendo concluir a ocorrência de instabilidade física das caldas (Bertan, 2018).

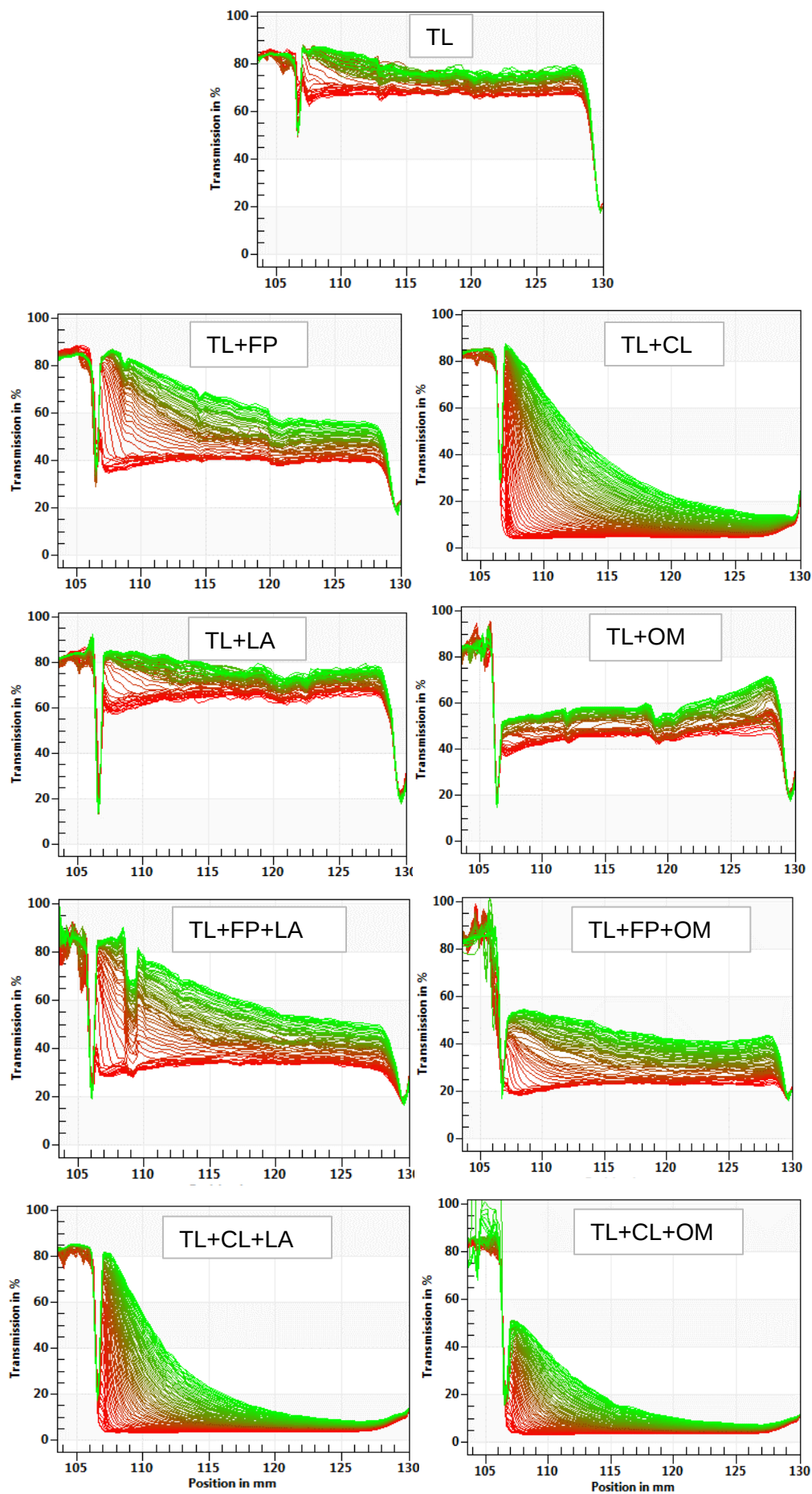


Figura 7- Perfil de transmissão obtido durante ensaio de foto-centrifugação analítica. TL; TL+FP; TL+CL; TL+LA; TL+OM; TL+FP+LA; TL+FP+OM; TL+CL; TL+CL+LA; TL+CL+OM.

O TL apresentou uma baixa turbidez de acordo com o perfil de transmissão, sendo utilizado como comparação de outros tratamentos. As curvas vermelhas representam o início do teste com alta transmitância desde o menisco, até o fundo da cubeta. As curvas verdes apresentaram o fim do teste, sendo possível observar um sobrenadante transparente; A baixa transmitância na base da cubeta indicou a formação de sedimento.

A adição de fungicidas FP e CL, aumentaram a turbidez inicial no perfil de transmissão, indicando um incremento na quantidade de material disperso e foi observado separação por sedimentação nas caldas

Para a adição dos adjuvantes LA e OM, o primeiro praticamente não alterou a turbidez do sistema, mas o rápido aumento da transmitância observado indicou que a calda possuía partículas grandes que favoreceu uma rápida sedimentação. Esse resultado confirma o que foi relatado por (Bertan, 2018) sobre a celulose cristalina que sedimentou rapidamente por possuir partículas grandes aumentando assim a transmitância do perfil. O segundo promoveu um aumento na turbidez e foi identificado a formação de cremação com o aumento da transmitância no fundo da cubeta.

Em relação a adição do fungicida FP, associados aos adjuvantes LA e OM, ocorre o aumento de turbidez apenas para a adição de OM, e o rápido aumento na transmitância indicando a presença de partículas grandes.

No gráfico de perfil de transmissão com a adição do fungicida CL associados aos adjuvantes LA e OM, diferente dos demais, nos tempos iniciais as caldas apresentaram menor transmitância e turbidez mais próximas.

Desta forma é possível utilizar o índice de estabilidade para a análise de estabilidade das caldas. Segundo (Liu et al. 2016) durante o tempo de teste, quanto maior a alteração de transmitância observada, mais instáveis são os sistemas; portanto os tratamentos contendo o fungicida CL se apresentam mais estável por não apresentar mudança de transmitância durante o teste. Quando observada, a instabilidade pode ser remetida à falta de homogeneidade de tamanho de partículas presentes na calda comprovada pela técnica de difração a laser para mensuração da distribuição do tamanho das partículas quando observados primórdios de fenômenos que indicam a desestabilização das caldas analisadas.

De acordo com o índice, é possível observar uma melhora na estabilidade com a adição dos adjuvantes, sendo o último mais efetivo (Tabela 3). Segundo (Silva, 2015) um alto valor de índice de instabilidade indica que a amostra apresenta maior separação quando submetida às condições extremas.

Tabela 3- Resultado do índice de estabilidade obtido através do teste de foto-centrifugação analítica no equipamento LUMiSizer®.

Tratamento	IE (Índice de estabilidade)
TL+CL	0,37
TL+CL+LA	0,26
TL+CL+OM	0,18

As curvas de cinética de clarificação para todos tratamentos serão apresentadas com o coeficiente angular e coeficiente de determinação da equação da reta de regressão linear aplicado (Tabela 4). O tratamento TL é apresentado com alta integral de transmissão e coeficiente de determinação de $R^2 = 0,8656$, as inclinações para os tratamentos TL+FP com $R^2 = 0,9639$ e TL+CL com $R^2 = 0,9981$, indicando que não houve grande diferença quanto à velocidade de clarificação dos sistemas, diferenciando-se apenas do tratamento controle.

Tabela 4- Equação da Integral do total de NIR recebido de cada espectro colocado em função do tempo.

Tratamentos	Equação da reta	R^2
TL	$0,0062x + 68,428$	0,8656
TL+FP	$0,015x + 40,643$	0,9639
TL+CL	$0,0174x + 4,964$	0,9981
TL+LA	$0,0074x + 65,528$	0,9091
TL+OM	$0,0079x + 45,804$	0,9755
TL+FP+LA	$0,0167x + 34,131$	0,9675
TL+FP+OM	$0,0135x + 22,588$	0,9882
TL+CL+LA	$0,0122x + 3,6088$	0,999
TL+CL+OM	$0,0083x + 3,3588$	0,9982

O perfil da curva de cinética de clarificação para o tratamento TL+LA em que $R^2 = 0,9091$ houve uma maior diferença em relação ao tratamento TL+OM em que $R^2 = 0,9795$, comparados ao TL. Os tratamentos TL+FP e TL+FP+LA estiveram próximos com $R^2 = 0,9639$ e $0,9675$ respectivamente, sendo possível observar diferença no tratamento TL+FP+OM em que $R^2 = 0,9882$.

Em relação ao perfil de separação, os tratamentos contendo o fungicida CL apresentaram coeficiente de variação bem próximos a $R^2 = 1$, sendo considerados os mais estáveis.

A estabilidade entre os produtos utilizados em combinação pode causar uma incompatibilidade e a redução na eficiência de controle da praga alvo, ocasionado pela condição dos líquidos a serem pulverizados, líquidos complexos em que sua maioria é composta pela água como solvente e a mistura de substâncias compostas por moléculas dos ingredientes ativo e os inertes das formulações. A instabilidade pode ocorrer devido às características das partículas, propriedades químicas dos ingredientes ativos e formulações e/ou devido às impurezas presentes na água, assim como pode ocorrer para a incompatibilidade (Thompson et al. 2012; Della Vechia et al., 2018).

Outro ponto de vista é que, mesmo quando essas combinações são fisicamente estáveis existe a possibilidade de interações de forma aditiva, antagônica ou sinérgica que podem prejudicar o controle da praga alvo e causar efeitos tóxicos desconhecidos. O efeito aditivo ocorre quando a toxicidade da combinação de dois ou mais produtos é igual aos efeitos dos produtos aplicados isoladamente. Efeito sinérgico quando a toxicidade da mistura de dois ou mais produtos é maior que os efeitos dos produtos aplicados isoladamente. Efeito antagônico quando a toxicidade da combinação de dois ou mais produtos é menor que cada produto aplicado isoladamente (Calabrese, 1991; Petter et al., 2013). O aspecto estabilidade pode se comportar de modo distinto em testes de laboratório e na prática em campo, devido a situações como a variação de temperatura, procedimento de preparo das caldas em tanque, resíduos nos tanques e agitação, de maneira geral o as condições em que a calda a ser pulverizada pode estar implicando por exemplo na dissociação correta dos produtos, resultando na aplicação de uma calda com concentração heterogênea.

As altas rotações aplicadas nos testes realizados, revelaram os primórdios de instabilidade observados nas caldas TL+LA, TL+OM, TL+FP+LA e TL+FP+OM.

Incompatibilidades verificadas em misturas de inseticidas e fungicidas, têm como uma das alternativa o uso de redutores de pH, que podem potencializar as misturas de diferentes classes de produtos fitossanitários, seja pela redução de incompatibilidade ou pela estabilidade química das moléculas na calda (Petter et al. 2013).

Neste aspecto, as caldas estudadas no trabalho podem alterar a eficiência de controle na praga alvo quando testadas a campo devido a condições de estabilidade

física encontradas. Estudos futuros serão necessários para determinar a interação química que existe nas combinações feitas de misturas reais e na eficiência de controle da praga alvo.

4. Conclusão

Portanto, conclui-se que a combinação do inseticida tiametoxam + lambda-cialotrina nos tratamentos dos grupos contendo os adjuvantes lecitina + ácido propiônico e óleo mineral e o fungicida Fluxapiraxade + Piraclostrobina, apresentam propensão à perda da estabilidade físico-química durante o uso nas pulverizações.

5. REFERÊNCIAS

AGRIANUAL (2019). **Anuário da Agricultura Brasileira**. Anuário da agricultura brasileira. IEG/FNP, São Paulo.

Bertan, D.W. (2018). **Produção e caracterização de celulose cristalina e amorfa e de partículas de quitosana para aplicação como estabilizantes de emulsões óleo-em-água**. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Ciências em Engenharia de Alimentos., Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Calabrese, E.J. (1991). Multiple Chemical Interactions. **Lewis Publishers**, Chelsea, USA. 13 p.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D (2000). Estudo da estabilidade de dispersões de SnO₂ utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes. *Cerâmica*, v. 300, n. 46, p.214-219.

Cunha, J.P.A.R.; G.S. Alves; E.F. Reis. (2010). Efeito Da Temperatura Nas Características Físico-Químicas de Soluções Aquosas Com Adjuvantes de Uso Agrícola. **Planta Daninha** 28 (3): 665–72.

Della Vechia, J.F.; Andrade, D.J; Azevedo, R.G; Ferreira, M.C.(2019). Effects of insecticide and acaricide mixtures on *Diaphorina citri* control. **REVISTA BRASILEIRA DE FRUTICULTURA**, v. 41, p. 1-7.

Della Vechia, J.F.; Ferreira, M.C.; Andrade, D.J. (2018). Interaction of spiroticlofen with insecticides for the control of in citrus. **PEST MANAGEMENT SCIENCE**, v. 74, p. 1-6.

Guimarães, G. L. (2014). Principais fatores comerciais condicionantes da disponibilidade de produtos isolados e em misturas. In: **Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**, 29. Gramado. Palestra... Gramado: 2014. CD ROM

Lima, M.G.A. (1997). **Espécies de tripses (Thysanoptera: thripidae) associadas as plantas daninhas na entressafra do amendoim (Arachis hypogaea L.) no Campus de Jaboticabal**. 1997. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

Liu, F.; Wang, D.; Sun, C.; Gao, Y. (2016). Influence of Polysaccharides on the Physicochemical Properties of Lactoferrin-Polyphenol Conjugates Coated β -Carotene Emulsions. **Food Hydrocolloids** 52: 661–69.

MALVERN Instruments LTD (2010). **Zetasizer Nano User Manual**: MAN0317-5.0.

Moreira, B.A. (2014). **Estudo da sedimentação em suspensões de fluidos com características reológicas pseudoplásticas**. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Muniz, C.A.S.(2008). **Novas Formuações de Fluidos de Corte: Otimização, Propriedades e Recuperação Do Óleo Usado**. p. 175. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Petter, F. A.; Segate, D.; Almeida, F. A.; Alcântara Neto, F.; Pacheco, L. P (2013). Incompatibilidade física de misturas entre inseticidas e fungicidas. **Comunicata Scientiae**, v. 4, p. 129-138.

Silva, T.M. (2015). **O estudo do efeito da homogeneização de alto cisalhamento na estabilidade física de emulsões**.115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processos Industriais., Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo.

Souza, P.M.S.; Lobo F.A.; Rosa A.H.R.; Fraceto, L.F. (2012). Desenvolvimento de Nanocápsulas de Poli- ϵ -Caprolactona Contendo o Herbicida Atrazina. **Química Nova** 35 (1): 132–37.

Tadros, T.; Izquierdo, P.; Esquena, J.; Solans, C. (2004). Formation and stability of nano-emulsions. **Advances in colloid and interface science**, n. 108-109, p.303-318.

Teixeira, M.A.R.(2013). **Estudo reológico de caldas hidráulicas para utilização na reabilitação do edificado**.2013. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil – Perfil de Construção, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

Thompson, K.L.; Gakoumatos, E.C.; Ata, S.; Webber, G.B.; Armes, S.P.; Wanless, E.J. (2012). Direct Observation of Giant Pickering Emulsion and Colloidosome Droplet Interaction and Stability. **Langmuir** **28** (48): 16501–11.

Wei, Z.; Gao, Y. (2016). Physicochemical Properties of β -Carotene Bilayer Emulsions Coated by Milk Proteins and Chitosan-EGCG Conjugates. **Food Hydrocolloids** **52**: 590–99.

Wood, J. H. (2001). Reologia farmacêutica. In: LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H. A.; KANIG, J.L.. **Teoria e prática na indústria farmacêutica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. v. II. cap.6, p.211-253.

Zhao, J.; Wei, T.; Wei, Z.; Yuan, F.; Gao, Y. (2015). Influence of Soybean Soluble Polysaccharides and Beet Pectin on the Physicochemical Properties of Lactoferrin-Coated Orange Oil Emulsion. **Food Hydrocolloids** **44**: 443–52.

CAPÍTULO 4- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudos futuros serão necessários para determinar a interação química que existe nas combinações feitas de misturas reais e na eficiência de controle da praga alvo.

Evitar misturas entre produtos que sejam problema, apresentam incompatibilidade e interações não conhecidas e melhorar as formulações dos produtos fitossanitários utilizadas para misturas em tanque.