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

EFEITO DE ÓLEOS MINERAIS E VEGETAIS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CALDAS DE PULVERIZAÇÃO E SUAS INTERAÇÕES COM SUPERFÍCIES FOLIARES

CRISTINA GONÇALVES DE MENDONÇA

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

BOTUCATU – SP Dezembro – 2003

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

EFEITO DE ÓLEOS MINERAIS E VEGETAIS NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS CALDAS DE PULVERIZAÇÃO E SUAS INTERAÇÕES COM SUPERFÍCIES FOLIARES

CRISTINA GONÇALVES DE MENDONÇA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Gilberto Raetano

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

BOTUCATU – SP Dezembro – 2003 Ofereço a Deus por me presentear com a vida e a Seu Filho, Jesus, por proteger-me em todos os momentos de minha vida.

Dedico

Aos meus pais:

Jair e Maria Helena

Pela vida e pelos ensinamentos concretos sobre humildade, honestidade e trabalho.

Às minhas irmãs:

Cristiane e Juliana

Pelo amor, amizade e sentido de vida.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Carlos Gilberto Raetano pela valiosa orientação, amizade, compreensão, serenidade nos momentos difíceis e confiança depositada em mim durante todo o tempo da realização desta tese.
- À minha irmã Cristiane Gonçalves de Mendonça pelo amor, amizade, a imensa ajuda e incentivo para a execução desta tese e pelas valiosas sugestões em todos os momentos de minha vida. A união faz a força.
- Às amigas Helen Alves Calaça, Alnuiza de Jesus e Maria Angélica Rossetto pela grande ajuda durante a execução desta tese.
- Aos amigos Ana Paula Porfírio, André M. Costa, Cristina Veiga, Márcia Castro, Elza Alves, Cléber Maciel, Fábio Venegas, Reginaldo Teodoro de Souza e Fernando Bauer, pelo apoio nos momentos difíceis que eu passei.
- Ao Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini pela amizade e colaboração na execução de algumas etapas desta tese.
- Aos funcionários e professores do Departamento de Produção
 Vegetal Setor da Defesa Fitossanitária em especial à Prof^a Dr^a. Silvia Renata Siciliano
 Wilcken e aos funcionários Domingos Paulossi e Fátima.
- Ao Prof. Dr. Elliot Watanabe Kitajima responsável pelo NAP/MEPA da Esalq/USP, que tornou possível a execução de parte desta tese.
- Aos colegas do departamento: Nádia, Paulo, Ângelo e Carlos Alberto.
- Aos funcionários da Biblioteca "Paulo de Carvalho Mattos" pela colaboração durante o curso de pós-graduação.
- Às funcionárias da Seção de Pós-graduação pela dedicação durante o curso de pós-graduação.
- À Fapesp pela concessão da bolsa de doutorado através do projeto: 00/10097-1.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desta tese, e não foram poucos.

Sumário

	Página
1 Resumo	1
2 Summary	3
3 Introdução	5
4 Revisão bibliográfica	7
4.1 Adjuvantes	7
4.1.1 Características físico-químicas dos adjuvantes	8
4.1.2 Atuação dos adjuvantes na superfície foliar	10
4.1.2.1 Absorção e retenção foliar	11
4.1.3 Utilização de óleos como adjuvantes	14
5 Material e Métodos	18
5.1 Características físico-químicas de emulsões com óleos minerais e óleos vegetais	18
5.1.1 Avaliação da tensão superficial estática	18
5.1.2 Avaliação da estabilidade da emulsão	20
5.2 Efeito da adição de óleo mineral e óleo vegetal às caldas herbicidas aplicadas em	
superfícies foliares	23
5.2.1 Análise ultra-estrutural de superfícies foliares	23
5.2.2 Avaliação da área de molhamento	26
5.2.3 Depósitos de caldas de pulverização em diferentes superfícies alvo	27
6. Resultados e discussão	32
6.1 Características físico-químicas de emulsões com óleos minerais e óleos vegetais	32
6.1.1 Avaliação da tensão superficial estática	32
6.1.2 Avaliação da estabilidade da emulsão	44
6.2 Efeito da adição de óleo mineral e óleo vegetal às caldas herbicidas aplicadas em	
superfícies foliares	55
6.2.1 Análise ultra-estrutural de superfícies foliares	55
6.2.2 Avaliação da área de molhamento	74
6.2.3 Depósitos de caldas de pulverização em diferentes superfícies alvo	85

6.2.3.1 Depósitos de caldas de pulverização em alvo artificial (lâmina de vidro)	85
6.2.3.2 Depósitos de caldas de pulverização em diferentes superfícies foliares.	87
7 Conclusões	94
8 Referências Bibliográficas	95

1. Resumo

O trabalho teve como objetivo avaliar as características físicosquímicas: tensão superficial estática e estabilidade de soluções aquosas com óleos minerais e óleos vegetais utilizados como adjuvantes, bem como a área de molhamento, os depósitos e a análise ultra-estrutural de superfícies foliares após a adição desses adjuvantes às caldas herbicidas aplicadas em diferentes espécies vegetais. A tensão superficial estática das soluções com os óleos minerais e os óleos vegetais foi estimada medindo-se a massa de gotas formadas na extremidade de uma bureta. A estabilidade da emulsão e o volume de espuma foram avaliados agitando-se as soluções aquosas com os óleos, nas concentrações de 0,25% e 1%, em agitador mecânico. Após a pulverização somente com o herbicida Classic ou associado ao óleo mineral Assist em superfícies foliares de Glycine max, Commelina benghalensis, Euphorbia heterophylla e Ipomoea grandifolia, foi realizada a análise ultra-estrutural através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A área de molhamento foi obtida pela análise de imagens fotográficas da deposição de uma gota de 0,5 µL de soluções aquosas contendo somente herbicidas (Ally, Basagran 600, Classic, Doble, Select 240 CE, Gesaprim 500, Gesaprim GrDA e Primóleo) ou associados ao óleo Assist ou ao Natur'l Óleo, sobre as superfícies foliares de soja, milho, arroz e plantas daninhas em estereomicroscópio. O depósito das caldas de pulverização contendo somente herbicidas (Ally, Basagran 600, Classic, Doble e Select 240 CE) ou associados ao Assist e ao Natur'l Óleo sobre diversas espécies vegetais foi determinado utilizando-se um traçante quantificado por espectrofotometria. Destacaram-se como eficazes na redução da tensão superficial os seguintes óleos minerais: Iharol, Assist, Mineral Oil e Dytrol; e os óleos vegetais: Veget Oil, Natur'l Óleo, Agrex'oil Vegetal e Crop Oil. Emulsões com óleos minerais produzem maior volume de espuma àquelas com óleos vegetais após agitação, nas concentrações de 0,25 e 1%. O óleo mineral Iharol apresentou maior volume de espuma, após agitação. O óleo mineral Sunspray E formou três camadas de emulsões muito instáveis após agitação e não foi eficaz na redução da tensão superficial de soluções aquosas. Soluções com o óleo mineral Assist foram as mais estáveis. Os óleos minerais Assist e Attach a 0,25 % não formaram uma segunda camada de emulsão. A pulverização de soluções aquosas com o herbicida Classic associado ao óleo Assist promoveu alterações na estrutura das ceras epicuticulares de folhas de soja, trapoeraba, amendoim bravo e corda de viola. Os maiores valores da área de molhamento proporcionados por gotas de 0,5 µL em diferentes superfícies foliares foram obtidos nas associações de herbicidas com o óleo mineral Assist. No estudo dos depósitos de soluções aquosas com herbicidas, associados ou não ao óleo mineral e ao óleo vegetal, verificaram-se grandes variações entre os valores de depósito nas diferentes superfícies foliares. A indicação de uso desses adjuvantes deve ser específica para cada espécie vegetal e produto fitossanitário e adjuvante.

Palavras chave: adjuvante, herbicida, molhamento, depósito.

EFFECTS OF MINERAL OILS AND VEGETABLE OILS IN THE PROPERTIES PHYSICAL-CHEMICAL OF SPRAY SOLUTION AND THEIR INTERACTIONS WITH LEAF SURFACES. Botucatu, 2003. 96f. Tese (Doutorado em Agronomia/ Proteção de Plantas) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: CRISTINA GONÇALVES DE MENDONÇA

Adviser: CARLOS GILBERTO RAETANO

2. Summary

The aim of this research was to evaluate the physical-chemical characteristics: static surface tension and water spray solution stability as well as the wettability, deposits and ultra-structural analysis of leaf surfaces after the addiction of mineral and vegetable oils at herbicides on different plants. The surface tension of solutions with mineral and vegetable oils was estimated by the mass of drops formed in the extremity of a burette. The stability of the emulsion and the foam volume were evaluated after shaking the water spray solutions with the oils in concentrations of 0.25% and 1% in a mechanical agitator. The Scanning Electronic Microscope (SEM) was used for the ultra-structural analysis of the leaf surfaces of Glycine max, Commelina benghalensis, Euphorbia heterophylla and Ipomoea grandifolia, after having sprayed only with the herbicide Classic or associated to the mineral oil Assist. The wettability was obtained by the analysis of photographic images of the deposition of a drop of 0.5 µL of water spray solutions with only herbicides (Ally, Basagran 600, Classic, Doble, Select 240 CE, Gesaprim 500, Gesaprim GrDA and Primóleo) or associated with the oil Assist or Natur'l Óleo, on the leaf surfaces of soy, corn, rice and weeds in stereomicroscopy. The deposit of the spray solutions with only herbicides (Ally, Basagran 600, Doble and Select 240 CE) or associated with Assist and Natur'l Óleo on different plants was determined by use a dye tracer by spectrophotometry. The mineral oils: Iharol, Assist, Mineral Oil and Dytrol; and the vegetable oils: Veget Oil, Natur'l Óleo, Agrex'oil Vegetal and Crop Oil were effective in reduction of surface tension. Emulsions with mineral oils produce more foam than those with vegetable oils after shaking, in concentrations of 0.25 and 1%. Mineral oil Iharol presented more foam than the other tested oils after shaking. The mineral oil Sunspray E formed three layers very unstable emulsions after shaking and it was not effective in the reduction of the surface tension. Solutions with the mineral oil Assist were stable. The mineral oils Assist and Attach at 0.25% did not form a second emulsion layer. The spraying of water spray solutions with the herbicide Classic associated with the oil Assist promoted alterations in the structure of the surface waxes of soy leaves, *C. benghalensis*, *E. heterophylla* and *I. grandifolia*. The largest values of the wettability proportionated by drops of $0.5~\mu L$ in different leaf surfaces were obtained in the herbicides associations with the mineral oil Assist. In the study of the deposits of water spray solutions with herbicides, associated or not with the mineral and the vegetable oils, great variations were verified among the deposit values in the different leaf surfaces. The indication of the use of these adjuvants should be specific for each plant and agrochemicals and adjuvants.

-

Key words: adjuvant, herbicide, wettability, spray deposit.

3 Introdução

A tecnologia de aplicação de produtos fitossanitários tem como desafio associar informações das características físico-químicas de caldas de pulverização, originadas de diferentes formulações, aos processos biológicos inerentes a alvos naturais e à condição ambiental no instante em que está ocorrendo este processo. Embora esta interação pareça simples de ser compreendida, é difícil isolar cada efeito que interage. Visto que, ocorrem processos dinâmicos e contínuos desde o momento da preparação da calda até a gota atingir a superfície foliar e iniciar o processo de absorção.

A caracterização física e química das caldas de aplicação é algo novo nos estudos de tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas, incluindo-se os herbicidas. A maior dificuldade ainda refere-se à indisponibilidade de métodos e procedimentos que permitam isolar e avaliar os efeitos de cada característica sobre as demais e sobre o resultado final da aplicação. Há grande dificuldade para estudar a adição de adjuvante, com efeitos complexos, alterando várias propriedades da calda, e dinâmicos, pois os efeitos desenvolvemse ao longo do tempo.

A associação de adjuvantes às caldas de pulverização sempre tem a função de otimizar alguns desses processos. Os óleos minerais e os óleos vegetais possuem amplo espectro de uso. São utilizados isoladamente tanto no controle de insetos e fungos, quanto como adjuvantes adicionados às caldas de pulverizações. Como inseticidas, favorecem principalmente o controle de cochonilhas e ácaros. De forma similar, auxiliam no controle do

fungo causador do mal de Sigatoka na cultura da banana, quando associados aos fungicidas, bem como no controle de plantas daninhas em misturas aos herbicidas.

Exercendo o papel de adjuvante, os óleos podem favorecer o espalhamento e a absorção, reduzindo a degradação de ingrediente ativo e a tensão superficial. Como adjuvante os óleos são adicionados principalmente às caldas de herbicidas aplicados em pós-emergência. Neste caso, a melhora da absorção de alguns ingredientes ativos é devida sua afinidade às moléculas lipofílicas presentes na superfície foliar, como as ceras cuticulares.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar propriedades que atuam durante e após a aplicação de agroquímicos associados aos óleos minerais e a óleos vegetais registrados no Brasil, tais como: tensão superficial estática de soluções aquosas em presença desses adjuvantes; estabilidade e volume de espuma de emulsões; área de molhamento e depósito de soluções aquosas associadas ao óleo mineral e ao óleo vegetal na superfície foliar de soja, milho, arroz e diferentes espécies de plantas daninhas e análise ultra-estrutural da superfície foliar de soja e espécies daninhas após pulverização com Classic (chlorimuron-ethyl) associado ou não ao óleo mineral Assist. Tais constatações possibilitam melhor compreensão dos fatores que interagem durante a aplicação e a indicação do potencial de uso desses adjuvantes na agricultura.

4 Revisão bibliográfica

Segundo Wirth et al. (1991), a aplicação de um ingrediente ativo num determinado alvo começa com o preparo da calda seguido pela pulverização, trajetória e impacto das gotas na superfície alvo. E para obter máxima eficiência neste processo cada passo descrito deve ser otimizado.

Quando a gota atinge uma determinada superfície foliar, inicia-se um processo de interação gota-folha. Neste processo incluem a adesão, a área de molhamento, o ângulo de contato, a retenção foliar e algumas vezes dissolução da cera epicuticular.

Segundo Holloway (1994), quando as gotas de pulverização são espalhadas nas folhas estas podem ser retidas, refletidas ou fragmentar-se em gotas menores dependendo principalmente de seu tamanho, sua velocidade, das propriedades físico-químicas intrínsecas à calda e da característica da superfície foliar. As propriedades intrínsecas às gotas estão intimamente relacionadas aos componentes da formulação, com destaque a quantidade de adjuvantes na composição de cada produto.

4.1 Adjuvantes

Adjuvantes são produtos que adicionados aos agroquímicos aumentam a performance da solução (Stickler, 1992; Durigan, 1993). As pulverizações são afetadas por muitos fatores relacionados ao produto fitossanitário como: estabilidade, solubilidade,

incompatibilidade, formação de espuma, tamanho das gotas, concentração, suspensão, tensão superficial, cobertura, aderência, penetração e outros. Sendo os adjuvantes os responsáveis pelas alterações de grande parte destas variáveis.

Os adjuvantes atuam de maneira diferente entre si e promovem melhoras no molhamento, na aderência, no espalhamento, na redução de espuma e na dispersão da calda de pulverização. Alguns benefícios dos adjuvantes podem ser destacados: aumento da absorção do ingrediente ativo, aumento da retenção no alvo, aumento da persistência e possibilidade de redução da concentração (Stickler, 1992).

Para o sucesso na utilização dos adjuvantes é importante conhecer os processos vitais dos alvos, ou seja, das plantas daninhas, dos insetos e dos fungos (Stickler, 1992).

4.1.1 Características físico-químicas dos adjuvantes

O molhamento, a tensão superficial, o balanço hidrofílico-lipofílico (BHL), a concentração micelar crítica, o pH, a estrutura química, a solubilidade, o depósito, a foto-proteção, os íons trocáveis, a dose e a fitotoxicidade são algumas propriedades dos adjuvantes, relacionadas por Green & Hazen (1998), que influenciam na atividade biológica dos produtos fitossanitários. Dessas propriedades, algumas são bastante evidentes em adjuvantes que modificam a orientação das moléculas nas interfaces entre dois líquidos ou entre líquido e superfície vegetal, neste caso, os surfatantes (Durigan, 1993).

Como os surfatantes apresentam dois segmentos em suas moléculas com diferentes características (hidrofílica e lipofílica), a quantidade relativa de cada segmento caracterizará uma propriedade físico-química ao surfatante (Valkenburg, 1982). O balanço entre a quantidade relativa de cada segmento é chamado Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL). Griffin em 1954 citado por Valkenburg (1982) descreveu uma escala para o BHL dos surfatantes onde atribuiu o valor 1 para o ácido olêico e o valor 20 para o oleato de potássio. Para o cálculo do BHL de surfatantes não iônicos Griffin propôs a equação: BHL = $20~M_H/(M_H+M_L)$, onde M_H é o peso molecular do segmento hidrofílico do surfatante e M_L o peso molecular do segmento lipofílico do surfatante.

Segundo Valkenburg (1982) o valor do BHL é muito utilizado para a seleção de emulsificantes para as formulações de produtos fitossanitários e para seleção de penetrantes para alguns herbicidas.

Geyer & Schönherr (1993) utilizando cutícula de folhas de *Citrus auratium* L. observaram que os surfatantes polyoxyethylene octyl- e nonylphenol (BHL 4-16) aumentaram duas vezes a permeabilidade a água, enquanto que os compostos polyoxyethylene alkyl ether (BHL 5-13) aumentaram de sete a oito vezes. Entretanto, o surfatante catiônico dodecyltri methyl-ammonium chloride (BHL 18,5) aumentou a permeabilidade em 22 vezes. Assim os autores concluíram que o efeito dos surfatantes na permeabilidade da cutícula à água depende do seu efeito na solubilização cuticular de lipídeos que formam a barreira limite de entrada na cutícula.

Segundo Green & Hazen (1998), o BHL para um material não iônico é a porcentagem da molécula que é hidrofílica, dividido por cinco. Segundo estes autores o BHL de um surfatante é independente da sua dose sendo mais aplicado aos surfatantes polietoxilados não-iônicos.

A influência do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) na mobilidade de methazole radiomarcado, em folhas de algodão e folhas de *Sida spinosa* L., foi pouco efetiva para valores de BHL de 4,3; 12,0 e 15,0. Estes valores intermediários de BHL foram obtidos utilizando diferentes proporções dos surfatantes não iônico Span 80 e Twin 80, sendo que estes produtos apresentam valores extremos de BHL. Todavia, com o valor de BHL igual a 8,0 houve um incremento na absorção e translocação de methazole em folhas de algodão (Foy & Takeno, 1992).

Em plantas de arroz, Chung & Kwon (1992), estudando a relação das características físico-químicas com o BHL, mostraram que os menores valores de tensão superficial com surfatantes não-iônicos encontravam-se entre os valores de BHL 12 e 14. Os menores valores de ângulo de contato foram obtidos para surfatantes com valores de BHL entre 10 e 13. O aumento do valor de BHL está relacionado com a diminuição da força de adesão.

Sundaram & Leung (1984) obtiveram valores de tensão superficial de 29,8 e 32,3 mN/m para os óleos ID 585 (óleo de petróleo volátil) e Sunspray 6N (óleo parafínico não volátil), respectivamente. Os óleos com alta viscosidade e baixa volatilidade

como o Sunspray 6N, tende a produzir espectro de gotas mais heterogêneo que aqueles com baixa viscosidade e alta volatilidade, como o ID 585 (Sundaram & Leung, 1984).

Mendonça et al. (1999), avaliando a tensão superficial de soluções de glyphosate associado a surfatantes, observaram um decréscimo da tensão superficial quando associado aos surfatantes. A solução de Roundup (glyphosate) a 2 % (v/v), inicialmente com tensão superficial de 44,7 mN/m, passou para 34,5; 28,4 e 17,9 mN/m quando acrescidos dos surfatantes Extravon, Aterbane BR e Silwet L-77, respectivamente, todos na concentração de 1 % (v/v). Ressaltando a importância da determinação da tensão superficial de misturas de agroquímicos com adjuvantes, e não avaliações individualizadas de cada produto.

Palladini (2000) avaliando a tensão superficial de soluções aquosas com inseticidas, acaricidas e fungicidas, encontrou o menor valor da tensão superficial mínima para o fungicida Saprol com 30,80 mN/m e o maior valor para o acaricida Vertimec com 40,81 mN/m.

Sundaram (1987) observou que a viscosidade foi um parâmetro altamente influenciado pelo gradiente de temperatura. Os valores de tensão superficial entretanto apresentaram um pequeno decréscimo com o aumento da temperatura, como por exemplo, o óleo mineral Sunspray 6N reduziu de 33,9 mN/m a 5°C para 32,3 mN/m a 20°C.

4.1.2 Atuação dos adjuvantes na superfície foliar

Hart & Young (1987) utilizaram microscopia eletrônica de varredura (MEV) para qualificar o molhamento e secagem de gotas contendo paclubutrazol e surfatantes não iônicos em folhas de trigo. Por meio da técnica de preparação criogênica puderam observar o grau de molhamento e espalhamento das gotas logo após o impacto da pulverização. Ainda, observaram que o espalhamento foi maior nas gotas avaliadas oito segundos após a aplicação comparadas com gotas avaliadas três segundos após a aplicação. Nas folhas sem cera epicuticular, retiradas com acetato de celulose, as gotas sem surfatantes ficaram retidas. No entanto, com a presença da cera epicuticular houve reflexão da gota. Observaram também, o local onde ocorreu o impacto de uma gota que não ficou retida na

superfície foliar. As gotas observadas 125 segundos após a aplicação já estavam secas e as partículas do ingrediente ativo estavam concentradas nos bordos da gota.

Hart (1979) utilizou a microscopia eletrônica de varredura para verificar depósitos de gotas contendo o traçante Rhodamina B, associado ao surfatante Agral 90 a concentração de 0,3% em superfícies foliares de aveia, trigo e cevada.

Alguns autores tentaram correlacionar o efeito do produto com o processo de interação gota-folha (Chung & Kwon, 1992 e Mendonça et al., 1999). Mendonça et al. (1999) obtiveram boa correlação entre a tensão superficial e a área de molhamento de *Cyperus rotundus*, obtendo um coeficiente de determinação (R²) de 0,94, utilizando o modelo de Mitscherlich modificado. Concluíram que os maiores valores de molhamento foram obtidos com os valores mínimos de tensão superficial conseguidos somente com a adição do surfatante organosiliconado Silwet L-77.

A área de molhamento, segundo Mendonça (2000a), está correlacionada com a tensão superficial da solução, do tipo e dosagem do surfatante, além das características ultra-estruturais (presença ou ausência de cera epicuticular) da superfície foliar de cada espécie.

Stevens & Baker (1987) avaliaram a superfície foliar de onze plantas (maçã, algodão, feijão, milho, ervilha, nabo, espinafre, beterraba, morango, limão e batata) por meio de microscopia eletrônica de varredura, e determinaram também a espessura da cutícula e a quantidade de cera epicuticular. Considerando as características físicas da solução de pulverização, estudaram ainda, o molhamento foliar, o ângulo de contato, a tensão superficial e a absorção. Concluíram que, respostas quanto a melhora na absorção são dependentes da interação entre a espécie, o herbicida (ingrediente ativo) e surfatante.

4.1.2.1 Absorção e Retenção Foliar

A absorção foliar pode ocorrer via cutícula, estômato ou por ambos. Na absorção cuticular após o contato da solução com a superfície foliar, o ingrediente ativo deve ultrapassar a barreira física da folha, chamada cutícula. Segundo Price (1991), a cutícula é composta de cera epicuticular, ceras cuticulares, cutina e fibras carbohidratadas. A camada mais externa da cutícula compreende as ceras epicuticulares, que apresentam diferenças na

disposição física e nos constituintes químicos entre as espécies vegetais. Assim, após uma pulverização, as gotas que atingirem a superfície foliar (alvo) entrarão em contato com esta camada de cera epicuticular. A absorção foliar via cuticular de produtos fitossanitários depende da interação de alguns fatores, inerentes ao produto e à superfície-alvo. Os fatores ligados ao produto estão relacionados às suas características físico-químicas, tais como: tensão superficial, afinidade a água (BHL, Kow, polaridade), viscosidade, pH e concentração da solução. Um dos fatores que pode ser relacionado com a permeabilidade da cutícula é a quantidade, composição e forma da cera epicuticular.

Mendonça (2000a) observou a superfície foliar de diversas plantas daninhas monocotiledôneas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), encontrando plantas com diferentes quantidades de ceras. Observou, também, espécies com maior quantidade de cera na superfície adaxial que na abaxial, como *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Cenchrus echinatus* e *Panicum maximum*.

O processo de absorção do ingrediente ativo inicia-se logo após o contato da solução de pulverização com a superfície foliar. Observações realizadas por Mendonça (2000b), mostraram que, em 20 minutos após a pulverização, 10,72% do herbicida propanil pulverizado sobre folhas de arroz foram absorvidos. No entanto, após 8 horas da aplicação apenas 16,63% do herbicida foi absorvido.

Estudando a retenção de imazaquin, Reddy & Locke (1996), observaram que esta foi maior quando se utilizou os surfatantes não iônico X-77 (mistura de alkilarilpolioxietileno glicol, ácidos graxos livres e isopropanol) e o organosilicone Kinetic, do que sem os surfatantes, em plantas com cinco folhas de *Amaranthus hibridus* L. e *Senna obtusifolia* (L.) Irwin and Barneby. Com simulação de chuvas de 25 mm, uma hora após a aplicação de imazaquin, observaram que 75% do resíduo do produto das folhas havia sido lavado, independente da espécie vegetal e dos adjuvantes. No entanto, quando a simulação de chuva foi 24 horas após a aplicação, a lavagem foliar foi menor com o surfatante Kinetic seguido do sufatante X-77 para ambas as espécies. Os resultados sugerem que o herbicida imazaquin foi vulnerável à lavagem pela chuva nas folhas de *A. hibridus* e *S. obtusifolia*, com menor intensidade quando associado a surfatantes.

Noveroske et al. (1992) verificaram que a absorção foliar de haloxyfop metil (formulado com 0,023 % do ingrediente ativo e 0,158 % de emulsificante), em *Setaria*

faberi, foi aumentada com a adição do óleo Atplus 411F (83-85 % de óleo parafínico e 15-17 % de emulsificante não iônico) quando realizada a mistura em tanque, na concentração de 1,25 % (v/v). Desta forma, concluíram que, a utilização de óleos como adjuvantes em calda com herbicidas sistêmicos em pós-emergência pode aumentar a absorção do ingrediente ativo na planta daninha, melhorando o nível de controle.

Para que uma solução penetre na planta através do estômato é necessário que esta possua baixa tensão superficial. Greene & Bukovac (1974) observaram 4,4 % de penetração estomática em folhas de *Pyrus communis* L. de uma solução de Vatsol OT (éster dioctyl do ácido sulfoccínico de sódio) a 0,1% (v/v) com tensão superficial de 28,5 mN/m. Concluiram que a penetração estomática em folhas de *Pyrus communis* L. não foi uma rota de importante entrada de soluções aquosas com tensão superficial próxima à tensão da água. Mendonça et al. (1999) avaliando a tensão superficial de soluções de glyphosate associado aos surfatantes Extravon, Aterbane BR e Silwet L-77, obtiveram níveis de tensão superficial inferiores a 28,5 mN/m somente com a adição do surfatante organosilicone Silwet L-77. Portanto, com base nas conclusões de Greene & Bukovac (1974) somente com a adição do surfatante Silwet L-77 à calda de pulverização seria possível ocorrer absorção estomática deste herbicida.

Outro aspecto a ser avaliado em relação à absorção estomática é a presença e a densidade de estômatos na superfície foliar. Stevens & Baker (1987) avaliando as seguintes espécies cultivadas: maça, algodão, feijão, milho, ervilha, nabo, espinafre, beterraba, morango, limão e batata; observaram que, exceto para maçã e limão, a superfície foliar adaxial (superior) possuíam estômatos. Mendonça (2000a) determinou a densidade estomática (número de estômatos/mm²) de diversas plantas daninhas monocotiledôneas. Observou que, para as espécies estudadas, os estômatos estavam em ambas superfícies foliares (abaxial e adaxial), exceto para tiririca (*Cyperus rotundus*) onde estavam posicionados nos bordos da superfície adaxial.

4.1.3. Utilização de óleos como adjuvantes

O mais antigo registro do uso de óleo na defesa de plantas foi uma tentativa de emprego do óleo de baleia, com resultados não convincentes. Petróleo bruto, terebintina e querosene foram testados mais tarde e, apesar de mostrarem alguma atividade biológica contra organismos nocivos, foram descartados por serem altamente fitotóxicos. Com o desenvolvimento da indústria petroquímica foram produzidos muitos tipos de destilados, conhecendo-se concomitantemente a reação das plantas aos mesmos, bem como os graus de eficiência biológica (Durigan, 1993).

Dentre as principais vantagens do uso do óleo na aplicação de produtos fitossanitários, pode-se destacar a maior facilidade de penetração da calda pela cutícula. Alguns outros benefícios podem ser citados quando se utilizam os óleos como aditivos, tais como redução da hidrólise do defensivo agrícola na água do tanque e redução da fotodecomposição (Durigan, 1993).

A adição de um surfatante ou pequenas quantidades de óleo não fitotóxico podem aumentar a absorção de agroquímicos nos vegetais. A adição de óleos a alguns inseticidas melhora o nível de controle de insetos em citros e outras culturas. Agentes adesionantes podem melhorar a persistência da formulação de alguns fungicidas (Stickler, 1992).

As impurezas dos óleos vegetais, como triglicerídeos, material não saponificado e gomas, dificultam a emulsificação de óleos refinados e metilados (Chow, 1993).

Segundo Hess (1997), os óleos emulsionáveis utilizados como adjuvantes contém 80 a 98% de óleo não fitotóxico e 2 a 20 % de surfatante. Os óleos emulsionáveis aumentam a absorção de herbicidas lipofílicos, quando comparados com a utilização somente do surfatante.

Na agricultura são utilizados dois tipos de óleos: o mineral originados de uma fração da destilação do petróleo e o vegetal proveniente do processamento de sementes (Hess, 1997). Os óleos minerais não fitotóxicos utilizados como adjuvantes, normalmente têm uma alta proporção de óleos parafínicos (hidrocarbonetos com 18 a 30 carbonos). Os óleos minerais parafínicos também precisam de refinamento para ser utilizados como adjuvantes.

Esta extração com solventes remove aromáticos, remove ceras e recupera o estreitamento do ponto de ebulição. Os óleos das sementes são extraídos por pressão ou com a utilização de solventes. Estes óleos são freqüentemente hidrocarbonetos com 16 ou 18 carbonos. Os óleos vegetais precisam ser purificados para remoção de resinas, muscilagens e fosforolipídeos. Existem dois tipos principais de óleos vegetais usados na agricultura: os triglicerídeos e os óleos metilados.

Segundo McWhorter & Barrentine (1988), os óleos parafínicos foram utilizados como diluentes para herbicida a primeira vez em 1955, aplicados em pósemergência com S-triazinas em milho, soja e algodão. Em meados dos anos 60, pesquisas demonstraram a eficácia de aplicações em pós-emergência de atrazina com emulsão óleo-água.

Os óleos de petróleo são usados para o controle de insetos a mais de 100 anos, mas em 1930 foram observadas injúrias ocasionadas pelo alto teor de aromáticos e outros componentes insaturados (McWhorter & Barrentine, 1988).

Avaliando o número de gotas por cm² ou por mL de solução aplicada em alvos artificiais, Wodageneh & Matthews (1981) verificaram um aumento deste valor com a adição de 20% de óleo mineral e a pulverização apenas com óleo, aumentou ainda mais este valor.

Para estudarem a permeabilidade de óleo mineral parafínico associado a surfatantes não iônicos na membrana cuticular de *Citrus aurantium* L. e *Pyrus communis*, Schönherr & Bauer (1992), prepararam emulsões com óleo parafínico de baixa viscosidade associado a quatro surfatantes não iônicos (Brij 30, Brij 56, Myrj 45 e Tween 85). Com a aplicação de 50 μL da solução na superfície da membrana cuticular das espécies estudadas, obtiveram uma cobertura de 2 mg/cm². Estas emulsões de óleo parafínico com surfatantes não iônico aumentaram mais a permeabilidade quando comparado com a obtida apenas com o surfatante. Entretanto, com significância de 95 % apenas para o surfatante Brij 56 em *C. aurantium* e para Myrj 45 em *P. communis*. O óleo parafínico sozinho não afetou a permeabilidade das membranas cuticulares de *Citrus* à água, concluindo que, o surfatante e o óleo parafínico atuaram em conjunto.

Urvoy et al. (1992) verificaram que o efeito dos óleos de sementes na absorção de diclofop-methyl depende das propriedades cuticulares das plantas daninhas alvo.

Sundaram (1987) estudando as propriedades físicas dos óleos de soja e de canola concluiu que a variação da temperatura de 5 e 25 °C não alterou os valores de tensão superficial, e classificou estes óleos como de baixa volatilidade.

Em estudos realizados por McWhorter et al. (1993), o óleo de soja e o de sementes de algodão não apresentaram espalhamento tão bom quanto ao obtido com o óleo de petróleo, em folhas de sorgo. O espalhamento de óleo de petróleo foi três vezes superior quando avaliado na superfície das folhas do que em papéis sensíveis ao óleo. Também foram encontradas diferenças de espalhamento de óleos de petróleo nas superfícies superior e inferior de folhas de sorgo.

Hall et al. (1997) avaliaram o depósito de soluções de pulverizações contendo óleo mineral e óleo vegetal associados a diferentes concentrações de emulsificantes em feijão, cevada, trigo e ervilha. Os autores utilizaram um marcador solúvel em água (fluresceína) e outro solúvel em óleo (Uvitex OB) para avaliar os depósitos. Verificaram que, em espécies que repelem a água, a capacidade da emulsão água-óleo para aumentar o depósito foi determinada pela quantidade do emulsificante. Concluindo que a retenção (depósito) não foi afetada significativamente pela composição do óleo.

Sundaram (1992) verificou que surfatantes oleosos podem também ser adicionados à calda de inseticidas para melhorar a penetração do ingrediente ativo nos insetos. O autor comparou a penetração do inseticida aminocarb (Matacil), através da cutícula de *Choristoneura fumiferana*, associado a três surfatantes, sendo dois deles oleosos. A misturas utilizadas foram: Matacil+óleo de petróleo com baixa viscosidade, Matacil+ Sunspray 7N (óleo de petróleo com alta viscosidade) e Matacil+Atlox (emulsificante sulfonado). Dentre as características físico-químicas avaliadas (densidade, viscosidade e tensão superficial) das três formulações, exceto para a viscosidade, as outras possuíam propriedades semelhantes. A formulação de Matacil com óleo de baixa viscosidade foi o que apresentou maior penetração através da cutícula do inseto, seguido pela formulação com Sunspray 7N e o menos eficaz foi com a formulação com o Atlox. O aminocarb por ser uma molécula moderadamente lipofílica, quando formulado com solventes lipofílicos, como óleos, apresentam grande tendência para penetrar na cutícula lipofílica do inseto. O autor atribui a maior eficiência da penetração dos

óleos com menor viscosidade, através da cutícula de insetos, a maior afinidade química com o inseticida.

5 Material e métodos

5.1 Características físico-químicas de emulsões com óleos minerais e óleos vegetais

As avaliações das propriedades físico-químicas das emulsões em estudo foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas do Departamento de Produção Vegetal, Defesa Fitossanitária - FCA/UNESP, Campus de Botucatu.

5.1.1 Avaliação da tensão superficial estática

A tensão superficial de emulsões com óleos minerais e óleos vegetais foi avaliada segundo metodologia descrita por Mendonça et al. (1999). Essa propriedade foi avaliada em emulsões contendo: óleos minerais (Triona, Sunspray-E, Spinner, Iharol, Dytrol, Attach, Mineral Oil e Assist) e óleos vegetais (Veget Oil, Óleo Vegetal Nortox, Natur'l Óleo, Crop Oil, e Agrex'oil Vegetal), todos com registro para uso na agricultura. As informações técnicas indicadas pelos fabricantes dos produtos comerciais encontram-se disponíveis na Tabela 1 (Andrei, 1999).

Para a determinação da tensão superficial foram preparadas soluções com os óleos, totalizando onze concentrações para cada produto. As concentrações utilizadas foram 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 % v/v; selecionadas em função

da concentração recomendada e do número de intervalos suficientes para obtenção da análise de regressão.

Tabela 1 - Informações técnicas dos óleos minerais e óleos vegetais utilizados nos estudo de tensão superficial, estabilidade da emulsão e volume de espuma.

Nome comercial	Recomendação*	Origem	Fabricante	Composição química	Propriedades físicas	Dosagen s
Assist	AC, I	mineral	Basf	óleo mineral parafínico 756 g/L	óleo emulsionável	1,0 a 2,0 L/ 100 L de água
Attach	A	mineral	AgrEvo	hidrocarbonetos alifáticos saturados provenientes da destilação do petróleo 75% m/v	concentrado emulsionável	1 L /ha adicionado à calda do herbicida
Dytrol	A, I	mineral	Cyanamid	óleo mineral 756 g/L, inertes 107 g/L	emulsão concentrada	1 a 2 L/ 100 L de água
Iharol	AC, I, A	mineral	Iharabras	hidrocarbonetos alifáticos saturados provenientes da destilação do petróleo 760 g/L, inertes 90 g/L	óleo mineral emulsionável	1 a 2 L/ 100 L de água
Mineral oil	A, I	mineral	Fersol	mistura de hidrocarbonetos parafínicos, cicloparafínicos e aromáticos saturados e insaturados provenientes da destilação do petróleo 800 g/L, i.i. 200g/L	concentrado emulsionável	1,0- 1,5 L/ 100 L de calda
Spinner	Ι	mineral	Sipcan	mistura de hidrocarbonetos parafínicos, cicloparafínicos e aromáticos saturados e insaturados provenientes da destilação do petróleo 800 g/L	emulsão concentrada	0,5 -1,0 L/ 100 L de água
Sunspray- E	AC, I	mineral	Ipiranga	óleo mineral 847,3 g/L	óleo emulsionável	1 L/ 100 L
Triona	Ι	mineral	Cyanamid	óleo mineral 80% v/v	concentrado emulsionável	1 L/ 100 L
Agrex' oil Vegetal	AE, I	vegetal	Microquímica	ésteres de ácido graxo com glicerol (930 mL/L) tensoativo do grupo químico dos sulfatos de esteres graxos (70g/L)	concentrado emulsionável	2- 3 L/ha (antievapor ante), 2 L/ 100 L de água (inseticida)
Crop Oil	I, AE, A	vegetal	Fersol	grupo éster 930 mL/L, inertes 70 mL/L	concentrado emulsionável	0,5 a 1,0 L/ 100 L de água
Natur'l Óleo	I, adesivo	vegetal	Stoller	ésteres de ácidos graxos com glicerol 930 mL/L, inertes 70 mL/L	óleo emulsionável	1 a 2 L/100 L de água (inseticida), 2 a 3 L/ha (adjuvante)
Óleo Vegetal Nortox	A, I, AE	vegetal	Nortox	ésteres de ácidos graxos com glicerol 930 g/L, inertes 70 g/L	concentrado emulsionável	2 L/ 100 L de calda (inseticida), 2- 3 L/ ha (adjuvante)
Veget Oil	EA, I	vegetal	Oxiquímica	óleo vegetal 930 mL/L emulsificante 70 mL/L	concentrado emulsionável	1 a 2 L/ 100 L de água EA: 0,5 L/ 100 L de água

^{*} Recomendação: A: adjuvante, AC: acaricida, I: inseticida, AE: antievaporante, EA: espalhante adesivo. Fonte: Andrei, 1999.

A tensão superficial das emulsões, em cada concentração, foi estimada medindo-se a massa de quinze gotas, as quais eram formadas na extremidade de uma bureta. A bureta foi alocada dentro de balança analítica com precisão de 0,01 mg de maneira que a gota caísse dentro do béquer no próprio prato de pesagem, indicando instantaneamente o valor da massa da gota no visor. O tempo de formação aproximado de cada gota foi 20 segundos. Cada gota pesada correspondeu a uma repetição.

Ao conjunto de dados obtidos para cada produto, na avaliação da tensão superficial, foram determinadas as análises de variância e de regressão, ajustando estes dados ao Modelo de Mitscherlich. Optou-se por este modelo pelos altos coeficientes de determinação (R²) obtidos por Mendonça et al. (1999). O modelo assintótico de Mitscherlich se adequou bem aos estudos de tensão superficial estática, uma vez que o valor da função (tensão superficial) aproxima-se assitoticamente da tensão mínima quando a concentração tende ao infinito. As análises de variância e regressão foram realizadas com o auxílio do programa SAS.

Na Figura 1, está representado o Modelo de Mitscherlich utilizado nas análises de regressão. Para que o modelo ajustasse aos dados, houve a necessidade de modificá-lo. Os modelos original e simplificado são apresentados a seguir.

Modelo Original: $Y = A \times (1-10^{-C_{\times}(X+B)})$

Modelo Utilizado Simplificado: $Y = T_{\text{água}} - A \times (1-10^{-C_{\times}X})$

Onde:

Y = Tensão superficial, em mN/m;

A = Assíntota horizontal máxima no modelo original;

C = Concavidade da curva;

B = Ponto de interceptação do eixo abcissas;

 $T_{\text{água}} = 72,6 \text{ mN} / \text{m};$

X = Concentração do óleo, em porcentagem;

 $T_{\text{água}}$ - A = Assíntota horizontal mínima no modelo utilizado simplificado.

Todos os elementos da equação têm significado prático, a expressão " $T_{\acute{a}gua}$ - A" corresponde à mínima tensão superficial que um óleo pode alcançar, mesmo aumentando-se a concentração do óleo em questão. O parâmetro "C" representa a eficiência do produto (óleo), quanto maior o valor deste parâmetro, mais eficiente o óleo será para atingir

a tensão superficial mínima numa menor concentração. Como não se utilizou misturas de produtos, o parâmetro "B" foi retirado do modelo. Este parâmetro representa o quanto do surfatante (óleo) tem que se adicionar para que se obtenha a mesma redução de tensão condicionada pela adição do outro produto, como por exemplo, um herbicida, na concentração considerada.

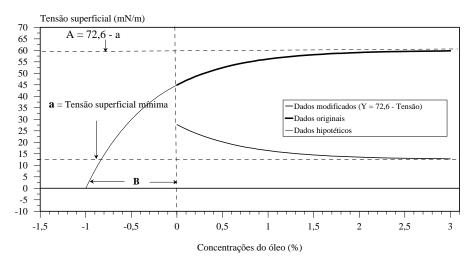


Figura 1 – Caracterização do modelo utilizado nas análises de regressão para medição da tensão superficial (mN/m).

5.1.2 Avaliação da estabilidade da emulsão

A estabilidade da emulsão foi avaliada segundo a metodologia de Coupland & Robinson (1992) nos óleos emulsionáveis descritos na Tabela 1. As emulsões foram preparadas em duas concentrações: 0,25% e 1%. Para cada concentração foram realizadas quatro repetições. Foram colocados 50 mL de cada solução em provetas de 100 mL tampadas e agitadas homogeneamente à 30 rpm por 10 minutos, em agitador mecânico Modelo Wagner. Este agitador mecânico produz movimentos de 360° em torno de seu eixo. É utilizado na área da Ciência dos Solos e foi considerado o mais adequado, dentre os equipamentos pesquisados, para a avaliação da estabilidade da emulsão. Para alcançar os objetivos desta pesquisa houve a necessidade de mudança dos frascos originais deste equipamento para provetas graduadas com altura suficiente para ficarem firmemente presas ao

suporte giratório. A estabilidade da emulsão foi avaliada com 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas após agitação seguido de descanso, medindo-se a altura das camadas formadas e atribuindo-lhes notas visuais utilizando uma escala de 0 a 4 (da solução mais estável para a menos estável). Conjuntamente a cada período determinou-se o volume de espuma formado nas provetas.

A elaboração da escala para a avaliação da estabilidade de emulsão foi determinada em teste preliminar, realizado com os óleos minerais e óleos vegetais. Assim, o critério adotado para o estabelecimento da referida escala foi: o maior (nota 0) e o menor (nota 4) nível de estabilidade, respectivamente monofásica e bifásica, bem como níveis intermediários em função das características visuais das soluções (notas 1, 2 e 3).

Aos dados de volume de espuma formado após a agitação foram realizadas análise de variância, Teste t para a comparação entre as médias e a partição da soma de quadrado do tratamento, obtendo-se contrastes ortogonais. Todos os testes foram realizados com o auxílio do programa SAS.

5.2 Efeito da adição de óleo mineral e óleo vegetal às caldas herbicidas aplicadas em superfícies foliares

Este experimento objetivou avaliar o efeito de caldas herbicidas, aplicadas em pós-emergência, na cultura e sobre plantas daninhas, bem como o efeito da adição de óleo mineral e óleo vegetal nestas caldas. Na Tabela 2 estão apresentadas informações técnicas sobre os produtos comerciais utilizados neste estudo.

Tabela 2 - Produtos fitossanitários utilizados e respectivas dosagens recomendadas, formulação, ingrediente ativo, concentração, cultura, grupo químico e classe de uso utilizados em superfícies foliares.

Produto (dose recomendada)	Formulação ¹	Ingrediente ativo [concentração (g i.a./kg ou L)]	Cultura	Grupo químico	Classe
Ally (3,3 g/ha)	GRDA	metsulfuron	arroz, trigo	sulfoniluréia	Herbicida
		methyl (600)			seletivo de
					ação sistêmica
Basagran 600	CS	bentazon	soja, milho, trigo,	benzotiadiazin	Herbicida
(1,2 a 1,6 L/ha)		(600)	arroz	a	seletivo
Doble	CS	acifluorfen +		difeniléter +	Herbicida
(2,0 L/ha)		bentazon	soja	benzotiadiazin	seletivo
		(80 + 300)		a	
Classic	GRDA	chlorimuron			Herbicida
(60 a 80 g/ha)		ethyl (250)	soja	sulfoniluréia	seletivo de
					ação sistêmica
Select 240 CE	CE	clethodim	soja, feijão,		Herbicida
(0,35 a 0,45		(240)	algodão, tomate,	ciclohexenona	seletivo
L/ha)			batata, cebola,		sistêmico
			alho, cenoura		
Gesaprim 500	SC	atrazine	milho, cana, sorgo	triazina	Herbicida
(3,0 a 8,0 L/ha)		(500)			seletivo
Gesaprim	GRDA	atrazine	milho, cana, sorgo	triazina	Herbicida
GrDA (3,0 a 3,5		(880)			seletivo
kg/ha)					
Primóleo	SC	atrazine + óleo		triazina	Herbicida
(5,0 a 7,0 L/ha)		mineral	milho		seletivo
		(400 + 300)			

¹ GRDA: grânulos dispersíveis em água, CS: concentrado solúvel, CE: concentrado emulsionável e SC: suspensão concentrada.

Fonte: Andrei (1999).

5.2.1 Análise ultra-estrutural de superfícies foliares

A análise ultra-estrutural de superfícies foliares de soja [Glycine max (L.) Merrill], trapoeraba (Commelina benghalensis), amendoim bravo (Euphorbia heterophylla) e corda de viola (Ipomoea grandifolia) atingidas pela calda de pulverização contendo o herbicida Classic associado ou não ao óleo mineral Assist (Tabela 3), foram avaliadas utilizando-se a Microscopia Eletrônica de Varredura caracterizando a superfície adaxial da região mediana do folíolo ou folha das diferentes espécies vegetais.

As espécies vegetais foram cultivadas em vasos de 0,4 L e mantidas em casa de vegetação. A análise da fertilidade do solo mostrou pH (CaCl₂) de 4,3; 21% de matéria orgânica, 2 mg/dm³ de P (resina); 0,4 mmol_c/dm³ de K, 11,0 mmol_c/dm³ de Ca; 1,0 mmol_c/dm³ de Mg; 36,0 mmol_c/dm³ de Al+H; 49 de CTC e soma de bases (V%) de 26%. Ao solo utilizado foram acrescentados os seguintes teores de nutrientes: 100 mg de N/ kg de solo, 100 mg de P/ kg de solo, 100 mg de K/ kg de solo, 5 mg de Zn/ kg de solo e 3mg de Bo/ kg de solo; assim satisfazendo as exigências nutricionais das culturas. Foi utilizado calcário para a elevação da saturação de bases (V%) do solo para 50%. As fontes de nutrientes utilizadas foram: uréia, superfosfato simples (P₂O₅), cloreto de potássio (KCl) e micronutrientes (FTR BR-12).

Quando as espécies vegetais atingiram o estádio de desenvolvimento descrito na Tabela 3, os vasos foram transportados ao Laboratório de Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas do Departamento de Produção Vegetal, Defesa Fitossanitária - FCA/UNESP, onde está instalado um sistema de pulverização com controle da pressão de trabalho e velocidade de deslocamento (Figura 2). As caldas de pulverização foram preparadas utilizando-se água destilada como veículo das soluções aquosas com os produtos comerciais.

O pulverizador foi equipado com pontas de pulverização do tipo jato plano modelo Jacto 110-SF-02, espaçadas de 0,5 m entre si. A pressão de trabalho utilizada foi de 276 kPa (40 lbf/pol²) fornecida por um compressor de ar, produzindo uma vazão de calda de 0,77 L/min e volume de 200 L/ha, operando a velocidade constante de 4,6 km/h. A distância entre o topo das plantas e a ponta de pulverização foi de 0,5 m durante a pulverização. A temperatura da sala de pulverização durante a aplicação da calda foi de 20,9 °C e a umidade relativa do ar de 70 %.

Tabela 3 - Espécies vegetais observadas na análise ultra-estrutural após submetê-las aos respectivos tratamentos em pulverização.

Espécie vegetal	Tratamentos
Soja cv. 'Embrapa BR 48' - Glycine max (L.) Merrill	
(2º trifólio expandido)	1. Testemunha (água destilada)
trapoeraba - Commelina benghalensis L.	1. Testemuma (agua destriada)
(3ª ou 4ª folha expandida)	2. Assist (500 mL/ha)
amendoim bravo - Euphorbia heterophylla L.	3. Classic (60 g/ha)
(4º par de folha expandido)	, ,
corda de viola - Ipomoea grandifolia (Dammer) O'Don.	4. Classic (60 g/ha)+ Assist (500 mL/ha)
$(3^{\circ}$ par de folha expandido)	



Figura 2 - Sistema de pulverização suspenso com controle da velocidade de deslocamento e pressão de trabalho do Laboratório de Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas.

Os vasos contendo as espécies vegetais pulverizadas foram transportados cuidadosamente para o Município de Piracicaba-SP, um dia após a aplicação da calda de pulverização, onde se localiza o NAP/MEPA (Núcleo de Apoio à Pesquisa/Microscopia Eletrônica Aplicada à Pesquisa Agropecuária) da Esalq/USP. Os vasos foram irrigados sem que as folhas fossem molhadas.

As amostras foliares, três dias após a aplicação da calda, foram fixadas utilizando-se o "Fixador Karnovsky" modificado (glutaraldeído 2,5 % e paraformaldeído 2,0 % em tampão cacodilato de sódio 0,05 M, pH 7,2; CaCl₂ 0,001M) por uma hora (Kitajima & Leite, 1999). Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada e pós fixadas em tetraóxido de ósmio à 1,0 % em tampão fosfato, durante uma hora. A desidratação foi

realizada com acetona, depois realizada a secagem ao ponto crítico (modelo CPD 050) e finalizando-as com a metalização em metalizador MED 010, ambos marca Balzers. Os materiais foram analisados ao microscópio eletrônico de varredura LEO 435 VP no modo alto vácuo com detector de elétrons secundários. Após a seleção da imagem, esta foi gravada e transferida para o software Corel Photo Paint 9.0, para a montagem das Figuras.

5.2.2 Avaliação da área de molhamento

A área de molhamento obtida pela deposição de uma gota de 0,5 μL de soluções contendo herbicidas (Ally, Basagran 600, Classic, Doble, Select 240 CE, Gesaprim 500, Gesaprim GrDA e Primóleo), em associações ou não com os óleos Assist ou Natur'l Óleo, sobre as superfícies foliares de soja, milho, arroz e diversas plantas daninhas foi determinada fotografando instantaneamente a imagem da gota obtida por um estereomicroscópio, segundo a metodologia utilizada por Mendonça (2000a). Segundo a metodologia, ao preparo da calda adicionou-se à solução 0,5 % (p/v) do corante Azul Brilhante (FD&C blue nº 1).

As espécies vegetais avaliadas estão apresentadas na Tabela 4, bem como o estádio de desenvolvimento e os tratamentos utilizados.

As espécies vegetais foram cultivadas em vasos de 1,8 L com cinco plantas por vaso e mantidas em casa de vegetação. A análise da fertilidade do solo evidenciou os mesmos valores citados anteriormente no subitem 5.2.1, acrescentando-se os mesmos teores de nutrientes, conforme mencionado no mesmo subitem.

As folhas das plantas foram fixadas com fita dupla adesiva em suporte de borracha com a superfície (adaxial ou abaxial) a ser avaliada voltada para cima. Então, colocou-se uma gota de 0,5 μL da solução a ser testada com uma microseringa. Ao lado de cada gota colocou-se um pedaço de papel de área conhecida (4 mm²). A superfície foliar contendo a gota foi instantaneamente fotografada por uma máquina fotográfica (MPS 30) acoplada ao estereomicroscópio em aumento de 1,6 vezes, marca Leica e modelo MZ 125. Para cada tratamento foram avaliadas oito gotas, onde cada gota correspondeu a uma repetição. Digitalizou-se a imagem de cada fotografia com um "scanner" e com a utilização do software Image Tool 3.00 for Windows obteve-se a área de cada gota.

Tabela 4 - Espécies vegetais e respectivos tratamentos utilizados na avaliação da área de molhamento.

Espécie vegetal	Tratamentos
arroz cv 'Epagri 109' - <i>Oryza sativa</i> L. (3ª folha expandida)	1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l Óleo (500 mL/ha) - 3. Assist (500 mL/ha)
angiquinho - Aeschynomene rudis Benth. (15 cm de altura)	4. Ally (3,3 g/ha) 5. Ally (3,3 g/ha)+ Natur'l Óleo (500 mL/ha) 6. Ally (3,3 g/ha)+ Assist (500 mL/ha)
capim arroz - <i>Echinochloa colonum</i> (L.) Link (5 ^a folha expandida)	
soja cv.'Embrapa BR 48' - <i>Glycine max</i> (L.) Merrill (2º trifólio expandido)	1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l Óleo (500 mL/ha) 3. Assist (500 mL/ha) 4. Basagran 600 (1600 mL/ha)
trapoeraba - <i>Commelina benghalensis</i> L. (3 ^a ou 4 ^a folha expandida)	5. Basagran 600 (1600 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 6. Basagran 600 (1600 mL/ha) + Assist (500 mL/ha) - 7. Doble (2000 mL/ha)
amendoim bravo - <i>Euphorbia heterophylla</i> L. (4º par de folha expandido)	8. Doble (2000 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 9. Doble (2000 mL/ha) + Assist (500 mL/ha) 10. Classic (60 mL/ha)
corda de viola - <i>Ipomoea grandifolia</i> (Dammer) O'Don. (3º par de folha expandido)	11. Classic (60 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 12. Classic (60 mL/ha) + Assist (500 mL/ha)
Soja cv. Embrapa 48' - <i>Glycine max</i> (L.) Merrill (2º trifólio expandido)	13. Select 240 CE (400 mL/ha) 14. Select 240 CE (400 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 15. Select 240 CE (400 mL/ha) + Assist (500 mL/ha)
capim marmelada - <i>Brachiaria plantaginea</i> (Link) Hitchc. (3ª folha expandida)	1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l Óleo (500 mL/ha)
capim amargoso - <i>Digitaria insularis</i> (L.) Fedde (3ª folha expandida)	 3. Assist (500 mL/ha) 4. Select 240 CE (400 mL/ha) 5. Select 240 CE (400 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 6. Select 240 CE (400 mL/ha) + Assist (500 mL/ha)
capim arroz - <i>Echinochloa colonum</i> (L.) Link (4ª folha expandida)	
milho híbrido - CO32 <i>Zea mays</i> L. (4ª folha expandida)	1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l óleo (500 mL/ha) 3. Assist (500 mL/ha) 4. Gesaprim 500 (5000 mL/ha) 5. Gesaprim 500 (5000 mL/ha) + Natur'l óleo (500 mL/ha) 6. Gesaprim 500 (5000 mL/ha) + Assist (500 mL/ha)
capim marmelada - <i>Brachiaria plantaginea</i> (Link) Hitchc. (3 ^a folha expandida)	7. Gesaprim GrDA (2640 g/ha) 8. Gesaprim GrDA (2640 g/ha) + Natur'l óleo (500 mL/ha) 9. Gesaprim GrDA (2640 g/ha) + Assist (500 mL/ha) 10. Primóleo (6250 mL/ha)

Para a análise estatística dos resultados obtidos realizou-se a análise de variância e o Teste t para comparação entre médias, utilizando-se o software SAS.

5.2.3 Depósitos das caldas de pulverização em diferentes superfícies alvo

As avaliações dos depósitos da calda de pulverização de soluções herbicidas, associadas ou não ao óleo mineral Assist e ao óleo vegetal Natur'l Óleo estão apresentados na Tabela 5, cujas avaliações foram divididas em três experimentos. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas do Departamento de Produção Vegetal, Defesa Fitossanitária - FCA/UNESP.

As espécies vegetais foram cultivadas em vasos de 0,4 L e mantidas em casa de vegetação. Foram cultivadas duas plantas por vaso, com exceção da soja que foi conduzida uma planta por vaso. A análise da fertilidade do solo revelou valores idênticos aos registrados nos subitens 5.2.1 e 5.2.2 acrescentando-se os mesmos teores de nutrientes, conforme mencionado nos respectivos subitens.

Assim que as espécies vegetais atingiram o estádio de desenvolvimento, descrito na Tabela 6, indicado para a aplicação dos herbicidas, os vasos foram transportados ao sistema de pulverização (Figura 2).

As soluções aquosas das caldas de pulverização foram preparadas com soluções de água destilada contendo os seguintes produtos: corante Azul Brilhante (FD&C blue nº 1) a 0,15 % (p/v), pigmento fluorescente amarelo marca Colorlight a 0,15% (p/v) e lignosulfonato Vixilperse a 0,015% (p/v). Segundo Palladini (2000), a mistura do pigmento fluorescente Saturn Yelow suspenso em lignosulfonato com o corante Azul Brilhante proporciona uma solução traçadora adequada para avaliações qualitativa e quantitativa dos depósitos de pulverização no campo, com a vantagem de ser estável à luz solar, de não ser absorvida pelas folhas e de manter a solução na mesma tensão superficial da água. Com a falta de produção do pigmento fluorescente Saturn Yelow pelo seu fabricante houve a necessidade de substituí-lo pelo pigmento fluorescente amarelo Colorlight.

Tabela 5 - Espécies vegetais e respectivos tratamentos utilizados na avaliação dos depósitos da calda de pulverização.

arroz cv 'Epagri 109' Oryza sativa L. (3ª folha expandida) angiquinho schynomene rudis Benth. (15 cm de altura) oja cv.'Embrapa BR 48' elycine max (L.) Merrill (2º trifólio expandido) trapoeraba mmelina benghalensis L. a ou 4ª folha expandida)	1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l Óleo (500 mL/ha) 3. Assist (500 mL/ha) 4. Ally (3,3 g/ha) 5. Ally (3,3 g/ha)+ Natur'l Óleo (500 mL/ha) 6. Ally (3,3 g/ha)+ Assist (500 mL/ha) 1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l óleo (500 mL/ha) 3. Assist (500 mL/ha) 4. Basagran 600 (1600 mL/ha)
lycine max (L.) Merrill (2º trifólio expandido) trapoeraba mmelina benghalensis L.	1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l óleo (500 mL/ha) 3. Assist (500 mL/ha) 4. Basagran 600 (1600 mL/ha)
amendoim bravo phorbia heterophylla L. par de folha expandido) corda de viola oea grandifolia (Dammer) O'Don. par de folha expandido)	5. Basagran 600 (1600 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 6. Basagran 600 (1600 mL/ha) + Assist (500 mL/ha) 7. Doble (2000 mL/ha) 8. Doble (2000 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 9. Doble (2000 mL/ha) + Assist (500 mL/ha) 10. Classic (60 mL/ha) 11. Classic (60 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 12. Classic (60 mL/ha) + Assist (500 mL/ha)
Soja cv.'Embrapa 48' lycine max (L.) Merrill (2º trifólio expandido) capim marmelada chiaria plantaginea (Link) Hitchc. (3ª folha expandida) capim amargoso staria insularis (L.) Fedde (3ª folha expandida)	13. Select 240 CE (400 mL/ha) 14. Select 240 CE (400 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 15. Select 240 CE (400 mL/ha) + Assist (500 mL/ha) 1. Testemunha (água destilada) 2. Natur'l Óleo (500 mL/ha) 3. Assist (500 mL/ha) 4. Select 240 CE (400 mL/ha) 5. Select 240 CE (400 mL/ha) + Natur'l Óleo (500 mL/ha) 6. Select 240 CE (400 mL/ha) + Assist (500 mL/ha)
	capim marmelada chiaria plantaginea (Link) Hitchc. (3ª folha expandida) capim amargoso itaria insularis (L.) Fedde

A altura entre o topo das plantas e a ponta de pulverização foi de 0,5 m. O pulverizador foi equipado com pontas de pulverização do tipo jato plano marca Jacto 110-SF-02, espaçadas 0,5 m entre si. A pressão de trabalho foi de 276 kPa (40 lbf / pol²), produzida por um compressor de ar. O equipamento de pulverização deslocou-se a velocidade constante de 4,6 km/h durante a pulverização das caldas. Com as condições operacionais descritas, obteve-se uma vazão de 0,77 L/min e volume de 200 L/ha. Para cada tratamento aplicado colocou-se quatro lâminas de vidro de 2,5 x 7,5 cm, localizadas a 0,5 m abaixo da

ponta de pulverização. As lâminas de vidro foram utilizadas como alvos artificiais de referência. Durante a execução do Experimento 1 a temperatura da sala de pulverização foi de 23,5 °C e a umidade relativa do ar de 72 %. E na execução dos Experimentos 2 e 3 a temperatura da sala encontrava-se a 17,2°C e 75 % de umidade relativa do ar.

Efetuada a aplicação da calda de pulverização em seis plantas por tratamento, estas foram acondicionadas em embalagens plásticas de dimensão de $0,15 \times 0,25$ m. À cada embalagem plástica foram adicionados 10 mL de água destilada para a remoção da calda depositada na planta. Esta solução, proveniente da lavagem da planta, foi colocada em frascos de vidro, cor âmbar e tampa de rosca, os quais permaneceram armazenados em refrigerador (8 ± 3 °C) até o momento da análise.

Após a remoção da calda, as plantas foram secas e digitalizadas em um "scanner" para a obtenção da imagem da superfície foliar. E com o auxílio do software Image Tool 3.00 for Windows foi determinada a área foliar da planta.

Para a quantificação dos depósitos do traçador nas soluções de lavagem utilizou-se o espectrofotômetro UV PC 1910, marca Shimadzu operado pelo software UV Probe. A leitura da densidade óptica (absorbância) do traçador Azul Brilhante nas amostras, através de espectrofotometria, foi realizada no comprimento de onda de 630 nm, conforme constatação de Palladini (2000).

Para a determinação do volume de calda depositado, em cada calda pulverizada foram retirados volumes conhecidos (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 10 μL) com uma microseringa e diluídos em 10 mL de água destiladas. Após a determinação da densidade óptica (absorbância) a 630 nm dessas soluções foram construídas as curvas de calibração, segundo o modelo linear e determinando-se os parâmetros a e b da equação (E1) (Harris, 2001). O volume de calda depositado por planta foi determinado segundo a equação:

Volume de calda = (absorbância - a) / b (E1)

Após a determinação do volume de calda depositado por planta, dividiu-se o depósito total pela área foliar da planta, determinando-se dessa forma, a quantidade de calda depositada por unidade de área da planta, expressa em $\mu L/cm^2$.

6 Resultados e discussão

6.1 Características físico-químicas de emulsões com óleos minerais e óleos vegetais

6.1.1 Avaliação da tensão superficial estática

Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentados os valores médios de tensão superficial (mN/m) das soluções com óleos minerais e óleos vegetais, em diferentes concentrações, avaliados nessa primeira etapa do trabalho. Dentre os óleos minerais, com exceção do Sunspray E, os produtos atingiram valores de tensão superficial semelhantes em concentrações acima de 1%. Esses valores sugerem então a necessidade de utilização de um modelo matemático assintótico para explicar tal fato. Assim, utilizou-se o Modelo de Mitscherlich para representar este comportamento. O mesmo ocorreu em emulsões com óleos vegetais, exceto o Óleo Vegetal Nortox que apresentou grandes variações nos valores de tensão superficial, em concentrações acima de 1% (Tabela 7).

O parâmetro C da equação do Modelo de Mitscherlich representa a eficácia do produto na redução da tensão superficial. Quanto maior o valor deste parâmetro, menores valores de tensão superficial são obtidos em menores concentrações. Dentre os óleos minerais, o Assist, o Dytrol, o Iharol e o Mineral Oil apresentaram valores semelhantes do parâmetro C (Tabela 8). Sendo assim, demonstraram uma característica similar, reduzindo a tensão superficial em soluções com concentrações menores desses adjuvantes.

Tabela 6 – Valores médios de tensão superficial estática (mN/m) de óleos minerais em diferentes concentrações (%v/v) em solução aquosas.

Concentração			Ter	nsão super	ficial (mN	/m)		
	Assist	Attach	Dytrol	Iharol	Spinner	Sunspray E	Triona	Mineral Oil
0,025	71,13	71,37	69,35	69,69	70,99	71,31	70,16	68,81
0,050	62,78	69,91	61,34	61,83	69,68	70,07	70,45	64,88
0,100	46,75	68,7	46,85	49,76	68,99	69,57	70,52	55,25
0,25	36,77	55,96	37,31	34,96	62,03	69,52	61,75	35,89
0,50	32,59	41,75	32,63	30,42	55,3	70,26	52,64	31,94
0,75	29,94	37,32	32,27	27,95	46,11	69,87	49,99	29,54
1,0	28,45	33,38	30,46	26,83	47,35	69,70	47,71	29,36
1,5	28,78	30,43	26,01	26,15	40,38	70,15	44,31	29,77
2,0	29,05	29,48	27,62	24,89	38,39	70,06	40,09	28,18
2,5	28,97	29,19	26,73	25,86	38,20	70,52	40,22	28,85
3,0	29,68	28,42	26,04	24,83	36,46	69,84	35,27	27,64

Tabela 7 – Valores médios de tensão superficial estática (mN/m) de óleos vegetais em diferentes concentrações (% v/v) em soluções aquosas.

-		Tensão	superficial (mN/	/m)	
Concentração (% v/v)	Agrex' oil vegetal	Natur'l Óleo	Óleo Vegetal Nortox	Veget Oil	Crop Oil
0,025	66,03	69,37	68,72	61,70	55,43
0,05	55,03	59,39	64,31	56,91	43,43
0,10	52,07	52,06	57,98	43,49	40,58
0,25	34,98	34,08	55,06	34,59	32,25
0,50	32,40	32,83	55,42	29,34	32,28
0,75	27,54	31,74	54,28	27,85	28,97
1,0	27,59	28,43	51,89	27,38	29,92
1,5	28,41	27,79	37,12	26,99	29,41
2,0	27,73	27,48	41,87	26,36	28,48
2,5	26,45	27,02	43,94	26,56	28,78
3,0	26,02	26,33	34,58	25,87	28,37

Mendonça et al. (1999) obtiveram valores do parâmetro C para os surfatantes Extravon, Aterbane BR e Silwet L-77, respectivamente 39,62; 44,46 e 86,26. Portanto, estes valores foram bem superiores aos encontrados nas Tabelas 8 e 9. O valor máximo obtido com o óleo vegetal Crop Oil para esse parâmetro (8,353) foi ainda bem inferior aos obtidos pelos autores. Assim, os óleos utilizados como adjuvantes não apresentam

valores elevados do parâmetro C, ou seja, não são tão eficazes em reduzir a tensão superficial em baixas concentrações como adjuvantes que não contém óleo na sua formulação.

Tabela 8 – Resultados das análises de variância e regressão. Parâmetros obtidos da equação do Modelo de Mitscherlich para os óleos minerais.

Óleos Minerais	A	C	Tensão mínima (mN/m)	$F_{regress\~ao}$	\mathbb{R}^2	C.V.(%)
Assist	43,345	2,960	29,255	26232,56**	0,9818	3,305
Attach	44,331	0,885	28,269	124266,98**	0,9921	1,438
Dytrol	44,158	2,907	28,442	132646,69**	0,9788	1,494
Iharol	46,503	2,604	26,097	40645,35**	0,9923	2,975
Spinner	36,230	0,608	36,370	12648,49**	0,9928	3,030
Sunspray E	2,664	16,200	69,936	595,027**	0,8661	0,608
Triona	35,021	0,589	37,579	13304,43**	0,9848	2,788
Mineral Oil	44,016	2,385	28,584	14991,86**	0,9912	4,464

^{**} significativo no nível de 1% de probabilidade.

Tabela 9 – Resultados das análises de variância e regressão. Parâmetros obtidos da equação do Modelo de Mitscherlich para os óleos vegetais.

Óleos Vegetais	A	C	Tensão mínima (mN/m)	$F_{regress\~ao}$	\mathbb{R}^2	C.V.(%)
Agrex' oil	44,884	3,057	27,716	14348,11**	0,9874	4,550
Vegetal						
Natur'l Óleo	44,384	2,811	28,216	9413,36**	0,9866	5,663
Óleo Vegetal Nortox	32,662	0,754	39,938	493,93**	0,8084	5,730
Veget Oil	45,292	3,986	27,308	11734,60**	0,9930	5,080
Crop Oil	42,630	8,353	29,964	5836,97**	0,9787	6,105

^{**} significativo no nível de 1% de probabilidade.

Nas Figuras 3 a 15 estão representadas as funções do Modelo de Mitscherlich para os dados de tensão superficial estática em função da concentração da solução de óleos minerais e óleos vegetais nas emulsões. Conjuntamente, foram apresentados os valores médios de tensão superficial em função de cada concentração do óleo, denominados dados originais.

O óleo mineral Sunspray E apresentou uma característica exclusiva (Figura 8). Como pode ser observado na Tabela 6, não ocorreu redução significativa da tensão superficial, em nenhuma concentração testada. Esta característica se deve ao fato deste óleo

não se dispersar homogeneamente em água. Mesmo o produto sendo classificado como óleo emulsionável, quanto a sua formulação. Contudo, não foi verificada a formação da emulsão nas soluções preparadas. Observando os resultados das análises de variância e regressão na Tabela 8, verifica-se que a tensão superficial mínima foi de 69,936 mN/m. O valor do F da regressão foi baixo (595,027) quando comparado com os valores obtidos para outros produtos, apesar de significativo. Conseqüentemente, o coeficiente de determinação (R²) foi baixo (0,8661). Neste caso, o Modelo de Mitscherlich não apresentou bom ajuste a este conjunto de dados.

Raetano (2000) avaliando o uso do óleo mineral Sunspray E como espalhante e ou adesivo em pulverização, não constatou alteração da tensão superficial da calda ao adicioná-lo em água (72,6 mN/m) em concentrações a partir de 0,001 até 2,0 % v/v. O autor também constatou que cucurbitáceas (abóbora e pepino), e solanácea (tomate) exibiram sintomas de fitotoxicidade, em estádios iniciais de desenvolvimento, quando tratadas com o produto em água nas dosagens variando de 0,025 a 0,5 % v/v.

Ramos & Maziero (1995) estudaram a influência da concentração de Natur'l Óleo na calda de pulverização sobre o espectro das gotas. Os autores concluíram que o óleo em concentração igual ou superior a 0,16 % v/v se comportava de modo similar ao espalhante adesivo utilizado como padrão no teste. Este fato pode ser explicado pelos menores valores de tensão superficial estática em soluções aquosas com Natur'l Óleo, em concentrações superiores a 1% (v/v).

Matuo et al. (1989), em estudo de avaliação do efeito de adjuvantes sobre as propriedades físicas da calda de pulverização, constataram redução significativa da tensão superficial quando o óleo mineral Joint Oil foi adicionado à água. Os valores de tensão superficial estática nas dosagens de 0,25; 0,50 e 1,0 % do óleo mineral em água foram 31,6; 31,2 e 30,8 mN/m, respectivamente. Os valores da tensão superficial (mN/m) obtidos com o óleo mineral Joint Oil, em tensiômetro marca Krüss modelo K10T à temperatura de 20 ±1°C, foram próximos aos obtidos com os óleos minerais Assist, Dytrol, Iharol e Mineral Oil os quais mostraram melhor atuação na redução da tensão superficial na mesma faixa de concentração entre os óleos minerais em teste nessa pesquisa.

Quando se compararam os valores de tensão superficial mínima dos óleos minerais (Tabela 8), segundo o Modelo de Mitscherlich, o óleo mineral Iharol apresentou o menor valor para este parâmetro (26,097 mN/m). Na Tabela 9, o óleo Veget Oil foi o produto que apresentou valor menor para este parâmetro, 27,308 mN/m.

Os óleos vegetais estudados apresentaram valores do coeficiente de variação (C.V.) superiores aos obtidos com os óleos minerais (Tabelas 8 e 9). Isto se deve às grandes variações dos pesos das gotas dentro de cada tratamento avaliado.

Os óleos minerais Attach, Spinner e Triona não foram eficientes em reduzir tensão superficial quando utilizados em concentrações baixas, conforme observado nas Figuras 4, 7 e 9. Logo, os valores do parâmetro C para estes produtos foram, respectivamente 0,885; 0, 608 e 0,589; sendo estes os mais baixos entre os valores obtidos em soluções de óleos minerais.

Na Figura 13 pôde-se observar que os dados de tensão superficial obtidos com o Óleo Vegetal Nortox não apresentaram bom ajuste ao modelo de Mitscherlich. Isto pode ser comprovado pelo baixo valor do coeficiente de determinação (0,8084) e baixo valor de F da regressão em consequência das grandes variações dos valores médios dos dados originais(Tabela 9).

Dentre os óleos minerais podemos destacar os produtos Assist, Dytrol, Iharol e Mineral Oil como mais eficazes por apresentarem maiores valores do parâmetro C e as menores tensões superficiais mínimas, conforme a Tabela 8.

O óleo vegetal Veget Oil apresentou o menor valor de tensão superficial mínima ajustada com o modelo (27,308 mN/m) entre os óleos vegetais e um valor intermediário do parâmetro C (3,986), observado na Tabela 9. Entretanto, o óleo vegetal Crop Oil apresentou alto valor do parâmetro C (8,353) mostrando assim sua eficácia de redução de tensão superficial em menores concentrações e também apresentou um menor valor de tensão superficial mínima (29,964 mN/m).

A eficácia de um determinado adjuvante na redução da tensão superficial em soluções aquosas é determinada por dois parâmetros. O primeiro corresponde a sua capacidade de reduzir a tensão superficial em soluções aquosas concentradas e o segundo à sua capacidade de atingir a tensão superficial mínima em soluções aquosas menos concentradas. Este último parâmetro é determinado pelo parâmetro C do Modelo de

Mitscherlich. Assim, em eficácia na redução da tensão superficial, destacaram-se os seguintes óleos minerais: Iharol, Assist, Mineral Oil e Dytrol; e os seguintes óleos vegetais: Veget Oil, Natur'l Óleo, Agrex'oil Vegetal e Crop Oil.

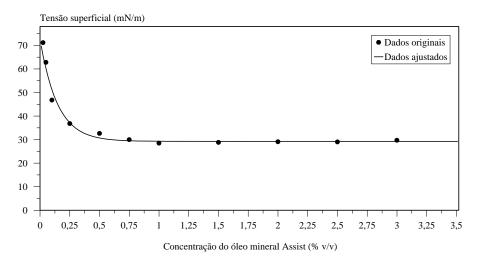


Figura 3 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Assist, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

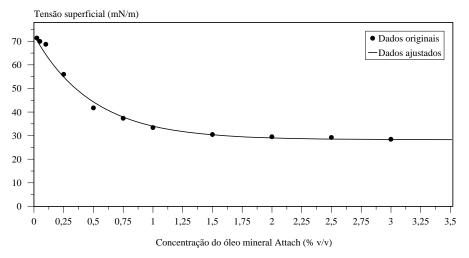


Figura 4 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Attach, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

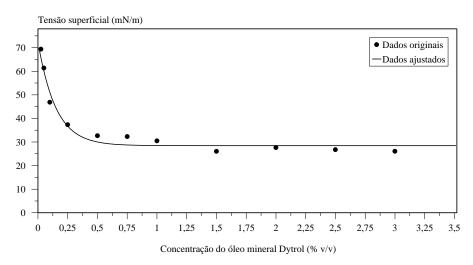


Figura 5 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Dytrol, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

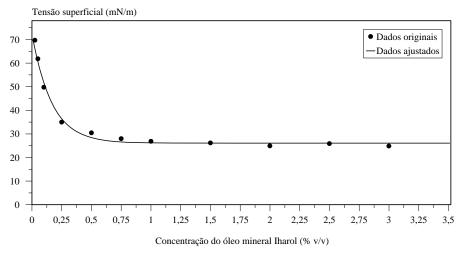


Figura 6 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Iharol, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

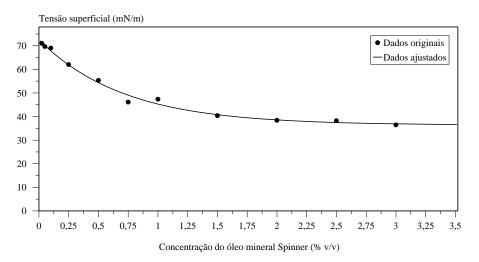


Figura 7 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Spinner, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

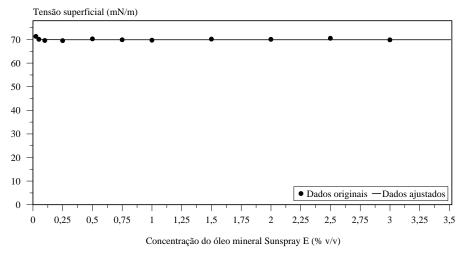


Figura 8 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Sunspray E, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

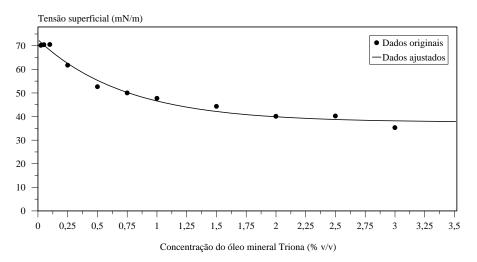


Figura 9 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Triona, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

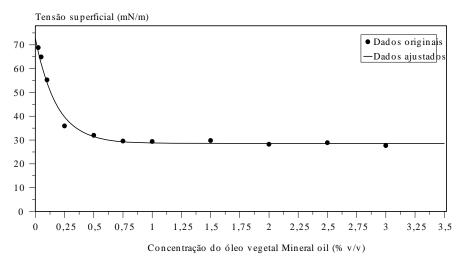


Figura 10 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo mineral Mineral Oil, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

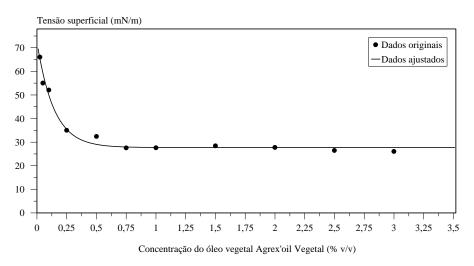


Figura 11 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo vegetal Agrex'oil Vegetal, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

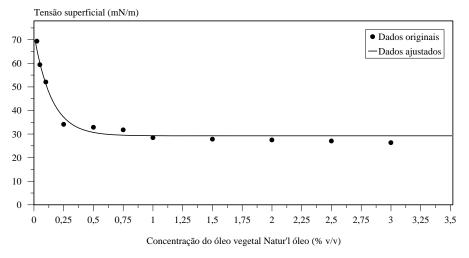


Figura 12 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo vegetal Natur'l Óleo, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

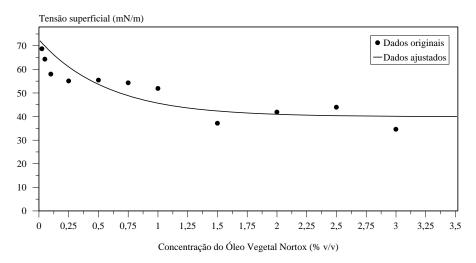


Figura 13 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do Óleo Vegetal Nortox, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

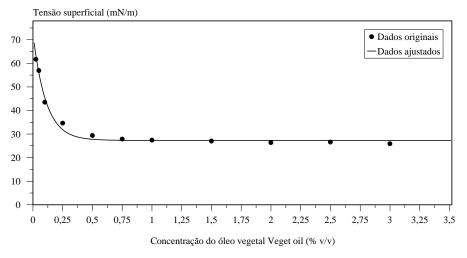


Figura 14 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo vegetal Veget Oil, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

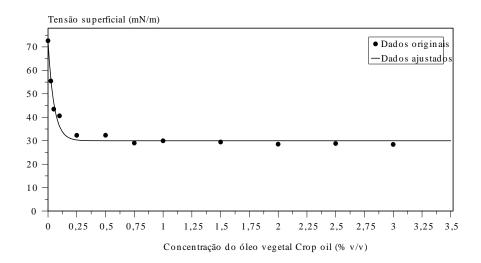


Figura 15 – Tensões superficiais (mN/m) da solução em função da concentração (% v/v) do óleo vegetal Crop Oil, estimadas segundo o Modelo de Mitscherlich.

6.1.2 Avaliação da estabilidade da emulsão

A água e o óleo não se misturam, formam uma mistura bifásica, devido às diferenças nas características químicas de suas moléculas, ou seja, o óleo é uma molécula hidrofóbica (apolar) e a água hidrofílica (polar). No entanto, para que as moléculas do óleo fiquem dispersas de maneira homogênea na calda de pulverização, os fabricantes dos óleos utilizados na agricultura adicionam à sua formulação emulsificantes, tornando-os óleos emulsionáveis. A emulsão é formada por molécula de óleo "coberta" pelas moléculas dos emulsificantes, arranjadas com a sua extremidade apolar voltada para o óleo e a outra extremidade polar voltada para a água, este tipo de arranjo espacial das moléculas é chamado micela. Quanto mais estável a emulsão, ou a permanência das micelas na calda durante o período de pulverização, mais homogênea será a distribuição do óleo na cobertura vegetal da área tratada. Quando os emulsificantes adicionados às formulações de óleos não são eficazes para manter a micela formada, ocorrerá a separação das fases. Assim, durante uma pulverização será necessário manter o agitador no tanque de pulverização constantemente ligado para que a mistura permaneça monofásica. Outro problema que pode ocorrer durante uma pulverização de herbicidas associados aos óleos, quando a mistura está bifásica, é a

aplicação de diferentes doses do herbicida, caso ele tenha baixa solubilidade em água. Dessa forma, algumas áreas poderão receber a calda menos concentrada, com a dose menor que a desejada do herbicida e outras áreas serão pulverizadas com óleo contendo uma concentração maior do herbicida, ocasionando em alguns casos fitotoxicidade na cultura ou falhas no controle de plantas daninhas.

A espuma formada com a adição dos óleos na calda de pulverização não é uma característica desejável, dado que durante o preparo da calda no tanque de pulverização, geralmente cessam a adição de água quando a espuma começa a transbordar do tanque. Assim, a espuma ocupa um volume que deveria estar preenchido pela água, tornando a calda mais concentrada podendo até causar injúrias à cultura no caso de aplicações em pósemergência de herbicidas seletivos. Entretanto, há falta de informações científicas sobre este assunto.

Nas Tabelas 10 e 11 estão apresentados os dados médios do volume de espuma formado após dez minutos de agitação mecânica em soluções de óleos a 0,25% e 1%, respectivamente, seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso. Também, estão apresentados os valores médios da tensão superficial estática das soluções nas concentrações utilizadas. Logo após a agitação (0 hora) observa-se que as soluções aquosas com o óleo mineral Iharol, em ambas concentrações, produziram um volume grande de espuma de 50,00 mL e 55,25 mL, respectivamente para 0,25% e 1%. O óleo mineral Assist, também produziu um grande volume de espuma, 35,25 mL na solução a 0,25 % e 44,75 mL a 1%, entretanto diferiu estatisticamente dos valores obtidos com o produto Iharol. Nos períodos com 1; 2,5 e 5 horas de avaliação do volume de espuma do óleo Iharol, este apresentou os maiores volumes entre os produtos testados, em ambas concentrações em teste. Neste mesmo período, os volumes de espuma das soluções a 0,25% contendo os óleos minerais Spinner, Sunspray E e Triona e alguns óleos vegetais (Agrex'oil Vegetal, Natur'l Óleo, Óleo Vegetal Nortox e Veget Oil) não diferiram estatisticamente entre si, apresentando os menores valores de volume de espuma conforme a Tabela 10. Quando a concentração da solução foi aumentada para 1% (Tabela 11), os óleos acima mencionados com exceção do Agrex'oil Vegetal, Natur'l Óleo e Crop Oil, também apresentaram os menores volumes de espuma, não diferindo estatisticamente entre si, nas avaliações de 0; 1 e 2,5 horas.

Os menores valores de tensão superficial de soluções aquosas na concentração de 1% (Tabela 11) foram obtidos com os óleos Iharol, Agrex'oil Vegetal e o Veget Oil, e seus valores não diferiram estatisticamente entre si. Porém, apresentaram valores de volume de espuma 55,25 mL; 10,50 mL e 2,75 mL, respectivamente. Assim, constata-se que o melhor produto foi o Veget Oil, quando se avaliou conjuntamente: menor valor de tensão superficial e menor volume de espuma. Então, para a determinação do melhor adjuvante a ser adicionado à calda, a tensão superficial não deverá ser o único parâmetro a ser avaliado. Portanto, deve-se observar a tensão superficial do produto na solução a ser utilizada e o volume de espuma que esta solução produz após agitação. Nas Tabelas 10 e 11 verifica-se que o menor valor de tensão superficial muitas vezes não está relacionado ao maior volume de espuma. Considerando que, além dos emulsificantes que são acrescentados às formulações dos óleos, poderão ser também adicionados antiespumantes, os quais podem não interfer na eficácia do adjuvante na redução da tensão superficial de soluções aquosas.

Soluções aquosas com o óleo vegetal Crop oil a 0,25 % apresentaram três características desejáveis a um adjuvante quando adicionado à calda de pulverização: apresentaram um baixo valor de tensão superficial, alto valor do parâmetro C e também pequeno volume de espuma após agitação (Tabelas 9 e 10).

Em 24 horas de descanso, com exceção do Assist, Attach, Mineral oil e Crop oil, todas as outras soluções avaliadas não apresentaram mais espuma, em ambas concentrações (Tabelas 10 e 11). Observou-se durante as avaliações que a espuma formada foi retraída e transformou-se em uma camada delgada de emulsão, no decorrer do período de descanso. A velocidade desta transformação variou nos respectivos tratamentos, sendo o óleo mineral Triona e o Sunspray E os produtos que apresentaram velocidades maiores de retração da espuma; com 2,5 horas de descanso já não havia mais espuma nas soluções aquosas a 0,25 % (Tabela 10).

Nas Tabelas 10 e 11 foram apresentados os valores dos F do contraste entre óleo mineral "versus" óleo vegetal e os respectivos valores de alfa. Assim, quando os produtos foram comparados em grupos, conforme sua origem, os valores de tensão superficial de soluções aquosas contento óleos vegetais foram menores que os valores de óleos minerais. As médias para óleos vegetais foram: 38,18 mN/m e 33,04 mN/m, respectivamente para soluções a 0,25% e 1 %. Para os óleos minerais foram: 49,27 mN/m e 39,15 mN/m,

respectivamente a 0,25% e a 1%. Quanto ao volume de espuma, em ambas concentrações, e nos períodos de 0, 1, 2,5 e 5 horas, os óleos minerais produziram e mantiveram mais espuma que os vegetais com valores de F do contraste significativos.

As velocidades de retração da espuma das soluções aquosas a 0,25 % e 1 % do óleo mineral Assist foram semelhantes e, após 24 horas de descanso, as soluções apresentavam ainda pequena quantidade de espuma, embora com volume maior a 1% (Tabela 10 e 11). Observa-se o mesmo comportamento do óleo Attach, embora este óleo tenha produzido menor quantidade de espuma na solução a 0,25 %.

O óleo mineral Dytrol produziu uma quantidade de espuma bem inferior em soluções aquosas a 0,25% do que a 1% após dez minutos de agitação. Neste produto não havia mais espuma quando as amostras foram submetidas a 24 horas de descanso. O mesmo ocorreu com o óleo Mineral Oil, a menor concentração apresentou menor quantidade de espuma e esta retraiu completamente com 24 horas de descanso.

As camadas de espuma com volumes inferiores a dois mililitros apresentavam a forma de um anel de espuma em torno da circunferência do frasco (proveta) na superfície do líquido.

Os óleos minerais Spinner e Triona formaram pouca quantidade de espuma após a agitação como pode ser observado nas Tabelas 10 e 11, e após 10 horas de descanso já não havia mais espuma nas soluções. O óleo mineral Sunspray E, em ambas concentrações testadas, produziu camadas muito pequenas de espuma, que logo se desfizeram e com uma hora de descanso não estavam mais presentes na solução. Soluções aquosas do Óleo Vegetal Nortox na concentração 0,25 % não produziram espuma e a 1% produziram pequeno volume de espuma e após cinco horas de descanso a espuma já havia sido retraída.

A velocidade de retração da espuma dos óleos vegetais Agrex'oil Vegetal e Natur'l Óleo apresentou mesmo comportamento. Na menor concentração (0,25 %) o volume de espuma foi muito pequeno e desapareceu depois de 24 horas de descanso (Tabela 10). E na maior concentração (1%) seus valores de volume de espuma não diferiram estatisticamente até 2,5 horas de descanso (Tabela 11). O único óleo vegetal que apresentou espuma depois de 24 horas de descanso foi o Crop Oil.

O óleo vegetal Veget Oil apresentou uma pequena camada de espuma até cinco horas de descanso da solução a 0,25 %. A 1% a solução também apresentou um

volume pequeno de espuma (2,75 mL) com pouca variação no volume até dez horas e retração total somente após 24 horas de descanso.

Tabela 10 - Valores médios do volume de espuma e tensão superficial estática de óleos minerais a 0,25%, após dez minutos de agitação seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso.

	Tensão						
Produto	superficial		V	olume de e	spuma (m	L)	
	(mN/m)	0 h	1 h	2,5 h	5 h	10 h	24 h
Assist (OM)	36,77 d	35,25 b	18,00 b	10,25 b	5,25 b	4,12 b	2,25 a
Attach (OM)	55,96 c	3,75 d	1,37 de	1,00 de	1,00 d	1,00 de	1,00 b
Dytrol (OM)	37,31 d	7,75 c	4,12 c	3,25 c	1 d	0,57 ef	0 c
Iharol (OM)	34,96 ef	50,00 a	34,62 a	32,37 a	18 a	6,25 a	0 c
Spinner (OM)	62,03 b	1,75 de	1,45 de	0,50 ef	0 d	0 f	0 c
Sunspray E (OM)	69,52 a	1,00 de	0 e	0 f	0 d	0 f	0 c
Triona (OM)	61,75 b	0,87 de	0,77 de	0 f	0 d	0 f	0 c
Mineral Oil (OM)	35,89 de	6,75 c	4,25 c	4,12 c	3,50 c	3,00 c	0 c
Agrex' oil vegetal (OV)	34,98 ef	0,50 e	0,50 e	0,50 ef	0,50 d	0,50 ef	0 c
Natur'l óleo (OV)	34,08 f	0,30 e	0,30 e	0,30 ef	0,30 d	0,30 f	0 c
Óleo vegetal Nortox (OV)	55,06 c	0 e	0 e	0 f	0 d	0 f	0 c
Veget Oil (OV)	34,59 ef	0,22 e	0,22 e	0,20 ef	0,20 d	0 f	0 c
Crop Oil (OV)	32,25 g	2,50 de	2,12 d	1,62 d	1,50 d	1,50 d	1,25 b
C.V. (%)	4,63	23,87	21,43	14,93	45,27	31,25	55,66
F trat	632,28*	236,82*	324,40*	828,29*	82,40*	89,40*	52,58*
Dms	1,501	2,905	1,598	0,889	1,558	0,593	0,281
Fonte de variação (contra	aste)/ F(alfa)						
Óleo mineral vs óleo	2076,26	254,14	210,91	172,94	133,45	58,14	2,34
vegetal	(0,001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,1298)

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade, pelo Teste t.

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste t (p>0,05).

OM: óleo mineral e OV: óleo vegetal

Tabela 11 - Valores mádios do volume de espuma e tensão superficial estática de óleos minerais a 1 %, após dez minutos de agitação seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso.

Produto	Tensão superficial		Vo	olume de e	spuma (m	L)	
	(mN/m)	0 h	1 h	2,5 h	5 h	10 h	24 h
Assist (OM)	28,45 g	44,75 b	21,00 b	15,00 b	7,00 bc	4,25 bc	1,75 ab
Attach (OM)	33,38 d	40,75 b	21,75 b	21,75 b 8,00 cd 4,50 d		3,75 bc	0,75 c
Dytrol (OM)	30,46 e	25,25 c	9,00 cd	6,50 cde	1,87 f	1,87 d	0 d
Iharol (OM)	26,83 h	55,25 a	47,32 a	39,62 a	11,55 a	4,75 b	0 d
Spinner (OM)	47,35 c	3,00 f	2,75 efg	1,75 gh	1,65 f	0 e	0 d
Sunspray E (OM)	69,70 a	0,25 f	0 g	0 h	0 g	0 e	0 d
Triona (OM)	47,71 c	2,12 f	1,65 fg	1,47 gh	1,47 f	0 e	0 d
Mineral Oil (OM)	29,36 f	16,00 d	9,12 c	8,12 c	7,75 b	7,12 a	1,25 bc
Agrex' oil vegetal (OV)	27,59 h	10,50 e	8,00 cd	7,25 cd	6,00 c	6,00 a	0 d
Natur'l óleo (OV)	28,43 g	9,50 e	5,75 de	5,00 def	3,00 e	1,50 d	0 d
Óleo vegetal Nortox (OV)	51,89 b	2,00 f	1,50 fg	1,50 gh	0 g	0 e	0 d
Veget Oil (OV)	27,38 h	2,75 f	2,12 fg	2,00 fgh	1,75 f	1,75 d	0 d
Crop Oil (OV)	29,92 ef	13,75 de	4,25 ef	3,75 efg	3,50 de	3,12 c	2,25 a
C.V. (%)	2,879	19,48	22,13	27,86	19,95	31,14	101,15
F trat	2347,36*	119,24*	131,79*	94,54*	74,61*	35,15*	11,44*
Dms	0,763	4,842	3,268	3,064	1,083	1,169	0,668
Fonte de variação (contr	aste)/ F(alfa)						
Óleo mineral vs óleo	631,73	390,36	361,72	187,68	33,07	1,74	0,03
vegetal	(0,0001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,0001)	(0,1909)	(0,8547)

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade, pelo Teste t.

Médias seguidas de mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste t (p>0,05).

OM: óleo mineral e OV: óleo vegetal

Nas Tabelas 12 e 13 observa-se a quantidade de camadas formadas nas soluções aquosas de óleos minerais a 0,25 % e 1%, respectivamente, e seus respectivos volumes e nota visual atribuída a cada camada.

Tabela 12 - Valores médios do volume (mL) das camadas formadas e notas visuais a estas atribuídas nas soluções de óleos minerais a 0,25 %, após dez minutos de agitação, seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso.

Produto					-								
		0 h		1 h		2,5 h	l	5 h		10 h		24 1	1
		V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
Assist	Camada 1	48,75	0	49,125	0	49,625	0	49,625	0	49,625	0	49,625	0
Attach	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0
Dytrol	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	49,5	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		0,5	0
Iharol	Camada 1	48,75	0	48,875	0	48,875	0	50	0	50	0	49,425	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		0,525	0
Spinner	Camada 1	49,375	0	50	0	49,55	0	49,1	0	49,1	0	49,1	0
	Camada 2	0		0		0,45	1	0,9	1	0,9	1	0,9	1
Sunspray E	Camada 1	50	0	49	0	48,625	0	48,625	0	48,625	0	48,325	0
	Camada 2	0		1	1	1,375	2	1,375	2	1,375	2	1,675	3,5
Triona	Camada 1	50	0	50	0	49	0	49	0	49	0	49	0
	Camada 2	0		0		1	0	1	0	1	0	1	0
Mineral Oil	Camada 1	49,25	0	49,375	0	49,625	0	49,75	0	49,75	0	48,25	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		1,75	0

V: volume da camada (mL), N: nota visual (0: mais estável e 4: menos estável)

Na Tabela 12 nota-se que os óleos minerais Assist e Attach em soluções a 0,25 % não apresentaram a formação de uma segunda camada de emulsão. Estes produtos, após agitação e descanso, formaram apenas espuma. Os dois produtos não se comportaram de maneira semelhante na concentração a 1% (Tabela 13). Enquanto o óleo mineral Asssit apresentou uma só camada e reduziu o volume do líquido, o óleo Attach formou uma camada superficial de emulsão após 2,5 horas de descanso. A redução do volume do líquido ocorreu quando parte da solução foi destinada para a produção da espuma.

Os óleos minerais Dytrol, Iharol e Mineral Oil apresentam a mesma característica, formaram uma camada superficial de emulsão somente após 24 horas de descanso depois da agitação e a origem destas camadas deveu-se a retração total da espuma, em ambas concentrações.

O óleo mineral Iharol, na concentração de 1%, foi o único produto que formou duas camadas de emulsão com 24 horas de descanso (Tabela 13).

Tabela 13 - Valores médios do volume (mL) das camadas formadas e notas visuais a estas atribuídas nas soluções de óleos minerais a 1 % após 10 minutos de agitação seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso.

Produto		0 h		1 h		2,5 h		5 h		10 h		24 1	1
		V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
Assist	Camada 1	48,875	0	49,5	0	49,75	0	49,75	0	49,75	0	49,75	0
Attach	Camada 1	49,25	0	49,625	0	47,75	1	48	1	48	1	48,5	2
	Camada 2	0		0		2,25	0	2	0	2	0	1,5	0
Dytrol	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		1,125	0
Iharol	Camada 1	49	0	49,225	0	49,375	0	49,45	0	49,35	0	48,925	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		0,525	0
	Camada 3	0		0		0		0		0		0,55	0
Spinner	Camada 1	49,625	0	49,75	0	49,75	0	49,625	0	48,35	0	48,35	0
	Camada 2	0		0		0		0		1,65	0	1,65	0
Sunspray E	Camada 1	48,25	0	48,375	0	48,125	0	48	0	48	0	48,9	0
	Camada 2	1,75	3,5	1,625	4	1,875	4	2	4	2	4	1,1	3,5
Triona	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	49,525	0	49,525	0
	Camada 2	0		0		0		0		1,475	0	1,475	0
Mineral Oil	Camada 1	48,875	0	49	0	49	0	49	0	49	0	49	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		0,875	0

V: volume da camada (mL), N: nota visual (0: mais estável e 4: menos estável)

Outros produtos como o Spinner e o Triona, formaram uma camada superficial de emulsão já com 2,5 horas de descanso nas soluções a 0,25% (Tabela 12). Estes produtos quando aumentada a concentração para 1 %, apresentaram um retardamento na formação desta camada superficial para dez horas de descanso (Tabela 13).

O óleo mineral Sunspray E apresentou duas camadas distintas de emulsão, sendo a segunda pouco estável, logo após a agitação na solução a 1 % e após uma hora de descanso na solução a 0,25 %.

Nas Tabelas 14 e 15 estão apresentados os dados médios do volume das camadas formadas após agitação e suas notas visuais quanto ao nível de estabilidade das camadas formadas nas soluções a 0,25 % e 1% dos óleos vegetais.

Nas soluções a 0,25 % observam-se três grupos distintos (Tabela 14). O primeiro representado pelos óleos Agrex'oil Vegetal e Veget Oil, onde a segunda camada da emulsão, a mais superficial, foi formada depois de 24 horas e 10 horas de descanso, respectivamente. O segundo grupo pertence aos óleos vegetais Natur'l óleo e Crop Oil, que não formaram nenhuma outra camada mesmo depois de 24 horas de descanso. O óleo vegetal Nortox pertence ao último grupo, apresentando a segunda camada de emulsão uma hora de descanso após a agitação. E quando aumentada a concentração da solução para 1 % este produto retardou a formação da camada para 5 horas (Tabela 15).

Tabela 14 - Valores médios do volume (mL) das camadas formadas e notas visuais a estas atribuídas nas soluções de óleos vegetais a 0,25 %, após dez minutos de agitação, seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso.

Produto													
		0 1	h	1 h	1 h			5 h	5 h			24 h	
		V	N	V	N	V	N	V	N	V	N	V	N
Agrex' oil vegetal	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	49,5	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		0,5	0
Natur'l óleo	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0
Óleo vegetal Nortox	Camada 1	50	0	49,375	0	49,375	0	49,125	0	49,125	0	49,125	0
	Camada 2	0		0,625	0	0,625	0	0,875	0	0,875	0	0,875	0
Veget Oil	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	49,775	0	49,375	0
	Camada 2	0		0		0		0		0,225	0	0,625	0
Crop Oil	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0

V: volume da camada (mL), N: nota visual (0: mais estável e 4: menos estável)

Nas soluções de 1 % de Agrex'oil vegetal, Veget Oil e Crop Oil observa-se que ocorreu a formação da segunda camada de emulsão somente após 24 horas de descanso (Tabela 15). O óleo vegetal Natur'l óleo na maior concentração avaliada (1%) produziu a segunda camada de emulsão em 2,5 horas de descanso após agitação.

Com a finalização da determinação de algumas propriedades físicoquímicas de soluções aquosas contendo óleos minerais e óleos vegetais, pode-se selecionar um adjuvante de cada origem para ser utilizado nas etapas subseqüentes, os quais foram utilizados a 0,25%. Para esta seleção foram realizadas três observações: 1) menor tensão superficial na respectiva concentração, 2) menor produção de espuma após agitação e 3) disponibilidade do produto no comércio. Os três óleos minerais que apresentaram as características 1 e 2 foram: Assist, Iharol e Mineral Oil (Tabela 10). Entretanto, optou-se pelo Assist que produziu menos espuma que o Iharol e estava disponível no comércio. Os óleos vegetais que adequaram-se aos itens 1 e 2 foram: Agrex'oil Vegetal, Natur'l Óleo e Veget Oil. Optou-se pelo Natur'l Óleo que estava disponível no comércio.

Tabela 15 - Valores médios do volume (mL) das camadas formadas e notas visuais a estas atribuídas nas soluções de óleos vegetais a 1 %, após dez minutos de agitação, seguido de 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24 horas de descanso.

Produto													
		0 h	0 h		1 h		2,5 h		5 h		10 h		l
		V	N	v	N	V	N	V	N	v	N	V	N
Agrex' oil vegetal	Camada 1	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	48,4	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		1,6	0
Natur'l óleo	Camada 1	50	0	50	0	49,25	0	49,25	0	48,875	0	48	0
	Camada 2	0		0		0,75	0	0,75	0	1,125	0	2	0
Óleo vegetal Nortox	Camada 1	50	0	50	0	50	0	48,375	0	48,375	0	48,375	0
	Camada 2	0		0		0		1,625	0	1,625	0	1,625	0
Veget Oil	Camada 1	49,125	0	49,5	0	49,5	0	49,5	0	49,5	0	48,625	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		1,375	0
Crop Oil	Camada 1	49,375	0	49,625	0	49,625	0	49,25	0	49,25	0	49	0
	Camada 2	0		0		0		0		0		1	0

V: volume da camada (mL), N: nota visual (0: mais estável e 4: menos estável)

6.2 Efeito da adição de óleo mineral e óleo vegetal em superfícies foliares

6.2.1 Análise ultra-estrutural de superfícies foliares

Nesta etapa foi observado o efeito da aplicação da calda de pulverização do herbicida Classic contendo como ingrediente ativo o chlorimuron-ethyl, associado ou não ao óleo mineral Assist, sobre as superfícies foliares de plantas de soja e algumas plantas daninhas (*Commelina benghalensis, Ipomoea grandifolia* e *Euphorbia heterophylla*) observadas em microscópio eletrônico de varredura. Com isso, foi possível observar alterações nas superfícies foliares destas plantas proporcionadas pela calda de pulverização, ou seja, modificações na estrutura das ceras epicuticulares, como a dissolução destas. A forma do depósito não foi possível de ser observada com o tipo de processamento adotado para as amostras das espécies vegetais.

No Brasil, vêm sendo realizadas pesquisas envolvendo análises ultraestruturais de algumas plantas daninhas, com objetivos apenas de caracterizá-las (Mendonça, 2000a; Albert & Victoria Filho, 2002; Mendonça et al., 2002; Ferreira et al., 2002). Porém este estudo direcionado em avaliar o efeito da calda de pulverização sobre a superfície foliar é inédito no país. Apesar destes estudos serem bem difundidos em pesquisas internacionais (Hart & Young, 1987; Nalewaja et al. 1992; Mcwhorter & Ouzts, 1994).

Na Figura 16 está apresentada a superfície foliar adaxial de soja (cv Embrapa BR 48) pulverizada somente com água destilada (testemunha). Na Figura 16A observa-se a presença de tricomas em visão geral da superfie foliar adaxial da soja. As ceras epicuticulares apresentam-se na forma de cristais (Figuras 16B, 16C e 16D) e, também, foi observada a presença de estômato (Figuras 16B e 16C).

Na superfície foliar adaxial de plantas de soja, pulverizada com o óleo mineral Assist, observou-se alterações nas ceras epicuticulares (Figura 17). Na forma original as ceras apresentam-se sob a forma de cristais, porém a solução aquosa contendo o óleo mineral transformou-as em pequenas escamas com aspecto de amassadas (Figura 17D), surgindo pequenas placas em substituição aos cristais.

Na Figura 18 observa-se que a pulverização de soluções aquosas contendo o herbicida Classic promoveu dissolução e remoção das ceras epicuticulares nas células epidérmicas (Figuras 18C e 18D). Na Figura 18D observa-se intensa remoção dos cristais presentes na superfície foliar.

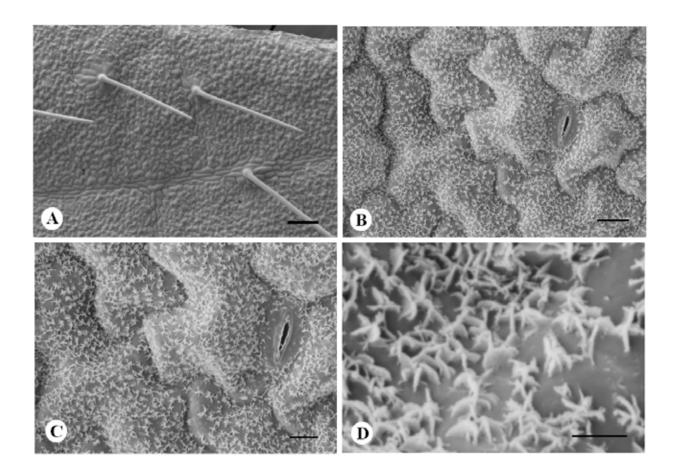


Figura 16 – Superfície foliar adaxial de soja (cv 'Embrapa BR 48') pulverizada com água (testemunha). A: Visão geral da superfície foliar (348x); B: Detalhe da superfície foliar (3500x); C: Detalhe de células epidérmicas e estômato (5000x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28130x). Barra: 90, 9, 6 e 2 μm, respectivamente.

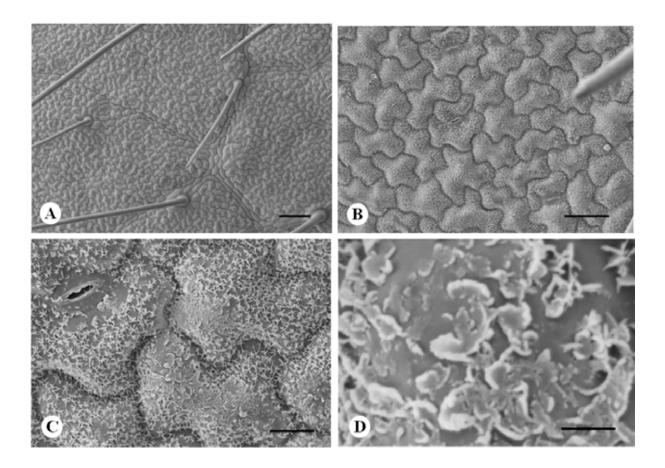


Figura 17 – Superfície foliar adaxial de soja (cv 'Embrapa BR 48') pulverizada com o óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (353x); B: Detalhe da superfície foliar (1490x); C: Detalhe de células epidérmicas e estômato (5060x) e
D: Detalhe das ceras epicuticulares (28230x). Barra: 90, 30, 9 e 2 μm, respectivamente.

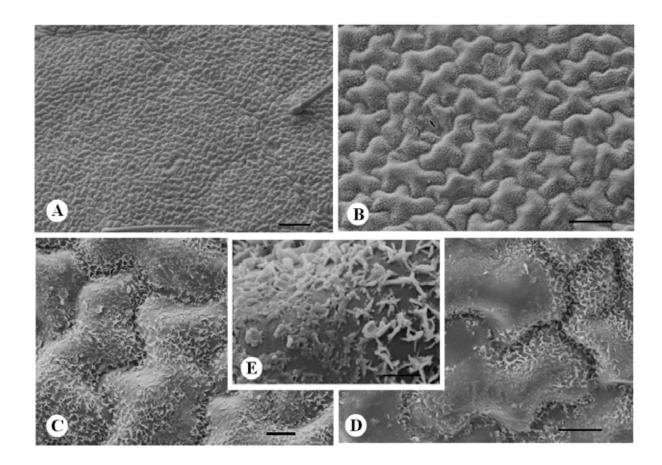


Figura 18 – Superfície foliar adaxial de soja (cv 'Embrapa BR 48') pulverizada com o herbicida Classic. A: Visão geral da superfície foliar (352x); B: Superfície foliar (1500x); C: Detalhe da superfície foliar (5010x); D: Detalhe da superfície foliar (5010x) e E: Detalhe das ceras epicuticulares (28130x). Barra: 90, 30, 9, 6 e 2 μm, respectivamente.

Na Figura 19 observa-se o efeito da interação do herbicida Classic com o óleo mineral Assist sobre a superfície foliar de plantas de soja. O efeito foi bem evidente na modificação da forma original da cera, quando em aumento próximos a 5000x (Figura 19C e 19D) observando-se uma camada bem distinta de cera sobre as células epidérmicas. Em aumentos próximos a 28000x (Figura 19E) observa-se os cristais de ceras epicuticulares dissolvidos, formando pequenas placas. Esta informação pode comprovar efeitos de fitotoxicidade na cultura da soja observados empiricamente no campo durante o controle de plantas daninhas utilizando esta calda de pulverização, onde a dissolução da cera pode aumentar a área de contato do produto com a cutícula e facilitar a absorção deste produto, excedendo as concentrações toleradas pela cultura para promover a seletividade ao herbicida.

Nas Figuras 20 e 21 estão apresentadas as fotografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície foliar de trapoeraba (*C. benghalensis*), sem a aplicação de produtos fitossanitários e com a aplicação do óleo mineral Assist, respectivamente. Nas Figuras 20D e 21D, observa-se que as ceras epicuticulares da superfície das células epidérmicas apresentam-se na forma de estrias.

A superfície foliar de trapoeraba após a pulverização com o herbicida Classic apresentou pequenas erupções com a desorganização das ceras epicuticulares, conferindo aspecto "pipocado" à superfície (Figura 22D). Esta mesma alteração na superfície da célula epidérmica foi observada em superfície foliar de trapoeraba após a aplicação do Classic associado ao óleo mineral Assist (Figuras 23D e 23E).

As células epidérmicas da superfície adaxial de corda de viola (*I. grandifolia*) apresentam cera epicuticular em forma de estrias paralelas quando localizadas ao redor da célula epidérmica e entrelaçadas como uma rede no centro da célula (Figura 24). Entretanto, a adição do óleo mineral Assist provocou "amassamento" nas ceras epicuticulares (Figuras 25C, 25D e 25E), principalmente na região central das células epidérmicas.

A aplicação do herbicida Classic em superfície foliar de corda de viola não proporcionou alterações na forma da suas ceras epicuticulares (Figura 26), apresentandose como a Figura 24, onde se aplicou apenas água destilada.

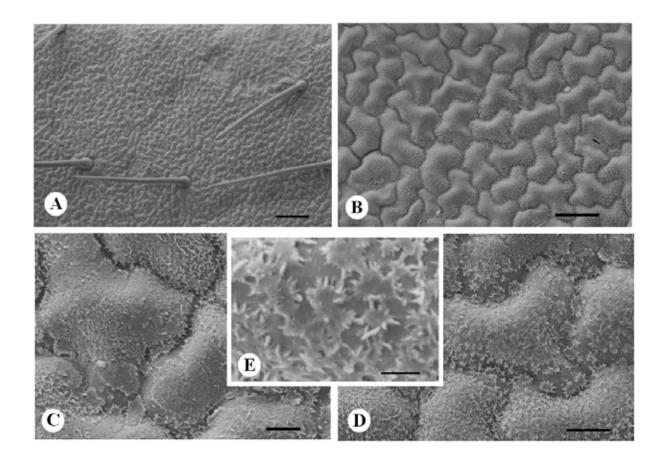


Figura 19 – Superfície foliar adaxial de soja (cv 'Embrapa BR 48') pulverizada com o herbicida Classic em adição ao óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (350x); B: Superfície foliar (1540x); C: Detalhe da superfície foliar (5130x);
D: Detalhe da superfície foliar (5730x) e E: Detalhe das ceras epicuticulares (28920x). Barra: 90, 30, 9, 6 e 2 μm, respectivamente.

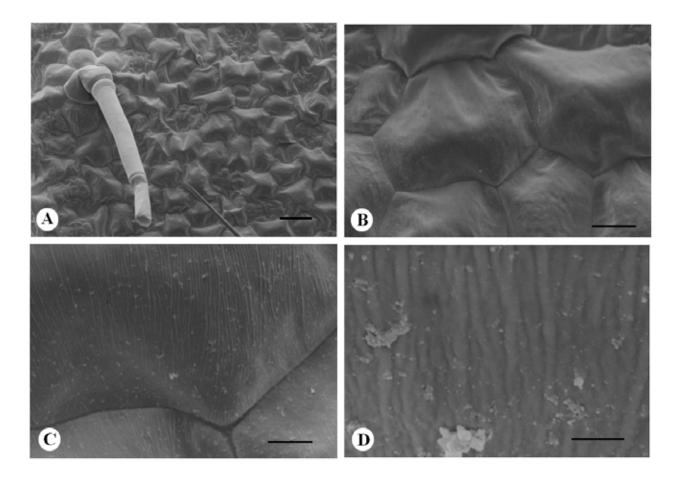


Figura 20 – Superfície foliar adaxial de trapoeraba (*C. benghalensis*) pulverizada com água (testemunha). A: Visão geral da superfície foliar (355x); B: Detalhe da superfície foliar (1500x); C: Detalhe de células epidérmicas (5010x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28040x). Barra: 90, 30, 9 e 2 μm, respectivamente.

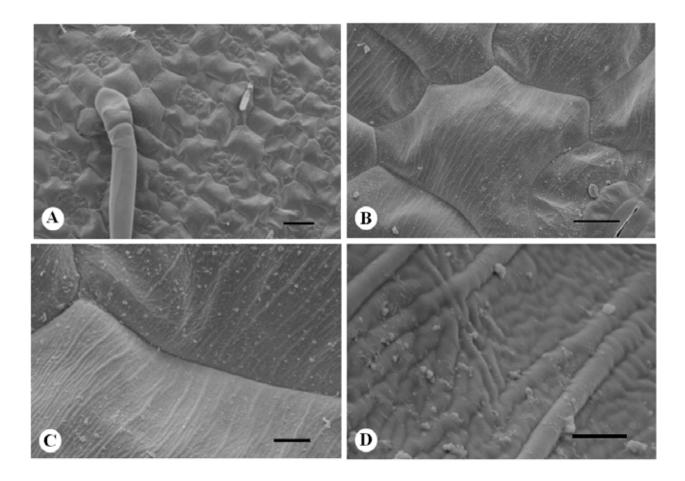


Figura 21 - Superfície foliar adaxial de trapoeraba (*C. benghalensis*) pulverizada com o óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (355x); B: Detalhe da superfície foliar (1560x); C: Detalhe de células epidérmicas (5060x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28040x). Barra: 90, 30, 6 e 2 μm, respectivamente.

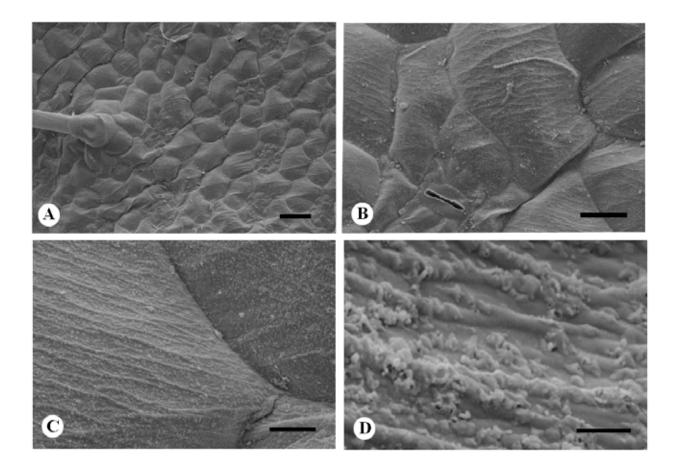


Figura 22 - Superfície foliar adaxial de trapoeraba (*C. benghalensis*) pulverizada com o herbicida Classic. A: Visão geral da superfície foliar (352x); B: Detalhe da superfície foliar (1500x); C: Detalhe de células epidérmicas (5010x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28130x). Barra: 90, 30, 9 e 2 μm, respectivamente.

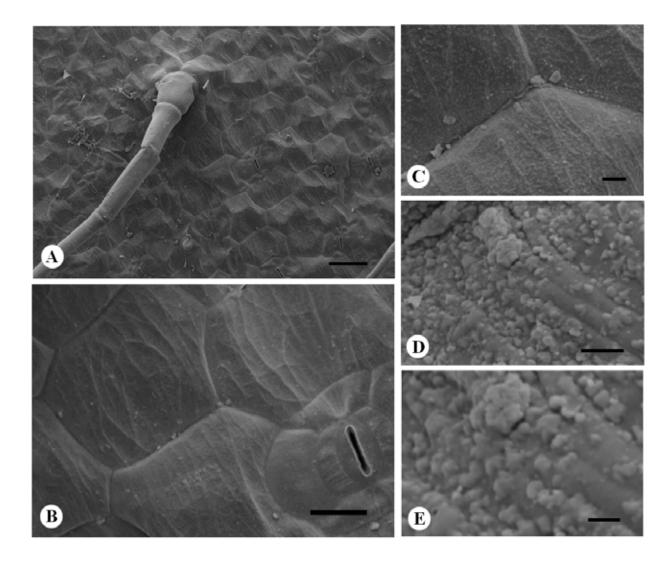


Figura 23 - Superfície foliar adaxial de trapoeraba (*C. benghalensis*) pulverizada com o herbicida Classic em adição ao óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (351x); B: Detalhe da superfície foliar (1510x); C: Detalhe de células epidérmicas (5030x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28040x) e E: Detalhe das ceras epicuticulares (50100x). Barra: 90, 30, 6, 2 μm e 900ηm, respectivamente.

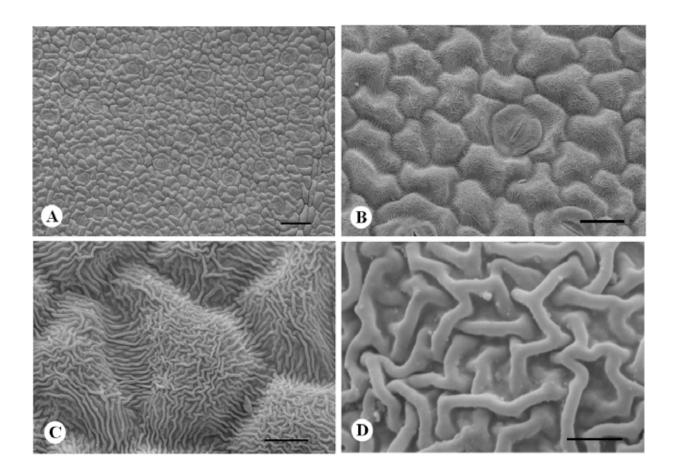


Figura 24 – Superfície foliar adaxial de corda de viola (*I. grandifolia*) pulverizada com água (testemunha). A: Visão geral da superfície foliar (353x); B: Detalhe da superfície foliar (1500x); C: Detalhe de células epidérmicas (5060x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28130x). Barra: 90, 30, 9 e 2 μm, respectivamente.

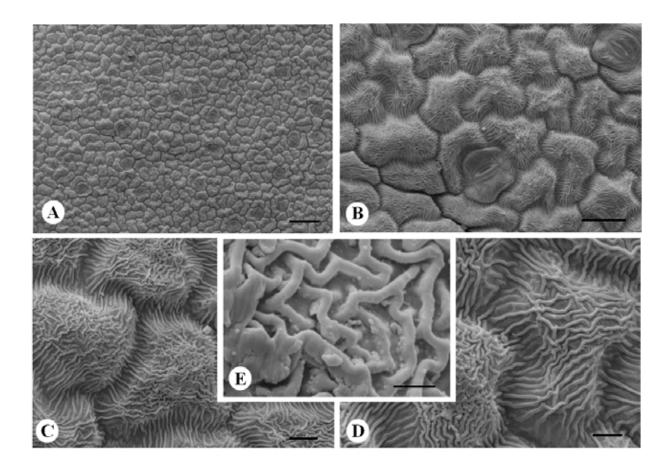


Figura 25 - Superfície foliar adaxial de corda de viola (*I. grandifolia*) pulverizada com o óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (352x); B: Detalhe da superfície foliar (1510x); C: Detalhe de células epidérmicas (3150x); D: Detalhe de células epidérmicas (5030x) e E: Detalhe das ceras epicuticulares (28330x). Barra: 90, 30, 9, 6 e 2 μm, respectivamente.

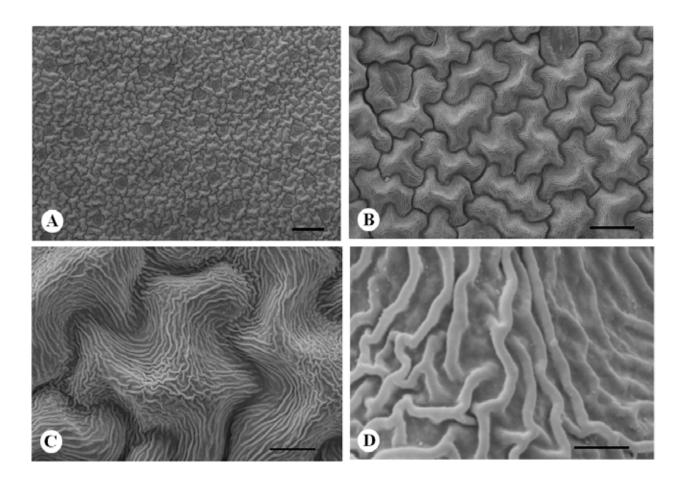


Figura 26 - Superfície foliar adaxial de corda de viola (*I. grandifolia*) pulverizada com o herbicida Classic. A: Visão geral da superfície foliar (351x); B: Detalhe da superfície foliar (1500x); C: Detalhe de células epidérmicas (5010x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28130x). Barra: 90, 30, 9 e 2 μm, respectivamente.

Como a coleta e fixação das folhas foram realizadas três dias após a aplicação da calda, as plantas de corda de viola que receberam o herbicida Classic associado ao óleo mineral Assist estavam com sintomas de fitotoxicidade, apresentando manchas cloróticas, que podem ser observadas nas Figuras 27A e 27D. Estas manchas provocaram depressões nas células epidérmicas. As Figuras 27A, 27B e 27C pertencem a uma mesma região e as Figuras 27 D, 27E e 27F pertencem à outra mancha. Observa-se que na primeira mancha (Figuras 27A, 27B e 27C) não houve alteração na forma das ceras epicuticulares das células epidérmicas localizadas dentro da mancha. Entretanto, na outra mancha (Figuras 27D, 27E e 27F), algumas células epidérmicas tiveram o formato de suas ceras alterado, apresentando estrias unidas, como se tivessem sido reestruturadas após uma dissolução.

A superfície de amendoim bravo (*E. heterophylla*) apresenta numerosos cristais de ceras epicuticulares (Figura 28). A aplicação do herbicida Classic não promoveu mudanças na forma destes cristais (Figura 30). Entretanto, a aplicação do óleo mineral Assist promoveu a remoção destas ceras em algumas regiões das células epidérmicas (Figura 29C). Na Figura 29D observa-se detalhe de uma região com a cera intacta e com a cera removida. Em plantas de amendoim bravo que foram pulverizadas com herbicida Classic associado ao óleo mineral Assist, observa-se regiões da superfície epidérmica com ceras epicuticulares dispostas em forma de escamas (Figura 31C). Isto sugere que as ceras epicuticulares se reestruturaram, após a secagem da calda de pulverização, em forma de pequenas escamas, como pode ser observado na Figura 31D.

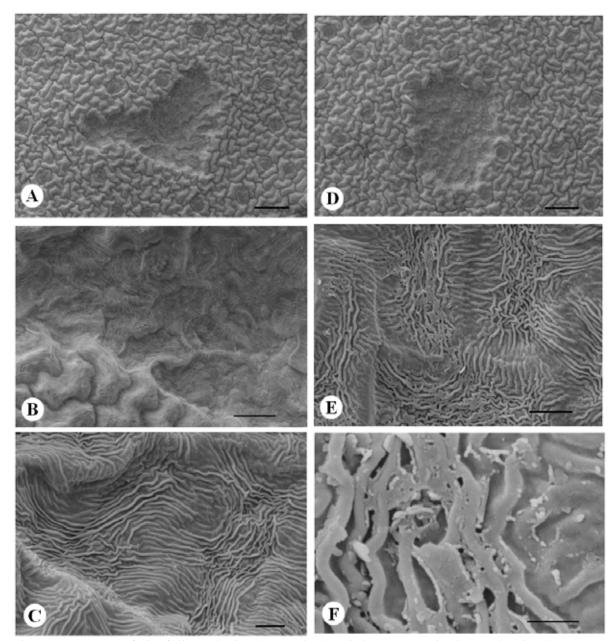


Figura 27 - Superfície foliar adaxial de corda de viola (*I. grandifolia*) pulverizada com o herbicida Classic em adição ao óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (400x); B: Detalhe da superfície foliar (1500x); C: Detalhe de células epidérmicas (5030x), D: Visão geral da superfície foliar (413x); E: Detalhe de células epidérmicas (5040x) e F: Detalhe das ceras epicuticulares (28000x). Barra: 90, 30, 6, 90, 6, 90, 9 e 2 μm, respectivamente.

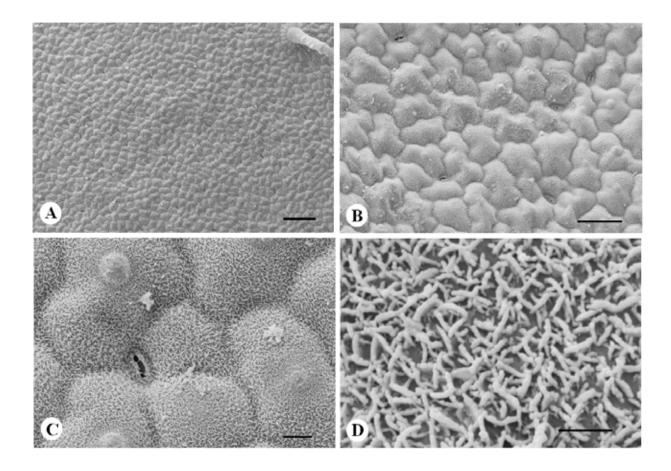


Figura 28 - Superfície foliar adaxial de amendoim bravo (*E. heterophylla*) pulverizada com água (testemunha). A: Visão geral da superfície foliar (350x); B: Detalhe da superfície foliar (1500x); C: Detalhe de células epidérmicas (5010x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28040x). Barra: 90, 30, 6 e 2 μm, respectivamente.

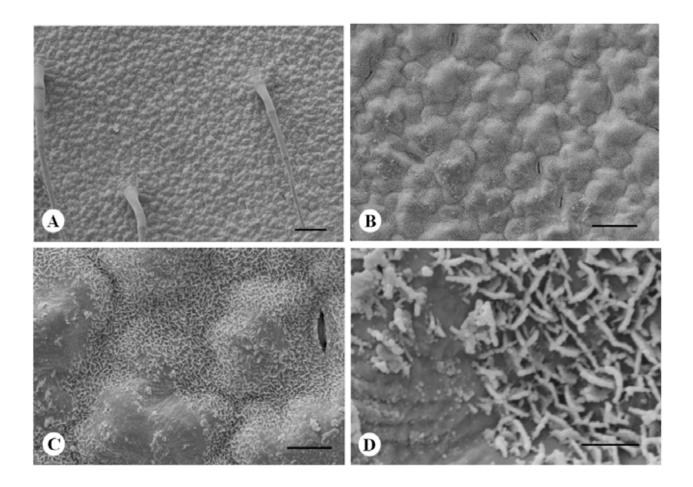


Figura 29 - Superfície foliar adaxial de amendoim bravo (*E. heterophylla*) pulverizada com o óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (352x); B: Detalhe da superfície foliar (1510x); C: Detalhe de células epidérmicas (5040x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28330x). Barra: 90, 30, 9 e 2 μm, respectivamente.

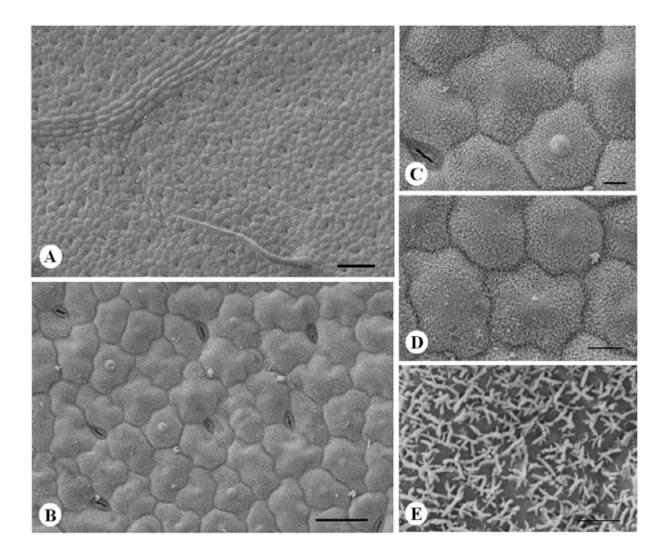


Figura 30 - Superfície foliar adaxial de amendoim bravo (*E. heterophylla*) pulverizada com o herbicida Classic. A: Visão geral da superfície foliar (353x); B: Detalhe da superfície foliar (1540x); C: Detalhe de células epidérmicas (5010x); D: Detalhe de células epidérmicas (5010x) e E: Detalhe das ceras epicuticulares (28040x). Barra: 90, 30, 9, 9 e 2 μm, respectivamente.

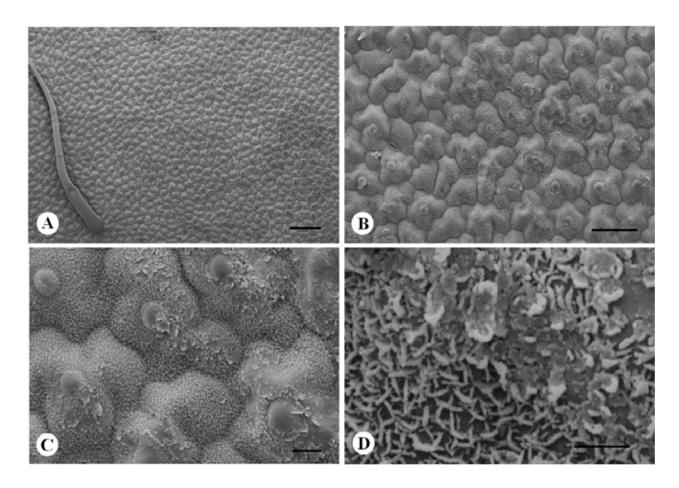


Figura 31 - Superfície foliar adaxial de amendoim bravo (*E. heterophylla*) pulverizada com o herbicida Classic em adição ao óleo mineral Assist. A: Visão geral da superfície foliar (350x); B: Detalhe da superfície foliar (1510x); C: Detalhe de células epidérmicas (5030x) e D: Detalhe das ceras epicuticulares (28230x). Barra: 90, 30, 6, 2 μm, respectivamente.

6.2.2 Avaliação da área de molhamento

A determinação da área de molhamento proporcionada por volumes de soluções conhecidos é uma forma de observar a interação da calda de pulverização de produtos fitossanitários com a superfície foliar, bem como o efeito da adição de adjuvantes às caldas no espalhamento. Na metodologia utilizada o efeito proporcionado pelo equipamento de pulverização foi eliminado, já que a gota de calda foi aplicada com uma microseringa.

O produto comercial Ally (metsulfuron methyl) é um herbicida seletivo para a cultura do arroz e sua aplicação é efetuada em pós emergência da cultura e das plantas daninhas. A área de molhamento com este produto pode ser aumentada com a adição de um surfatante à calda de pulverização, e neste estudo acrescentou-se óleo mineral (Assist) e óleo vegetal (Natur'l Óleo). O aumento da área de molhamento na superfície das plantas daninhas proporciona um melhor controle, já que está diretamente ligado a quantidade de produto que a planta daninha absorve. O aumento do molhamento nas plantas da cultura pode promover maior contato da molécula do ingrediente ativo com a cutícula, facilitando a absorção. E se a quantidade absorvida pela planta for maior àquela a qual proporciona a seletividade, poderá ocorrer sintomas de fitotoxicidade na cultura.

Bell et al. (2001) utilizou metodologia similar a Mendonça (2000a) para a avaliação da área de molhamento em folhas de trigo aplicando gotas contendo adjuvantes com diferentes valores de etoxilados (2, 10 e 20). Entretanto, as fotografias foram obtidas após o completo espalhamento da gota e não instantaneamente após a aplicação da gota com a microseringa, impossibilitando comparações entre os dados.

Em folhas de arroz, a maior área de molhamento foi observada em ambas as superfícies foliares, na associação de Ally e Assist (Tabela 16). As soluções contendo somente os óleos Assist e Natur'l Óleo proporcionaram um aumento no espalhamento da calda quando comparado com a aplicação da água destilada. Entretanto, este aumento não produziu diferenças estatisticamente significativas na área de molhamento na superfície adaxial, fato este observado na superfície abaxial, em relação à água. As soluções de Ally, associado ou não ao óleo vegetal Natur'l Óleo e em ambas superfícies foliares proporcionaram áreas de molhamento que não diferiram estatisticamente da área da gota produzida pela água destilada.

Na Tabela 17 encontra-se a área de molhamento de gotas de soluções de Ally associado ou não ao óleo Assist e ao óleo Natur'l Óleo sobre a superfície foliar de Aeschynomene rudis (angiquinho). O angiquinho é uma planta daninha dicotiledônea de grande importância na cultura do arroz. As folhas de angiquinho, assim como as de arroz, apresentaram as maiores áreas de molhamento com a aplicação de gotas com Ally e Assist, em ambas as superfícies foliares, diferindo estatisticamente dos demais tratamentos (Tabela 17). Observou-se também um efeito antagônico do Ally quando associado ao óleo vegetal Natur'l Óleo. Na superfície abaxial, a redução na área de molhamento foi de 1,19 mm² para 0,92 mm², respectivamente para as soluções de Natur'l Óleo e Ally + Natur'l Óleo.

Tabela 16 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de arroz. Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)		
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I	
Água	-	0,77 bc	0,77 c	
Natur'l Óleo	500	0,87 b	0,99 b	
Assist	500	0,90 b	0,95 b	
Ally	3,3	0,72 c	0,72 c	
Ally + Natur'l Óleo	3,3+500	0,70 c	0,79 c	
Ally + Assist	3,3+500	1,56 a	1,30 a	
F trat		40,72*	43,24*	
C.V. (%)		15,63	9,98	
d.m.s.		0,14	0,09	

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

O capim arroz (Echinochloa colonum) é uma planta daninha de grande importância na cultura do arroz e em algumas regiões do país na cultura da soja. Na Tabela 18 estão apresentadas as áreas de molhamento produzidas por gotas de soluções aquosas contendo os herbicidas pós-emergentes Ally e Select 240 CE, associados ou não ao óleo mineral e óleo vegetal. O herbicida Select é um graminicida recomendado para a cultura da soja (Andrei, 1999).

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05). Superior; ¹ Inferior.

Tabela 17 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de angiquinho (*Aeschynomene rudis*). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)		
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I	
Água	-	0,83 с	0,81 c	
Natur'l Óleo	500	1,06 b	1,19 b	
Assist	500	1,07 b	1,15 b	
Ally	3,3	0,82 c	0,82 c	
Ally + Natur'l Óleo	3,3+500	0,92 bc	0,92 c	
Ally + Assist	3,3+500	1,68 a	1,43 a	
F trat		18,24*	17,21*	
C.V. (%)		20,02	15,89	
d.m.s.		0,21	0,17	

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

A adição do óleo mineral Assist às caldas dos herbicidas Ally e Select 240 CE, proporcionou respectivamente áreas de molhamento de 1,33 e 1,40 mm² com 0,5μl de solução na superfície adaxial de capim arroz. Estes foram os maiores valores de área de molhamento encontrados nessa superfície foliar dentre os tratamentos testados (Tabela 18). Os menores valores de área de molhamento foram aqueles produzidos por gotas de água destilada (0,75 mm²) e soluções com Ally (0,81 mm²) na superfície adaxial. Como é possível observar na Tabela 18, o tratamento que proporcionou maior espalhamento da gota na superfície abaxial foi a associação Ally + Assist. Assim como já observado na superfície foliar de angiquinho, soluções de Natur'l Óleo produzem áreas de molhamento menores quando associado ao herbicida Ally, em ambas as superfícies foliares. Este efeito antagônico enfatiza a importância da avaliação da área de molhamento das misturas de herbicida com adjuvante, neste caso óleo. Visto que, avaliações somente com o adjuvante em soluções aquosas não prevêem efeitos antagônicos ou até sinérgicos, quando associados aos herbicidas.

A aplicação de herbicidas em pós-emergência associados a óleo na cultura da soja é muito frequente. Entretanto, dados sobre o molhamento que estas soluções proporcionam não haviam sido estudados. Sintomas de fitotoxicidade na cultura da soja poderiam ser explicados pelo aumento do espalhamento e conseqüente aumento da área de contato entre o herbicida e as superfícies foliares. Na superfície adaxial de folhas de soja

Superior; Inferior.

(Tabela 19) os herbicidas Basagran 600 e Doble promoveram os maiores espalhamentos, 1,74 e 1,95 mm² respectivamente, com a adição do óleo mineral Assist. Ambos herbicidas possuem bentazon como ingrediente ativo em sua formulação. Gotas de 0,5µ1 de calda de Doble + Assist produziram a maior área de molhamento na superfície abaxial de folhas de soja dentre os tratamentos testados. A adição de óleo vegetal Natur'1 Óleo às caldas de Basagran 600 e Doble não promoveu aumentos significativos estatisticamente na área de molhamento destas soluções aquosas nas superfícies adaxial e abaxial de folhas de soja, quando comparado à área da gota de solução contendo somente os herbicidas.

A aplicação do herbicida Classic em folhas de soja, tanto na superfície abaxial quanto na adaxial, não promoveu a formação de áreas de molhamento superiores às obtidas com água destilada. Entretanto, dentre os óleos testados adicionados ao Classic, o Assist proporcionou maior área de molhamento, com valores de 1,57 e 1,49 mm² para a superfície adaxial e superfície abaxial de folhas de soja, respectivamente.

Tabela 18 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de capim arroz (*Echinochloa colonum*). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)		
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I	
Água	-	0,75 e	0,76 f	
Natur'l Óleo	500	1,05 c	1,08 cd	
Assist	500	1,23 b	1,20 bc	
Ally	3,3	0,81 de	0,85 ef	
Ally + Natur'l Óleo	3,3+500	0,94 c	0,85 ef	
Ally + Assist	3,3+500	1,33 ab	1,59 a	
Select	400	0,93 cd	0,96 de	
Select + Natur'l Óleo	400 + 500	1,00 c	1,36 b	
Select + Assist	400 + 500	1,40 a	1,29 b	
F trat		26,85*	17,73*	
C.V. (%)		11,64	16,75	
d.m.s.		0,12	0,18	

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

Superior; Inferior.

Tabela 19 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de soja. Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)		
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I	
Água	-	0,85 e	0,92 fg	
Natur'l Óleo	500	1,11 de	1,07 ef	
Assist	500	1,09 de	1,26 cd	
Basagran	1600	0,89 e	0,91 fg	
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	0,90 e	0,98 efg	
Basagran + Assist	1600+500	1,74 ab	1,46 b	
Doble	2000	0,96 e	0,92 fg	
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	0,99 e	0,95 efg	
Doble + Assist	2000+500	1,95 a	1,83 a	
Classic	60	0,91 e	0,87 g	
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	1,10 de	1,11 de	
Classic + Assist	60 + 500	1,57 bc	1,49 b	
Select	400	1,11 de	1,06 ef	
Select + Natur'l Óleo	400+500	1,34 cd	1,42 bc	
Select + Assist	400 + 500	1,42 c	1,40 bc	
F trat		11,20*	21,31*	
C.V. (%)		23,80	14,73	
d.m.s.		0,28	0,17	

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

A solução aquosa com o herbicida Select 240 CE proporcionou maior contato de suas gotas em ambas superfícies foliares de soja do que as soluções com outros herbicidas em estudo. Entretanto, quando comparada com a aplicação da água destilada não foram encontradas diferenças significativas entre os tratamentos. Porém, em ambas superfícies foliares de soja a adição do óleo mineral Assist e o óleo vegetal Natur'l Óleo à calda do Select 240 CE proporcionaram aumentos significativos na área de molhamento (Tabela 19).

As folhas de trapoeraba (*Commelina benghalensis*) quando em contato com soluções aquosas contendo o óleo mineral Assist, associado ou não aos herbicidas Basagran 600, Doble e Classic, apresentaram os maiores valores de espalhamento, nas duas superfícies foliares (Tabela 20). Mendonça (2000a) encontrou áreas de molhamento de 1,463 e 1,474 mm² proporcionada por gotas de 0,5 µL na supefície adaxial e abaxial, respectivamente,

Superior; Inferior.

aplicando água. Valores estes, próximos aos 1,31 e 1,65 mm² encontrados neste estudo, utilizando a água destilada.

Gotas formadas a partir de solução com Classic, depositadas na superfície adaxial de trapoeraba, produziram área de molhamento de 1,33 mm², não diferindo estatisticamente de 1,31 mm² quando aplicou-se somente água destilada (Tabela 20).

Mendonça (2000a) obteve valores da área de molhamento de 2,799 e 2,005 mm², respectivamente na superfície adaxial e abaxial com gotas contendo solução de Aterbane BR com tensão superficial de 33,8 mN/m. A solução com o óleo mineral Assist utilizada apresentou valor de tensão superficial de 36,77 mN/m, na concentração de 0,25%. Os valores das áreas de molhamento de 1,89 mm² encontrados na superfície adaxial e de 2,20 mm² na abaxial com Assist (0,25 %) foram próximos ao encontrado por Mendonça (2000a), mesmo em soluções com valores de tensão superficial similares. Esta diferença, provavelmente, deve-se a natureza química de cada adjuvante. Enquanto o Aterbane BR é uma mistura de alcoolfenóis com óxido de eteno e sulfonados orgânicos, o Assist é um óleo mineral com emulsificante.

Dentre as diferentes soluções de caldas de pulverização depositadas na superfície adaxial de folhas de amendoim bravo (*Euphorbia heterophylla*), a solução aquosa com Doble+Assist proporcionou o maior valor de área de molhamento (1,77 mm²), conforme apresentado na Tabela 21. O herbicida Classic, aplicado sozinho, proporcionou gotas com área de 0,79 mm², valor este inferior ao 0,84 mm² obtido com água destilada, entretanto não diferiram estatisticamente.

A adição do óleo mineral Assist à calda de pulverização do herbicida Basagran 600 e Classic promoveu grandes áreas de molhamento de 1,48 e 1,47 mm², respectivamente para cada herbicida, na superfície adaxial de folhas de amendoim bravo. Este intenso espalhamento foi superior ao obtido com água destilada, 0,84 mm².

Na superfície abaxial de folhas de amendoim bravo, o maior espalhamento foi proporcionado por gotas de soluções com Classic associado ao Assist. A mistura do herbicida Basagran 600 com Assist e a mistura de Doble com o Assist também promoveu grande espalhamento da gota depositada na superfície foliar abaxial de amendoim bravo, com valores de 1,26 e 1,25 mm², respectivamente. Porém estes valores foram inferiores ao valor obtido com a mistura Classic e Assist e as diferenças entre os valores foram

superiores à diferença mínima significativa. A utilização dos herbicidas Basagran 600, Doble e Classic sozinhos ou associados ao Natur'l Óleo não proporcionaram aumentos significativos na área de molhamento, em superfícies foliares de amendoim bravo.

Na Tabela 22 estão apresentados os dados de área de molhamento de diferentes soluções aquosas em superfícies foliares de corda de viola (*Ipomoea grandifolia*). Os tratamentos que propiciaram maiores áreas de molhamento na superfície adaxial de corda de viola foram as seguintes soluções aquosas: Assist, Basagran 600 + Assist, Doble + Assist, Basagran 600 + Natur'l Óleo e Doble + Natur'l Óleo. Os valores de área de molhamento destes tratamentos não diferiram estatisticamente entre si pelo Teste t, a 5% de probabilidade.

O herbicida Classic promoveu um aumento na área de molhamento de 1,80 mm² para 2,15 mm² com adição do óleo mineral Assist em superfície adaxial, entretanto os valores não diferiram estatisticamente.

Em superfície foliar abaxial de corda de viola, os maiores valores de área de molhamento foram encontrados com a aplicação dos tratamentos apresentados de forma decrescente de eficiência no aumento da área de molhamento: Classic + Assist, Doble + Natur'l Óleo, Basagran 600 + Assist, Assist, Doble + Assist e Doble.

A superfície foliar de corda de viola permitiu bom espalhamento de soluções de herbicidas associados ou não aos óleos mineral ou vegetal. Isto, provavelmente, pela alta porcentagem de compostos polares (77,09 %) presentes nas ceras epicuticulares desta espécie vegetal, determinado por Mendonça (2002), proporcionando maior afinidade da superfície foliar a compostos hidrofílicos.

Dentre os diferentes tipos de formulações de atrazine testadas na avaliação da área de molhamento em superfície adaxial de folhas de milho, a solução com Primóleo e Gesaprim GrDA + Assist proporcionaram áreas de molhamento de 2,62 e 2,55 mm², respectivamente; sendo estas as maiores áreas de molhamento obtidas sobre a superfície foliar de milho nos tratamentos testados (Tabela 23).

Tabela 20 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial (S) e abaxial (I) em folhas de trapoeraba (*Commelina benghalensis*). Botucatu, SP, 2003.

`	0 /	, ,	
Tratamentos	Dosagem	Área de Molh	namento (mm²)
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I
Água	-	1,31 f	1,65 cd
Natur'l Óleo	500	1,67 bc	1,80 bc
Assist	500	1,89 ab	2,20 a
Basagran	1600	1,45 cdef	1,43 d
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	1,59 cd	1,76 c
Basagran + Assist	1600+500	1,89 ab	2,13 a
Doble	2000	1,29 f	1,62 cd
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	1,57 cde	1,76 c
Doble + Assist	2000+500	2,03 a	2,10 ab
Classic	60	1,33 ef	1,54 cd
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	1,35 def	1,61 cd
Classic + Assist	60 + 500	1,87 ab	2,22 a
F trat		9,20*	7,01*
C.V. (%)		15,36	16,11
d.m.s.		0,24	0,29

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 21 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de amendoim bravo (Euphorbia heterophylla). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)	
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I
Água	-	0,84 ef	0,86 ef
Natur'l Óleo	500	1,04 cd	1,05 c
Assist	500	1,10 c	1,04 cd
Basagran	1600	0,82 ef	0,91 cdef
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	0,93 cdef	1,08 c
Basagran + Assist	1600+500	1,48 b	1,26 b
Doble	2000	0,89 def	0,87 def
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	0,98 cde	1,00 cde
Doble + Assist	2000+500	1,77 a	1,25 b
Classic	60	0,79 f	0,83 f
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	0,98 cde	1,02 cde
Classic + Assist	60 + 500	1,47 b	1,44 a
F trat		22,26*	9,19*
C.V. (%)		17,19	16,31
d.m.s.		0,19	0,17

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

S Superior; Inferior.

Superior; Inferior.

Tabela 22 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de corda de viola (*Ipomoea grandifolia*). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)		
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I	
Água	-	1,98 cde	1,64 ef	
Natur'l Óleo	500	2,00cde	1,83 cde	
Assist	500	2,21 abcd	2,06 abc	
Basagran	1600	1,87 de	1,71 ef	
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	2,23 abcd	1,85 bcde	
Basagran + Assist	1600+500	2,40 ab	2,11 ab	
Doble	2000	1,82 e	1,91 abcde	
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	2,34 abc	2,12 a	
Doble + Assist	2000+500	2,57 a	1,99 abcd	
Classic	60	1,80 e	1,55 f	
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	1,96 cde	1,74 def	
Classic + Assist	60 + 500	2,15 bcde	2,12 a	
F trat		3,23*	4,50*	
C.V. (%)		18,18	14,12	
d.m.s.		0,38	0,26	

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

A formulação de atrazine em suspensão concentrada (Gesaprim 600) propiciou áreas de molhamento superiores a encontrada com água destilada na superfície foliar adaxial dessa cultura (Tabela 23). Na superfície abaxial de folhas de milho, soluções de Gesaprim GrDA + Natur'l Óleo e Primóleo apresentaram maior afinidade com a superfície, produzindo os maiores valores de áreas de molhamento; 2,60 e 2,28 mm², respectivamente para cada tratamento.

As áreas de molhamento formadas pelo depósito da gota de diferentes soluções aquosas em folhas de capim marmelada (*Brachiaria plantaginea*) encontram-se na Tabela 24. A solução aquosa com herbicida Select 240 CE associado ao óleo mineral Assist proporcionou área de molhamento de 2,14 mm², foi o maior valor encontrado entre as soluções testadas na superfície adaxial de capim marmelada. Nesta mesma supefície foliar, a formulação de atrazine que proporcionou maior área de molhamento foi o Gesaprim 600, aplicado sozinho, com valor de 1,91 mm².

A superfície abaxial de capim marmelada proporcionou grandes valores de área de molhamento com valores de 3,25; 3,33 e 3,13 mm², respectivamente para as

Superior; Inferior.

soluções aquosas contendo Gesaprim 600, Gesaprim 600 + Natur'l Óleo e Primóleo. Na superfície adaxial foram constatadas menores áreas de molhamentos que na superfície abaxial, isto pode ser em função da pequena quantidade de ceras epicuticulares na superfície abaxial de capim marmelada, observada por Mendonça (2000a), utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Mendonça (2000a) também encontrou áreas de molhamento maiores na superfície abaxial utilizando soluções de diferentes valores de tensão superficial (72,6; 44,7; 33,8 e 20,8 mN/m). Como por exemplo, soluções de Aterbane BR a 33,8 mN/m, propiciou área de molhamento de 1,517 mm² na face superior e na inferior 2,302 mm².

Soluções aquosas provenientes da associação do Select 240 CE com o Assist ou com Natur'l Óleo formaram gotas com área de 1,33 e 1,27 mm², respectivamente para cada solução em superfície adaxial de capim amargoso (*Digitaria insularis*). Estes valores foram os maiores obtidos entre os tratamentos avaliados nesta espécie de planta daninha (Tabela 25). E na superfície abaxial a maior área de molhamento encontrada foi com a aplicação da solução aquosa com Select 240 CE associado ao Assist, com valor de 1,53 mm².

Tabela 23 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de milho. Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)	
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I
Água	-	0,81 d	0,87 e
Natur'l Óleo	500	1,10 cd	1,18 e
Assist	500	1,36 c	1,20 e
Gesaprim 500	5000	1,72 b	1,64 d
Gesaprim 500 + Natur'l Óleo	5000+500	2,00 b	2,15 bc
Gesaprim 500 + Assist	5000+500	1,88 b	1,90 cd
Gesaprim GrDA	2640	1,23 c	1,75 d
Gesaprim GrDA + Natur'l Óleo	2640+500	1,96 b	2,60 a
Gesaprim GrDA + Assist	2640+500	2,55 a	1,96 bcd
Primóleo	6250	2,62 a	2,28 ab
F trat		30,52*	17,57*
C.V. (%)		17,83	20,82
d.m.s.		0,31	0,36

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

Superior; Inferior.

Tabela 24 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 μL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de capim marmelada (Brachiaria plantaginea). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)	
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I
Água	-	0,96 ef	1,74 fg
Natur'l Óleo	500	0,89 ef	2,78 bc
Assist	500	1,77 ab	2,49 cd
Select	400	1,66 bc	2,25 def
Select + Natur'l Óleo	400 + 500	1,72 bc	1,97 efg
Select + Assist	400 + 500	2,14 a	2,12 defg
Gesaprim 500	5000	1,91 ab	3,25 ab
Gesaprim 500 + Natur'l Óleo	5000+500	1,73 bc	3,33 a
Gesaprim 500 + Assist	5000+500	1,60 bcd	2,39 cde
Gesaprim GrDA	2640	0,76 f	1,18 h
Gesaprim GrDA + Natur'l Óleo	2640+500	1,36 cd	2,42 cde
Gesaprim GrDA + Assist	2640+500	1,26 de	1,65 gh
Primóleo	6250	1,67 bc	3,13 ab
F trat		9,20*	12,15*
C.V. (%)		25,99	22,20
d.m.s.		0,39	0,52

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05). Superior; ^I Inferior.

Tabela 25 – Área de molhamento proporcionada por uma gota de 0,5 µL de diferentes caldas de pulverização nas superfícies adaxial e abaxial em folhas de capim amargoso (Digitaria insularis). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Área de Molhamento (mm²)	
	(mL ou g p.c./ha)	Superfície Adaxial ^S	Superfície Abaxial ^I
Água	-	0,81 d	0,83 e
Natur'l Óleo	500	1,00 c	1,08 c
Assist	500	1,15 b	1,02 cd
Select	400	1,02 c	0,91 de
Select + Natur'l Óleo	400+500	1,27 a	1,32 b
Select + Assist	400+500	1,33 a	1,53 a
F trat		22,97*	36,90*
C.V. (%)		10,27	10,92
d.m.s.		0,11	0,12

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

Superior; Inferior.

6.2.3 Depósitos de caldas de pulverização em diferentes superfícies alvo

O depósito pode ser afetado por diversos fatores, podendo destacar quatro. O primeiro corresponde às características físico-químicas intrínsecas à calda de pulverização, a segunda corresponde às características e condições operacionais do equipamento de pulverização. As condições ambientais durante uma pulverização, também atuam dinamicamente neste processo. E por fim as características do alvo ao qual desejamos atingir com esta calda de pulverização. Neste trabalho, com a aplicação da própria calda de pulverização contendo o produto fitossanitário e utilizando um traçante para quantificá-la em diferentes superfícies pôde-se verificar o efeito da formulação desses produtos. Quanto ao efeito produzido pelo equipamento de pulverização, no sistema de pulverização utilizado as condições de pressão e pontas de pulverização foram as mesmas utilizadas em pulverizadores motorizados. Entretanto, efeitos como a oscilação da barra de pulverização ou como variações na velocidade de deslocamento foram eliminados com a utilização deste sistema. Como o sistema de pulverização localiza-se dentro de um laboratório, as condições ambientais foram mais controladas, como exemplo, eliminando-se o efeito do vento. Neste trabalho utilizaramse alvos artificiais (lâminas de vidro) e alvos naturais (cultura e plantas daninhas), podendo assim comparar o depósito de uma mesma calda em diferentes superfícies alvo.

6.2.3.1 Depósitos de caldas de pulverização em alvo artificial (lâmina de vidro)

Nas Tabelas 26 e 27 estão apresentados os valores médios de soluções de pulverização depositadas em lâminas de vidro, utilizado nos tratamentos com herbicidas, associados ou não ao óleo mineral Assist e ao óleo vegetal Natur'l Óleo. A lâmina de vidro foi utilizada como alvo artificial na quantificação da calda de pulverização. Entretanto, nas Tabelas 26 e 27 os volumes de calda encontrados por lâmina ou por unidade de área, não diferiram estatisticamente pelo Teste F. Assim, a adição de herbicidas, associados ou não aos óleos, à calda traçadora não proporcionou diferenças de depósitos em lâminas de vidro. Souza (2002) determinou o depósito de uma solução traçadora (Azul Brilhante 0,184% + Saturn Yelow 0,184% + Vixilperse 0,015%) em diferentes superfícies. O autor encontrou diferenças

de depósito em lâminas de vidro quando localizadas na linha, linha/centro e centro entre linha cultura da soja. O volume de calda depositado por unidade de área (cm²) na linha da cultura foi de 1,26 μ L/cm², na linha/centro 1,79 μ L/cm² e no centro 1,80 μ L/cm². Os valores médios de depósito em lâminas de vidro encontrados entre os tratamentos (Tabelas 26 e 27) foram, respectivamente 1,31 e 1,46 μ L/cm². Estes valores encontram-se entre os encontrados por Souza (2002) na linha e na linha/centro da cultura da soja. Ressalta-se que o autor utilizou-se 50 repetições para obtenção destes valores de depósito.

Tabela 26 – Depósito de calda de pulverização em lâminas de vidro. Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL ou g p.c./ha)	(μL/lâmina)	$(\mu L/cm^2)$
Água	-	24,76	1,32
Natur'l Óleo	500	24,26	1,29
Assist	500	24,43	1,30
Ally	3,3	25,11	1,34
Ally + Natur'l Óleo	3,3+500	23,51	1,25
Ally + Assist	3,3+500	25,70	1,37
F trat		0,17 ^{ns}	$0,17^{\text{ns}}$
C.V. (%)		14,81	14,81
d.m.s.		5,42	0,29

ns não significativo no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 27 – Depósito de calda de pulverização em lâminas de vidro. Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL ou g p.c./ha)	(µL/lâmina)	$(\mu L/cm^2)$
Água	-	27,48	1,46
Natur'l Óleo	500	28,09	1,50
Assist	500	30,51	1,63
Basagran	1600	26,82	1,43
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	25,40	1,35
Basagran + Assist	1600+500	26,32	1,40
Doble	2000	25,49	1,36
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	29,88	1,59
Doble + Assist	2000+500	26,67	1,42
Classic	60	28,51	1,52
Classic + Natur'l Óleo	60+500	25,04	1,36
Classic + Assist	60+500	28,08	1,50
Select	400	28,76	1,53
Select + Natur'l Óleo	400+500	27,46	1,46
Select + Assist	400+500	27,13	1,45
F trat		0,58 ^{ns}	0.58^{ns}
C.V. (%)		15,10	15,10
d.m.s.		5,90	5,90

ns não significativo no nível de 5% de probabilidade.

6.2.3.2 Depósitos de caldas de pulverização em diferentes superfícies foliares

A interação calda de pulverização e superfície foliar pôde ser avaliada neste trabalho, bem como os processo dinâmicos que ocorreram desde o preparo da calda até esta atingir o alvo desejado. Esta etapa deste trabalho teve o objetivo de avaliar o depósito de calda de pulverização em diferentes superfícies foliares, adicionando-se um traçante à calda. Com a utilização das formulações comerciais de herbicidas, óleo mineral e óleo vegetal, nas caldas de pulverização pôde-se verificar qual a atuação do ingrediente ativo, bem como dos adjuvantes presentes em suas formulações, no depósito da calda. Já que cada formulação comercial imprime uma característica físico-química específica à calda de pulverização. E o nível de afinidade ou não desta calda às diferentes superfícies foliares.

Na Tabela 28 estão apresentados os valores dos depósitos de calda de Ally, associado ou não aos óleos, em plantas de arroz. A adição ou não do óleo mineral ou do óleo vegetal, ao herbicida Ally, proporcionou um aumento significativo no depósito por planta de arroz. Entretanto, quando o depósito foi ajustado para unidade de área (cm²), a calda com o herbicida Ally produziu um depósito de 0,29 μL/cm², sendo este valor estatisticamente superior aos encontrados nos demais tratamentos avaliados. Os dados dos depósitos em plantas de arroz proporcionaram valores do coeficiente de variação (C.V.) de 44,01% e 67,90%, respectivamente para o depósito por planta ou unidade de área. Mendonça (2000a) avaliando o depósito de propanil em nove plantas de arroz verificou que a razão entre os valores máximo e mínimo foi de 4,04 para depósitos por unidade de peso fresco. Como neste trabalho utilizou-se seis plantas por tratamento, conclui-se que o depósito de calda de pulverização em plantas de arroz apresenta grandes variações dentro de cada tratamento.

O depósito da calda de pulverização em plantas de angiquinho com a adição de óleos, associados ou não ao Ally, proporcionou um aumento significativo do depósito em comparação com a aplicação de água (Tabela 29). Neste caso observou-se também um alto valor do coeficiente de variação, 41,99 %. Entretanto quando os dados foram ajustados para unidade de área (cm²), o coeficiente de variação reduziu para 26,73 %.

A adição do óleo mineral Assist e do óleo vegetal Natur'l Óleo à caldas dos herbicidas Basagran 600, Classic e Select 240 CE proporcionou valores de depósito

por planta ou por unidade de área superiores aos obtidos com a aplicação somente destes herbicidas em plantas de soja (Tabela 30). O herbicida Doble quando aplicado sozinho, apresentou depósito de 68,30 μL/planta, sendo este valor superior estatisticamente ao depósito encontrado com a aplicação do Classic e do Select 240 CE. Entretanto, não diferiu estatisticamente dos valores de depósito encontrados com Doble associado ao Assist e ao Natur'1 Óleo, respectivamente, 103,82 e 75,45 μL/planta. Souza (2002) encontrou valor de depósito em 150 plantas de soja com 2 a 4 trifólios de 147,30 μL/planta, valor este superior ao valor máximo obtido no tratamento Doble associado ao Natur'1 Óleo (103,82 μL/planta), utilizando solução traçadora (Azul Brilhante 0,184% + Saturn Yelow 0,184% + Vixilperse 0,015%).

O depósito da calda de pulverização em plantas de trapoeraba e amendoim bravo estão apresentados nas Tabelas 31 e 32, respectivamente. Pelos resultados do Teste F, observou-se que não houve diferenças significativas entre os tratamentos avaliados, nas duas espécies de plantas daninhas. O mesmo foi observado no depósito por planta em corda de viola (Tabela 33). Todavia, quando o ajuste do depósito por unidade de área foi submetido ao Teste F encontrou-se diferenças estatísticas entre os tratamentos em corda de viola. Observou-se que o maior valor de depósito encontrado foi de 0,43 µL/cm² aplicando solução aquosa com Doble associado ao Natur'1 Óleo, em plantas de corda de viola.

Tabela 28 – Depósito de calda de pulverização em plantas de arroz. Botucatu, SP, 2003.

Trotomontos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL ou g p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	-	0,09 b	0,01 b
Natur'l Óleo	500	1,18 a	0,14 b
Assist	500	0,93 a	0,09 b
Ally	3,3	1,48 a	0,29 a
Ally + Natur'l Óleo	3,3+500	1,15 a	0,14 b
Ally + Assist	3,3+500	1,27 a	0,14 b
F trat		4,76*	3,79*
C.V. (%)		44,01	67,90
d.m.s.		0,66	0,14

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

Tabela 29 – Depósito de calda de pulverização em plantas de angiquinho (*Aeschynomene rudis*). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem (mL ou g p.c./ha)	Depósito (μL/planta)	Depósito (μL/cm²)
Água	-	0,27 c	0,04 b
Natur'l Óleo	500	3,57 ab	0,24 a
Assist	500	2,62 b	0,24 a
Ally	3,3	4,82 a	0,32 a
Ally + Natur'l Óleo	3,3+500	3,59 ab	0,26 a
Ally + Assist	3,3+500	5,38 a	0,32 a
F trat		6,55*	11,18*
C.V. (%)		41,99	26,73
d.m.s.		2,10	0,09

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05). Tabela 30 – Depósito de calda de pulverização em plantas de soja. Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
	(mL ou g p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	=	42,99 cd	0,14 ef
Natur'l Óleo	500	37,13 d	0,23 bcdef
Assist	500	76,49 abcd	0,26 abcd
Basagran	1600	56,90 bcd	0,22 cdef
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	69,56 abcd	0,24 abcde
Basagran + Assist	1600+500	83,20 ab	0,29 abc
Doble	2000	68,30 abcd	0,22 cdef
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	103,82 a	0,33 a
Doble + Assist	2000+500	75,45 abcd	0,30 abc
Classic	60	41,65 cd	0,18 def
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	75,64 abcd	0,26 abcd
Classic + Assist	60 + 500	92,63 ab	0,31 abc
Select	400	39,80 cd	0,14 f
Select + Natur'l Óleo	400 + 500	78,45 abc	0,32 ab
Select + Assist	400 + 500	75,33 abcd	0,22 bcdef
F trat		2,11*	3,25*
C.V. (%)		40,83	27,89
d.m.s.		39,40	0,10

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

Em plantas de capim marmelada os maiores valores de depósito por planta foram encontrados nos tratamentos com Natur'l Óleo, Select 240 CE + Natur'l Óleo e Select 240 CE + Assist com valores respectivos de 6,98; 9,83 e 6,70 µL/planta (Tabela 34).

ns não significativo no nível de 5% de probabilidade.

Em capim marmelada o ajuste do depósito para unidade de área alterou a classificação dos produtos quanto aos maiores depósitos. Após o ajuste, os tratamentos com Natur'l Óleo, Select 240 CE e Select 240 CE + Natur'l Óleo foram os superiores em termos de depósito por cm² de área da planta.

Na Tabela 35 estão apresentados os valores de depósito em plantas de capim amargoso. O volume de depósito por planta ou por unidade de área não proporcionou diferenças estatísticas entre os tratamentos pelo Teste F. Contudo, o depósito de calda de pulverização por unidade de área com óleo Assist apresentou o menor valor $(0,12~\mu\text{L/cm}^2)$ diferindo estatisticamente dos demais tratamentos avaliados, exceto da água, pelo Teste t.

A adição do óleo vegetal Natur'l Óleo à calda de pulverização, associado ou não ao herbicida Select 240 CE, proporcionou os maiores valores de depósito em plantas de capim arroz, com valores de 5,35 e 3,79 μ L/planta (Tabela 36). A aplicação do Select 240 CE + Natur'l Óleo também proporcionou o maior valor de depósito por unidade de área (0,22 μ L/cm²) em plantas de capim arroz.

Tabela 31 – Depósito de calda de pulverização em plantas de trapoeraba (*Commelina benghalensis*). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL ou g p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	=	12,35	0,57
Natur'l Óleo	500	5,68	0,33
Assist	500	11,24	0,43
Basagran	1600	7,25	0,78
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	16,31	0,49
Basagran + Assist	1600+500	13,63	0,40
Doble	2000	6,10	0,45
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	18,50	0,47
Doble + Assist	2000+500	23,07	0,54
Classic	60	9,84	0,54
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	10,97	0,48
Classic + Assist	60 + 500	17,25	0,50
F trat		1,31 ^{ns}	0.78^{ns}
C.V. (%)		73,46	50,05
d.m.s.		13,36	0,36

^{ns} não significativo no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 32 - Depósito de calda de pulverização em plantas de amendoim bravo (Euphorbia heterophylla). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL ou g p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	-	14,79	0,24
Natur'l Óleo	500	12,05	0,25
Assist	500	10,53	0,24
Basagran	1600	21,92	0,65
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	14,35	0,19
Basagran + Assist	1600+500	10,41	0,27
Doble	2000	8,30	0,24
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	17,34	0,21
Doble + Assist	2000+500	11,30	0,27
Classic	60	16,19	0,25
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	15,67	0,23
Classic + Assist	60 + 500	14,71	0,29
F trat		0,71 ^{ns}	0,95 ^{ns}
C.V. (%)		62,93	92,65
d.m.s.		12,60	0,36

não significativo no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 33 - Depósito de calda de pulverização em plantas de corda de viola (Ipomoea grandifolia). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
	(mL ou g p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	-	19,50	0,28 de
Natur'l Óleo	500	10,97	0,40 ab
Assist	500	21,00	0,31 bcde
Basagran	1600	14,77	0,39 abc
Basagran + Natur'l Óleo	1600+500	13,13	0,26 e
Basagran + Assist	1600+500	14,48	0,29 cde
Doble	2000	14,13	0,27 e
Doble + Natur'l Óleo	2000+500	15,65	0,43 a
Doble + Assist	2000+500	14,05	0,31 bcde
Classic	60	14,03	0,38 abcd
Classic + Natur'l Óleo	60 + 500	13,21	0,35 abcde
Classic + Assist	60 + 500	18,59	0,34 abcde
F trat		0,44 ^{ns}	2,53*
C.V. (%)		57,82	20,86
d.m.s.		12,67	0,10

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

ns não significativo no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 34 – Depósito de calda de pulverização em plantas de capim marmelada (*Brachiaria plantaginea*), Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	=	3,44 b	0,24 bc
Natur'l Óleo	500	6,98 ab	0,32 ab
Assist	500	3,40 b	0,21 c
Select	400	2,41 b	0,33 ab
Select + Natur'l Óleo	400+500	9,83 a	0,37 a
Select + Assist	400+500	6,70 ab	0,19 c
F trat		3,40*	5,01*
C.V. (%)		56,54	23,77
d.m.s.		4,59	0,10

^{*} significativo no nível de 5% de probabilidade.

Neste estudo de depósito de soluções aquosas (calda de pulverização) com herbicidas, associados ou não ao óleo mineral e ao óleo vegetal, verificaram-se grandes variações entre os valores de depósito nas diferentes superfícies foliares avaliadas. Logo, não se pôde fazer uma recomendação geral para cada herbicida ou óleo. Assim, para realizar uma correta recomendação, esta deverá ser específica para a espécie vegetal, para o defensivo agrícola e adjuvante a ser utilizado. Stevens & Baker (1987) em estudos das características de soluções de pulverização e suas interações com diferentes superfícies foliares, concluíram que melhora na absorção depende da interação entre a espécie vegetal, o herbicida e o surfatante.

Tabela 35 – Depósito de calda de pulverização em plantas de capim amargoso (*Digitaria insularis*). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem (mL p.c./ha)	Depósito (μL/planta)	Depósito (μL/cm²)
Água	-	1,99	0,21
Natur'l Óleo	500	3,31	0,25
Assist	500	1,59	0,12
Select	400	2,26	0,22
Select + Natur'l Óleo	400+500	2,12	0,26
Select + Assist	400 + 500	3,47	0,25
F trat		0,71 ^{ns}	2,57 ^{ns}
C.V. (%)		73,21	30,28
d.m.s.		2,67	0,10

ns não significativo no nível de 5% de probabilidade.

Tabela 36 - Depósito de calda de pulverização em plantas de capim arroz (Echinochloa colonum). Botucatu, SP, 2003.

Tratamentos	Dosagem	Depósito	Depósito
Tratamentos	(mL p.c./ha)	(μL/planta)	$(\mu L/cm^2)$
Água	-	1,76 b	0,12 c
Natur'l Óleo	500	3,79 ab	0,16 b
Assist	500	2,70 b	0,18 ab
Select	400	2,96 b	0,17 b
Select + Natur'l Óleo	400+500	5,35 a	0,22 a
Select + Assist	400 + 500	3,00 b	0,15 bc
F trat		3,02*	5,17*
C.V. (%)		42,87	18,34
d.m.s.		2,08	0,05

* significativo no nível de 5% de probabilidade.

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo teste t (p>0,05).

7 Conclusões

Para as condições em que este trabalho foi realizado, pode-se concluir:

- A tensão superficial estática, a estabilidade de soluções aquosas, a área de molhamento e a organização das ceras epicuticulares são influenciadas pela adição de óleos mineral e óleo vegetal;
- Os óleos minerais: Iharol, Assist, Mineral Oil e Dytrol, bem como os óleos vegetais: Veget Oil, Natur'l Óleo, Agrex'oil Vegetal e Crop Oil foram eficazes na redução da tensão superficial quando adicionados às soluções aquosas;
- As emulsões com óleos minerais produzem maior volume de espuma àquelas com óleos vegetais, após agitação, destacando-se a emulsão com o óleo mineral Iharol que apresentou o maior volume de espuma;
- A adição do óleo mineral Assist às soluções aquosas proporcionou maior estabilidade às emulsões e maior área de molhamento, independente da superfície vegetal;
- As análises ultra-estrutural das diferentes superfícies foliares revelaram diferenças na organização das ceras epicuticulares e alterações na sua estrutura depois de pulverizadas com o herbicida Classic associado ao óleo mineral Assist;
- A interação dos componentes da calda de pulverização com a natureza da superfície foliar determina o nível de retenção dos depósitos em diferentes espécies vegetais.

8 Referências Bibliográficas

ALBERT, L. H. B., VICTORIA FILHO, R. Micromorfologia foliar de espécies de *Sida* spp. (guanxumas) *Planta Daninha*, v. 20, n. 3, p. 337-342, 2002.

ANDREI, E. Compêndio de defensivos agrícolas. 6ª ed. São Paulo: Andrei p.672, 1999.

BELL, G.A., HART, C.A., MURFITT, R.C. Retention and spreading effects of herbicidal sprays on grass species. In: *Proceeding of 6 th international symposium on adjuvants for agrochemicals*. Amsterdam: ISAA p.466-471 2001.

CHUNG, B.J., KWON, Y.W. Relationship between surfactant properties and wettability of rice leaf surface for several nonionic surfactants.. In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 3 p. 37-58 1992.

CHOW, P.N.P. Adjuvants in spray formulation to foliar application of herbicide. In:

MATTHEWS, G.A., HISLOP, E.C. *Application technology for crop protection*. Trowbridge: Redwood cap. 14 p. 291-304 1993.

COUPLAND, D., ROBINSON, S. The evaluation of ten emulsifiers for use with a mineral oil adjuvant. In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 43 p. 449-61 1992.

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

FERREIRA, E. A., PROCÓPIO, S.O., SILVA, E. A. M., SILVA, A. A, RUFINO, R. J. N. Estudos anatômicos de folhas de plantas daninhas. I - *Nicandra physaloides, Solanum viarum, Solanum americanum e Raphanus raphanistrum. Planta Daninha*, v. 20, n. 2, p. 159-167, 2002.

FOY, C.L., TAKENO, T. Effect of polysorbate surfactants with various hidrophilic-lipophilic balance (HLB) values on leaf surface ultrastructure and mobility of methazole in plants and soil. In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 14 p. 169-85 1992.

GEYER, U., SCHÖNHERR, J. Correlation of adjuvant physico-chemical properties IN: CROSS, B., SCHER, H.B. *Pesticide formulations, innovations and development* ACS Symposium series No. 371, American chemical society, Washington DC, 1988, p. 22-33.

GREENE, D.W., BUKOVAC, M. Stomatal penetration: effect of surfactants and role in foliar absorption. *Am. J. Bot.*, v.61,.n.1, p.100-6, 1974.

GREEN, J.M., HAZEN, J.L. Understanding and using adjuvants properties to enhance pesticide activity. *In: Proceedings: Adjuvants for agrochemicals challenge and opportunities*. Tennessee:ISAA p.25-36 1998.

HALL, K.J., HOLLOWAY, P.J., STOCK, D. Factors affecting the efficiency of spray delivery onto foliage using oil-based adjuvants. *Aspects of Applied Biology*. v. 48, p. 113-20, 1997.

HARRIS, D.C. Análise química quantitativa Rio de Janeiro: LTC 5^a ed. 862 2001.

HART, C.A. Use of the scanning electron microscope and cathodoluminescence in studing the application of pesticides to plants. *Pestc. Sci.* v.10, p.341-57,1979.

HART, C.A., YOUNG, B.W. Scanning electron microscopy and cathodoluminescence in the study of interactions between spray droplets and leaf surface. *Aspects of Applied Biology*. v. 14, p. 127-40, 1987.

HESS, F.D. Adjuvants *In:* Herbicide action course 1997. Purdue University: West Lafayette p.38-61 1997.

HOLLOWAY, P.J. Physicochemical factors influencing tha adjuvants- Enhance spray deposition and coverage of foliage-applied agrochemicals. *In:* HOLLOWAY, P.J., REES, R.T., STOCK., D. (ed.) Interactions between adjuvants, agrochemicals and target organisms Berlim: Springer-Verlag p.83-106, 1994.

KITAJIMA, E.W., LEITE, B. *Curso introdutório de microscopia eletrônica de varredura*. Piracicaba: Universidade de São Paulo. 2ª ed. 46p. 1999.

MATUO, T., NAKAMURA, S.H., ALMEIDA, A. Efeito de alguns adjuvantes da pulverização nas propriedades físicas do líquido. *Summa Phytopathologica* v.15, n.2, 163-73 1989.

MCWHORTER, C.G., BARRENTINE, W.L. Spread of paraffinic oil on leaf surfaces of johnsongrass (*Sorghum hapalensis*). Weed Sci. v.36, n.1, p.111-7 1988.

MCWHORTER, C.G., OUTZ, C., HANKS, J. E. Spread of water and oil droplets on johnsongrass (*Sorghum hapelensis*) leaves. *Weed Sci.* v.41, n.3, p.460-7 1993.

MCWHORTER, C.G., OUZTS, C. Leaf surface morphology of *Erythroxylum* sp. and droplet spread. *Weed Sci*, v. 42, n. 1, p. 18-26, 1994.

MENDONÇA, C.G.; VELINI, E.D.; MARTINS, D., MENDONÇA C.G. Efeitos de surfatantes sobre a tensão superficial e a área de molhamento de soluções de glyphosate sobre folhas de tiririca. *Planta Daninha* v.13, n.3, p.355-65, 1999.

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

MENDONÇA, C.G Comportamento do propanil e eficácia do anidrido naftálico como protetor de herbicidas para arroz. Botucatu, 2000b. 70 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Área de Concentração Agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

MENDONÇA, C.G. Características de superfícies foliares de algumas plantas daninhas dicotiledôneas e absorção e translocação de herbicidas. Piracicaba: Departamento de Produção Vegetal, Esalq, USP, 2002. 63p. (Relatório Científico 02/ Fapesp: 00/09963-6) MENDONÇA, C. G., MENDONÇA, C.G., VICTORIA FILHO, R., MARCON, V. M., LACERDA, A. L. S. Características ultra-estruturais das superfícies foliares de plantas daninhas dicotiledôneas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2002, Gramado. Resumos...Gramado: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002, p. 22.

NALEWAJA, J. D., MATYSIAK, R., FREEMAN, T. P. Spray droplet residual of glyphosate in various carriers. *Weed Science*, v. 40, n. 4, p. 576-589, 1992.

NOVEROSKE, R.L., KEENEY, F.N., BROWN, J.G. The characterization of uptake and transport with a radiolabeled aryloxyphenoxypropionate herbicide as influence by adjuvants. In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 12 p. 149-57 1992.

PALLADINI, L.A. *Metodologia para avaliação da deposição em pulverizações*. Botucatu, 2000. 111p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Área de Concentração Proteção de Plantas) Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

PRICE, C.E. A review of the factors influence the penetration of pesticides through plant leaves. In: CUTLE, D.F., ALVIN, K.L., PRICE, C.E. *The plant cuticle*. London: Academic Press, 1991. p. 237-51.

RAETANO, C.G. Uso do óleo mineral Sunspray E como espalhante e ou adesivo em pulverização. *Relatório de pesquisa*: FCA/UNESP – Campus de Botucatu. 2000. 28p. (não publicado).

RAMOS, H.H., MAZIERO, J.V.G. Estudo da influência da concentração de Natur'l óleo na calda de aplicação sobre o espectro de gotas da pulverização. *Relatório de Ensaio* Jundiaí: Instituto Agronômico/ Divisão de Engenharia Agrícola. 13p. 1995. (não publicado).

REDDY, K.N., LOCKE, M.A. Imazaquin spray retention, foliar washoff and runoff loses under simulated rainfall. *Pestic. Sci.* v. 48, p. 179-87, 1996.

SCHÖNHERR, J., BAUER, H. Analysis of effects of surfactants on permeability of plant cuticles. In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 2 p. 17-35 1992.

SOUZA, R.T. Efeito da eletrização de gotas sobre a variabilidade dos depósitos de pulverização e eficácia do glyphosate no controle de plantas daninhas da cultura da soja. Botucatu, 2002. 69 p. Tese (Doutorado em Agronomia/ Área de Concentração Agricultura). Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

STEVENS, P.J.G., BAKER, E.A. Factors affecting the foliar absorption and redistribution of pesticides. 1. Properties of leaf surface and their interations with spray droplets. *Pesticide Science* v.19, p. 265-81, 1987.

STICKLER, W.E. The importance of adjuvants to the agricultural chemical industry In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 22 p. 247-9 1992.

SUNDARAM, A., LEUNG, J.W. Physical properties, droplet spectra and deposits of oils used in pesticides sprays. *Journal Environmental Science Health* v.19, n.8&9, p.793-805 1984.

SUNDARAM, A. Influence of temperature on physical properties of non-aqueous pesticides formulation an spray diluents: relevance to u.l.v. applications. *Pesticide Science*. v.20 p.105-18 1987.

SUNDARAM, K.M.S. Influence of adjuvants on cuticular penetration and metabolism of aminocarb following topical application Matacil 180F formulations to spruce budworm. In: FOY, C. L. (ed) *Adjuvants for agrochemicals* chapter 11 p. 137-48 1992.

URVOY, C., POLLACSEK, M., GAUVRIT, C. Seed oils as additives: penetration of triolein, methyloleate and doclofop- methyl in maize leaves. *Weed Research*, v.32 n.5 p.375-83 1992.

VALKENBURG, J.W. Terminology, classification and chemistry. In: BAYER, D.E.

Adjuvants for herbicides Illinois: Weed Science Society of America cap.1 p.1-9 1982.

WIRTH, W., STORP, S., JACOBSEN, W. Mechanism contolling leaf retation of agricultural spray solutions. *Pesticide Science*, v.33, p.411-20, 1991.

WODAGENEH, A., MATTHEWS, G. A. Addition of oil to pesticide sprays-downwind moviment of droplets. *Tropical Pest Management* v.27, n.4, p.501-4, 1981.