

ADJUVANTES PARA CALDAS DE PRODUTOS FITOSSANITÁRIOS

Kurt Gottfried Kissmann¹

1. SUPERFÍCIES DE VEGETAIS

Os produtos fitossanitários geralmente devem ser depositados sobre a superfície de partes vegetais, como os ramos, folhas e frutos. Alguns devem permanecer sobre essas superfícies enquanto outros devem ser absorvidos, para atuar no interior dos tecidos.

As características das superfícies variam de espécie a espécie, variando também em função da idade dos órgãos e das condições climáticas.

Para uma boa compatibilidade física, especialmente de caldas a serem aplicadas por pulverização, com as superfícies, é preciso levar em conta as características mencionadas e frequentemente é necessário ajustar o padrão da calda à situação do momento.

Se duas superfícies nos parecem semelhantes, uma observação com microscópio eletrônico de varredura nos mostra aspectos impressionantes da anatomia superficial, com grande diferenciação.

Uma análise dos componentes epicuticulares por cromatografia em fase gasosa também mostra diferenças substanciais. Encontra-se, por exemplo, uma série de n-alcanos que são compostos não polares e de n-álcoois, que são polares. A água é fortemente polarizada, mas nas caldas também se encontram

outros componentes, cuja compatibilização com as superfícies é diferente de espécie a espécie vegetal.

1.1 - DEPÓSITOS EPICUTICULARES

A presença de compostos não polares afeta a molhabilidade das superfícies com caldas polarizadas. Moléculas com sítios polarizados e sítios não polarizados, como os tenso-ativos em geral, podem servir como pontes de interfaces. O pH da água depositada sobre uma superfície foliar é influenciado pelos componentes dessa superfície.

Veamos na tabela 1, apresentada em publicação da SANDOZ AGRO, 1991, as percentagens de componentes polares e não polares, bem como o pH, na superfície de folhas de diversas espécies infestantes:

1.2 -. CUTÍCULA

A cutícula é formada por três componentes principais:

Cutina - estrutura lipofílica, altamente polimerizada.

¹ Eng^o. Agr^o. Prof. HC. - BASF Brasileira, São Paulo - SP.

Espécie	Não Polares (%)	Polares (%)	pH
<i>Cyperus rotundus</i>	82	17	7,2
<i>Avena fatua</i>	10	90	7,0
<i>Brachiaria plantaginea</i>	17	82	7,0
<i>Cynodon dactylon</i>	12	88	6,4
<i>Digitaria sanguinalis</i>	37	62	7,0
<i>Echinochloa crusgalli</i>	27	72	6,8
<i>Panicum dichotomiflorum</i>	17	82	7,0
<i>Poa annua</i>	29	71	7,0
<i>Sorghum halepense</i>	6	93	7,0
<i>Amaranthus retroflexus</i>	44	55	8,0
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	32	68	7,2
<i>Chenopodium album</i>	32	66	7,0
<i>Datura stramonium</i>	92	7	6,6
<i>Ipomoea purpurea</i>	32	68	8,2
<i>Polygonum lapathifolium</i>	12	86	7,5
<i>Portulaca oleracea</i>	37	63	6,6
<i>Senna obtusifolia</i>	7	93	6,8
<i>Sida spinosa</i>	85	14	8,2
<i>Sinapsis arvensis</i>	47	52	8,3
<i>Solanum nigrum</i>	88	11	8,4
<i>Stellaria media</i>	9	91	6,8
<i>Xanthium orientale</i>	58	41	6,5

Ceras - em forma de lamelas e plaquetas, engastadas na cutina.

Pectina - ocorre entre a cutina e a parede celulósica, sendo hidrófila e absorvendo água como uma esponja.

Abaixo da cutícula vem a parede celulósica, que também é hidrófoba. Quando uma folha está túrgida a pectina hidratada tem seu volume aumentado afastando partículas de cera e abrindo caminho para a penetração de líquidos.

A absorção de líquidos e substâncias dissolvidas também ocorre através dos estômatos, mas a importância dessa via é geralmente menor do que se pensa. Estômatos são estruturas especializadas para trocas gasosas.

A maior parte das absorções ocorre através das superfícies intactas das folhas. Quando estão túrgidas, há um afastamento das lamelas cerosas, facilitando a passagem; nas folhas murchas a maior aproximação das lamelas cerosas dificulta a passagem.

1.3 - ESTÔMATOS

São aberturas por onde se dão as trocas gasosas. As paredes dos estômatos são recobertas por cutina e as câmaras estomáticas contêm gases, pelo que a penetração e a absorção de líquidos sofre obstrução.

Os estômatos permanecem abertos durante o dia quando a planta está hidratada e há elevada umidade atmosférica. Fechando-se quando a planta

está desidratada, quando a umidade atmosférica é baixa e durante períodos de escuridão.

1.4 - PÊLOS

A pilosidade na superfície de folhas e outros órgãos pode afetar a molhabilidade. Pêlos muito próximos podem manter gotículas suspensas até a evaporação, impedindo-as de atingir a superfície.

2. COMPONENTES DA ESTRUTURA DE UMA FOLHA E SUA INFLUÊNCIA NA RETENÇÃO E PENETRAÇÃO

Quando uma folha está bem hidratada, com a camada de pectina expandida pela retenção de água, ocorre um afastamento das lamelas cerosas, facilitando a passagem de líquidos entre elas. Se uma folha está murcha, a aproximação das lamelas dificulta a passagem de líquidos ou soluções.

3. FORMULAÇÕES DE PRODUTOS FITOSSANITÁRIOS

Um composto químico com atividade fitossanitária raramente é aplicado de forma pura. Entre os poucos exemplos podemos citar:

Dazomet - apenas granulado para formar o produto BASAMID.

Malathion - pode ser aplicado diretamente na forma de U.B.V.

O normal é que os compostos sejam formulados, junto com outros componentes, para tornar prática a aplicação e para maximizar a eficiência e a segurança.

Segundo a nomenclatura que se encontra na legislação federal sobre produtos fitossanitários, no Brasil, o composto com atividade biológica é denominado **INGREDIENTE ATIVO** e os outros componentes de uma formulação são denominados **INGREDIENTES INERTES**.

Os tipos de formulações registráveis no Brasil estão listados a seguir. Em função da harmonização de terminologia a nível internacional e, especificadamente na área do MERCOSUL, o Brasil passou a adotar as siglas internacionais, derivadas da língua inglesa, para essas formulações.

3.1- INGREDIENTES ATIVOS E CONCENTRADOS

AI	Substância ativa (biologicamente)
TC	Produto técnico
TK	Pré-mistura

3.2 - CONCENTRADOS PARA DILUIR EM ÁGUA

EO	Emulsão (água em óleo)
SP	Pó solúvel
BR	Bloco
SE	Emulsão heterogênea
DC	Concentrado dispersível
SG	Granulado solúvel em água
EC	Concentrado para emulsão
SL	Concentrado solúvel em água
EW	Emulsão (óleo em água)
TB	Tablete
PC	Concentrado em pasta
WG	Granulado para suspensão
SC	Suspensão concentrado aquosa
CS	Suspensão de encapsulado
WP	Pó molhável

3.3 - CONCENTRADOS PARA DILUIR EM SOLVENTES ORGÂNICOS

OF	Concentrado fluido miscível em óleo
OL	Solução miscível em óleo
OP	Pó molhável em óleo

3.4 -PRODUTOS PARA APLICAR EM DILUIÇÃO

DP	Pó
GP	Polvilho fino
ED	Líquido para pulverização eletrostática
MG	Microgranulado
SO	Óleo para formar película
SU	Solução para aplicar em UBV
GR	Granulado
GG	Granulado encapsulado
FG	Granulado fino
GG	Macrogranulado
TP	Pó para despistagem
UL	Produto para aplicar em UBV (ultra baixo volume)
AL	Outros líquidos para aplicação direta

3.5 - PRODUTOS PARA O TRATAMENTO DE SEMENTES

DS	Pó para o tratamento de sementes a seco
ES	Emulsão para o tratamento de sementes
LS	Solução para o tratamento de sementes
ES	Emulsão para o tratamento de sementes
FS	Concentrado fluido para tratar sementes
LS	Solução para o tratamento de sementes
PS	Semente peletizada
SS	Pó solúvel para o tratamento de sementes
WS	Pó para preparação de slurry

3.6 - FORMULAÇÕES DIVERSAS PARA USOS ESPECÍFICOS

AE	Bomba de aerosol
HN	Concentrado para nebulização a quente
CB	Isca concentrada
FU	Produto fumigante
KN	Concentrado para nebulização a frio
FD	Pastilha fumigante
FK	Vela fumigante
LA	Laca
FP	Cartucho fumigante
PA	Pasta
FR	Filamento fumigante
PR	Filamento vegetal
FT	Tablete fumigante

RB	Isca pronta
FW	Granulado fumigante
AB	Isca de órgãos
GA	Gás (embalagem pressurizada)
BB	Isca em blocos
GE	Produto gerador de gás
GB	Isca granulada
GS	Pasta oleosa
PB	Isca em pires
SB	Isca em aparas
VP	Produto formador de vapor
XX	Outros

Cada empresa desenvolve suas formulações de modo mais conveniente. Produtos comerciais com o mesmo ingrediente ativo, mesma concentração e mesmo tipo de formulação, apresentados por duas empresas, podem diferir um pouco em suas características físicas se forem formulados com ingredientes inertes diferentes.

Empresas multinacionais tem apresentado formulações às vezes diferentes em diversos mercados, em função da disponibilidade e custo dos componentes nos países onde são formulados. Pelo alto custo dos estudos toxicológicos e de impacto ambiental dessas formulações, entretanto, a tendência das empresas é de passarem a apresentar "formulações universais".

3.7 - TIPOS DE INGREDIENTES INERTES EM FORMULAÇÕES

Carga	- Produtos para diluir a formulação
Solventes	- Dissolvem o ingrediente ativo
Emulsificantes	- Compatibilizam frações polares e apolares
Molhantes	- Permitem rápida umectação do produto em contato com a água
Dispersantes	- Impedem a aglomeração de partículas
Espressantes	- Aumentam a viscosidade
Anticompactantes	- Para que produtos sólidos percam a fluidez, quando sofrem pressão pelo peso, nas pilhas
Anticongelantes	- Impedem a cristalização de componentes, em líquidos, em ambiente de baixa temperatura
Antiespumantes	- Diminuem a formação de espuma
Antioxidantes	- Impedem a degradação por oxidação
Quelatzantes	- Tiram reatividade de moléculas e íons
Acidificantes	- Abaixam o pH
Tamponantes	- Deixam o pH dentro da faixa desejada
Bactericidas	- Impedem a proliferação de bactérias
Corantes	- Dão coloração ao produto formulado
Odorizantes	- Imprimem odor agradável ou não

3.8 - ADJUVANTES

Qualquer substância ou composto sem propriedades fitossanitárias, exceto a água, que é acrescido numa preparação de defensivo agrícola, para facilitar a aplicação, aumentar a eficiência ou diminuir riscos, é classificada como um adjuvante. Nesse estudo serão apresentados os principais tipos de adjuvantes, com suas características e usos. Os adjuvantes precisa ser devidamente registrados.

4. ÁGUA

4.1 - CARACTERÍSTICAS E QUALIDADE, COMO VEÍCULO PARA APLICAÇÃO DE PRODUTOS FITOSSANITÁRIOS

A água é um dissolvente universal para moléculas polarizadas e o veículo mais importante para diluir formulações de produtos fitossanitários a serem aplicados por imersão ou pulverização. Sua fórmula química é H_2O . Quando pura é um eletrólito débil que ioniza como H_3O^+ e OH^- , mantendo-se em equilíbrio com um $pH = 7$ (neutro). Essa situação ocorre apenas com água destilada, pois a água normal sempre apresenta gases, líquidos ou sólidos dissolvidos, afetando o equilíbrio.

4.1.1 - PUREZA

Detritos diversos podem se encontrar na água captada, os quais tendem a entupir bicos de pulverizadores. Argila e compostos orgânicos em suspensão podem absorver substâncias, inclusive alguns tipos de ingredientes ativos de produtos fitossanitários, que assim ficam indisponíveis. O exemplo mais dramático é com compostos catiónicos como o Paraquat e o Diquat, que são inativos imediatamente, perdendo totalmente sua atividade herbicida.

4.1.2 - TEMPERATURA

Temperatura muito baixa ou muito alta podem afetar as formulações de produtos fitossanitários, criando-se problemas com a estabilidade das caldas. Além da temperatura condicionada por condições climáticas, pode ocorrer um abaixamento temporário quando se acrescenta uréia na água.

4.1.3 - SOLUÇÕES

A água pode dissolver gases, líquidos ou sólidos. Cada componente apresenta características próprias, mas podem haver interações como saturação, desequilíbrio eletrolítico ou reações químicas

Os defensivos agrícolas podem se apresentar, em dissolução, como moléculas íntegras ou dissociadas, na forma de íons. As dissociações são dinâmicas, até um ponto de equilíbrio, que depende principalmente do pH da solução.

A absorção do defensivo pelas folhas e sua própria atividade dependem do estado das moléculas. Por isso o pH da solução tem influência no grau de eficiência.

Quando além do defensivo a solução contém outros elementos, podem ocorrer reações, alterando a estrutura molecular e, conseqüentemente, a eficiência. Isso é definido como compatibilidade ou incompatibilidade química (ver capítulo sobre pH de caldas).

4.1.4 - SUSPENSÕES

O tamanho das partículas define os tipos de suspensão:

0,1 micron ou mais = suspensão

0,001 a 0,1 micron = suspensão coloidal

A absorção de suspensões coloidais pelas células vegetais depende de pressão osmótica, que é muito influenciada pelo grau de hidratação. Emulsões podem ser consideradas como suspensões coloidais, mas a absorção é influenciada também pelos solventes e emulsificantes da formulação.

A suspensão simples tende a ser temporária. A estabilidade depende do tipo de formulação e da constituição final da calda. Existem regras definindo os padrões mínimos para as formulações comerciais.

Um pó molhável não se mantém em suspensão por mais de algumas horas. Pós molháveis em geral não são formulados para uso em caldas concentradas.

Uma suspensão concentrada (flowable) é formulada para se manter estável por mais tempo. Preparações auto-dispersíveis (dry flowable) vem em fórmula sólida mas formam suspensões concentradas relativamente estáveis na água.

4.1.5 - DUREZA DA AGUA

A água captada em zonas rurais quase sempre apresenta uma série de sais em dissolução. Esses sais podem ser oriundos de constituintes naturais das rochas e do solo ou de corretivos e fertilizantes aplicados pelos agricultores.

Os principais causadores de dureza são os cátions Ca^{++} e Mg^{++} originados de carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos.

Na classificação da água, quanto à dureza, calcula-se a equivalência em ppm CaCO_3 , conforme a tabela seguinte:

Classe	ppm CaCO_3	Graus de dureza, escala alemã (° d)
Água muito branda	71,2	4
Água branda	17,2 – 142,4	4 – 8
Água semidura	142,4 – 320,4	8 – 18
Água dura	320,4 – 534	18 – 30
Água muito dura	> 534	> 30

Águas duras interferem com a qualidade das caldas de defensivos agrícolas de duas maneiras:

Nas formulações

As especificações das formulações já consideram certo grau de dureza, conforme as condições que podem ocorrer no país. Produtos exportados para um país onde a água é muito dura podem encontrar problemas.

Muitas formulações encerram tensoativos aniônicos, contendo Na^+ ou K^+ . Na presença de Ca^{++} ou Mg^{++} , podem haver substituições nos tensoativos, com formação de compostos insolúveis. Assim os tensoativos perdem função e os diversos componentes da formulação podem flocular e precipitar e os aglomerados podem entupir bicos.

Nos ingredientes ativos

Em alguns ingredientes ativos a base de ácidos ou de sais, podem ocorrer reações em presença de cátions de águas duras, com substituições que formam compostos insolúveis, afetando a atividade biológica.

Volume de água

Em caldas com grande volume de água o problema de dureza se agrava, pois haverá maior quantidade de cátions acompanhando essa água, para interferir com o produto fitossanitário ou com os adjuvantes.

Padrões de formulações

No Brasil a ABNT estabelece que as formulações devem ser compatíveis com 20 ppm de carbonato de cálcio (água extremamente branda). Esse padrão é totalmente inadequado e as indústrias geralmente formulam seus produtos para serem compatíveis com 20 e com 320 ppm. Excepcionalmente são apresentadas formulações compatíveis com mais de 500 ppm de CaCO_3 .

4.2 - CORREÇÕES DE DUREZA DA ÁGUA

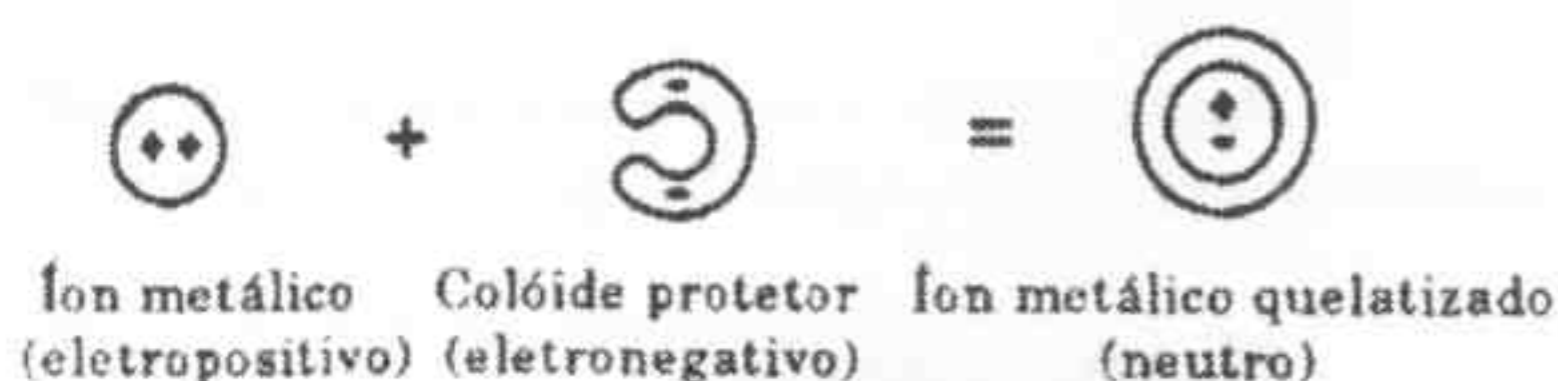
Há duas formas de corrigir o problema causado pela dureza da água, para caldas de produtos fitossanitários:

* Acrescentar um tensoativo não iônico, o que pode corrigir características físicas da calda.

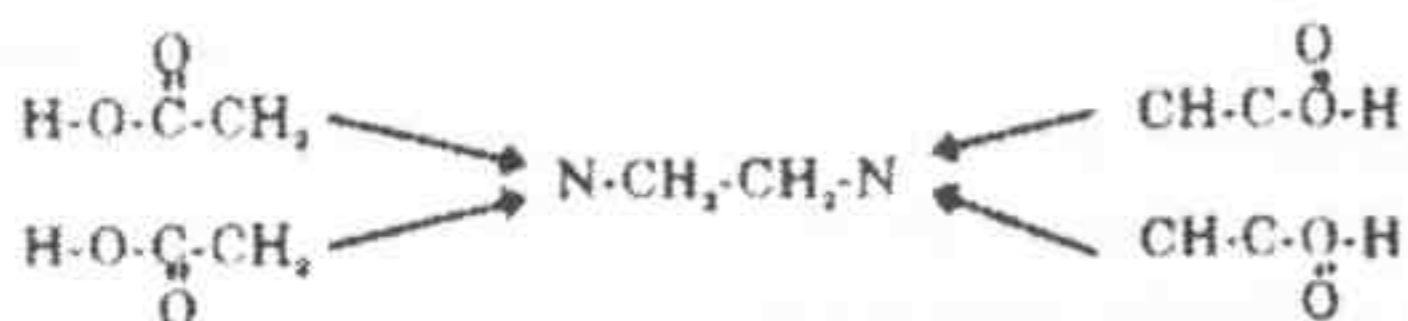
* Acrescentar um quelatizante na água, antes da preparação da calda.

4.3 - QUELATIZANTES

Quelatizantes são compostos que isolam a carga elétrica e suprimem a reatividade de moléculas e íons:



Diversos compostos, naturais ou sintéticos, apresentam efeito quelatizador. Produtos como o ácido cítrico, o ácido fenólico e o EDTA podem ser usados. O EDTA (etilenodiaminotetracetato) tem a seguinte fórmula:



EDTA quelatiza cátions, formando complexos solúveis em água, estáveis numa ampla faixa de pH, estáveis numa ampla faixa de temperaturas. Um mol de EDTA quelatiza um mol de metal ionizado (cátion). A quelatização é instantânea.

No Brasil a BASF produz no Brasil e fornece comercialmente o produto TRILON B, líquido ou pó. Um grama de TRILON B quelatiza as seguintes quantidades de íons metálicos, sendo essa quelatização seletiva, com preferência pelas cargas elétricas mais fortes (só depois de quelatizados os íons de carga forte, ocorre quelatização dos de carga mais fraca).

A nível de campo é difícil a quelatização, por que não há como analisar os teores de cátions da água. Só de maneira muito rudimentar os agricultores podem fazer alguma correção. Quelatizadores de alta eficiência também não estão disponíveis a varejo.

1g de TRILON B quelatiza:

mg	Íon Metálico	Valência	Símbolo	Faixa de pH
105	cálcio	II	Ca	6,0 - 13,5
64	magnésio	II	Mg	8,0 - 12,5
230	estrôncio	II	Sr	8,0 - 13,5
261	bário	II	Ba	10,0 - 13,0
144	manganês	II	Mn	5,0 - 11,0
154	níquel	II	Ni	1,5 - 13,0
155	cobalto	II	Co	4,0 - 12,0
167	cobre	II	Cu	5,0 - 13,0

172	zinco	II	Zn	4,0 - 13,0
296	cádmio	II	Cd	3,5 - 13,0
545	chumbo	II	Pb	2,0 - 13,5
147	ferro	III	Fe	1,0 - 5,5
71	alumínio	III	Al	2,5 - 13,5
138	cromo	III	Cr	1,5 - 5,0
550	bismuto	III	Bi	1,0 - 9,0

4.4 - PH DA ÁGUA E DE CALDAS

O pH define o grau de alcalinidade ou acidez de uma solução, numa escala de 0 a 14, onde 7,0 significa neutralidade. A água pura tem um pH 7,0 mas o normal é que, por dissoluções diversas, o pH seja alterado.

Quando o solo é ácido a água local também é acidificada. A correção do solo ou sua fertilização tendem alterar o valor do pH, freqüentemente para a faixa alcalina.

O acréscimo de produtos fitossanitários na água tende a formar uma calda com valores diversos de pH. A prática normal é de se analisar o valor do pH em caldas a 1%. Por exemplo, preparações a 1% dos produtos distribuídos pela BASF no Brasil apresentam os seguintes valores, em preparações a 1%:

BASAGRAN	7,6	PERFEKTHION	4,0
BAYTROID	5,0	PIX	5,0
BLAZER SOL.	7,0	POAST	4,5
DIMILIN	5,0	RONILAN	5,0
DORMEX	5,0	SANMITE	4,0 - 9,0
FACET PM	5,0	SANSON	5,5 - 6,0
GRASSAID	6,7	U 46 D FLUID	4,0

4.5 - INFLUÊNCIA DO PH NAS CALDAS DE PRODUTOS FITOSSANITÁRIOS

O pH das caldas de produtos fitossanitários tende a influir na estabilidade e nos resultados dos tratamentos, pelos seguintes motivos:

1) Estabilidade do Ingrediente Ativo

Muitos compostos químicos, quando preparados com água, sofrem degradação por hidrólise, cuja velocidade é dependente do pH. Vejamos exemplos da meia-vida de alguns ingredientes ativos, em níveis diversos de pH:

Ing. Ativo	pH da Calda	Meia-Vida
Captan	9	12 minutos
	7	8 horas
	5	37 horas

Mancozeb	9	34 horas
	7	17 horas
	5	20 horas
Epoconazole	5	30 dias*
	7	46 dias*
Kresoxim-methyl	5	30 dias*
	9	96 horas
Acifluorfen	6	30 dias*
	9	30 dias*
Bentazon	5,7	30 dias*
	9	30 dias*
Sethoxydim	5	9 dias
	7	155 dias
	8,6	284 dias
Quinchlorac	5,7	30 dias*
	9,0	30 dias*
Diflubenzuron	5	30 dias*
	7	30 dias*
Dimethoate	6	12 horas
	4	21 horas
Chlorpyrifos	8	36 horas
	7	100 dias*

*Ensaio conduzido até esse período, pelo que a estabilidade deve ser mais longa.

A velocidade da hidrólise é retardada quando a calda aplica seca, pois desaparece a água. As superfícies das folhas tem um pH natural, havendo uma interação com o pH da calda.

Depois de aplicado o produto, diversos fatores influem sobre o período de estabilidade do ingrediente ativo.

2) Nível de Dissociação do Ingrediente Ativo

Muitas moléculas sofre dissociação quando em solução. A constante de dissociação de calda composto depende do pH. Numa solução temos:

- moléculas íntegras
- moléculas dissociadas, sendo uma parte aniônica e outra catiônica.

A absorção pelos tecidos vegetais é diferente para moléculas íntegras e para os ânions e cátions resultantes da dissociação. Por isso o grau de dissociação pode influir no grau de eficiência.

Há moléculas com um grau de dissociação muito baixo, como por exemplo Bentazon e Sethoxydim.

3) Estabilidade Física das Caldas

Os produtos são formulados para tolerar alguma variabilidade no pH das caldas. Valores extremos, todavia, podem afetar a estabilidade física.

De um modo geral os produtos fitossanitários apresentam maior eficiência quando as caldas são pouco ácidas, com pH entre 6,0 e 6,5.

4.6 - CORREÇÃO DO PH DE CALDAS

A correção que normalmente se busca é de abaixamento do pH, o que pode ser conseguido pela adição de um ácido fraco ou diluído. Numa calda, entretanto, existem sais com um poder tampão, que em pouco tempo voltam a afetar o pH. Por isso, além de acrescentar um ácido, deve-se acrescentar um sal adequado, que por seu "poder tampão" mantenha o pH dentro de uma faixa desejada.

Como acidificante pode se recomendar o ácido fosfórico e como tamponante o fosfato ácido de sódio.

Alguns agricultores usam ácido muriático (clorídrico), mais água sanitária (hipoclorito).

4.7 - TENSÃO SUPERFICIAL

As moléculas dos elementos químicos e das substâncias se atraem ou se repelem. Num sólido a atração é forte. Num líquido mais fraca. Num gás há repulsão.

Num líquido de moléculas polarizadas, como a água, a atração é significativa e se exerce igualmente em todos os sentidos. Na superfície, pela descontinuidade da fase líquida, a atração é maior, o que gera uma tensão superficial.

A tensão superficial é variável de líquido a líquido e depende também dos solutos. No caso da água pura e livre, em estado líquido, quando em pequena quantidade, a tensão tende a formar gotas esféricas. Pressões externas, como a gravidade, causam deformações. Forças diversas causam rupturas, com reagrupamento em gotículas menores.

Quando uma gota de água está sobre uma superfície, o ângulo de contato depende das características dessa superfície. Se for hidrorrepelente,

o contato será menor e a gota ficará mais esférica. Se a superfície for mais hidrófila a água da gota se espalha, podendo até formar um filme uniforme.

Numa planta a molhabilidade de suas folhas depende dos constituintes de sua epiderme. A atração pela água precisa ser maior que a tensão superficial desse líquido para uma boa molhabilidade.

4.8 - COMPOSTOS TENSO - ATIVOS

Uma série de compostos, quando dissolvidos em líquidos, reduzem a tensão superficial. Esses compostos são conhecidos como SURFACTANTES (do inglês sur-factant), TENSO - ATIVOS ou HIPOTENSORES.

Reduzindo a tensão superficial, os tenso-ativos apresentam os seguintes efeitos:

MOLHANTE - Apresentando sítios polares e sítios apolares em suas moléculas, funcionam como pontes de interfase entre líquidos como a água (polar) e superfícies apolares, permitindo a molhabilidade de superfícies hidrófobas (hidrorepelentes).

ESPALHANTE - Abaixando a tensão superficial de líquidos, fazem com que o ângulo de contato das gotas isoladas sobre superfícies seja diminuído e que elas deixem de ser esféricas. O acréscimo de tenso-ativos nas caldas permite a formação de um filme de líquido sobre as superfícies, por coalescência das gotas.

Nota: Os efeitos molhante e espalhante se confundem na prática, ocorrendo primeiro o efeito molhante, seguindo-se o espalhante. A intensidade relativa desses dois efeitos, contudo, pode ser diferente de um tenso-ativo para outro.

PENETRANTE - Com baixa tensão superficial os líquidos tem maior poder de penetração. Óleos, por exemplo, penetram mais que a água, na maioria dos substratos. Com o abaixamento da tensão superficial, as caldas aquosas penetram mais, podendo arrastar consigo alguns produtos fitossanitários.

4.8.1 - CLASSES DE TENSO-ATIVOS, SEGUNDO SUA CARGA ELÉTRICA

ANIÔNICOS - Polieletrólitos que, quando dissolvidos, liberam íons carregados positivamente, sendo negativamente reativos. Alguns aniônicos, como o lauril-sulfato de sódio, tem grande uso em formulações de produtos fitossanitários. A nível de campo, entretanto, seu uso como adjuvantes é pouco comum, porque podem alterar o equilíbrio eletrolítico nas caldas. Tendem a formar bastante espuma.

CATIÔNICOS - Polieletrólitos que, quando dissolvidos, liberam íons carregados negativamente,

sendo positivamente reativos. Nos produtos comerciais a carga positiva é geralmente derivada de um átomo de N contido numa amina ou composto de amônio quaternário. Raramente são usados em formulações ou em caldas de produtos fitossanitários, pois a tendência de serem reativos podem criar incompatibilidades. Muitos compostos catiônicos são fitotóxicos. Alguns são usado com desfolhantes, podendo se citar como exemplo o produto Frigate.

NÃO IÔNICOS - Não ionizam e por isso não tendem a alterar o equilíbrio eletrolítico nas formulações e nas caldas. São relativamente inertes, apresentando boa compatibilidade com os diversos ingredientes ativos e demais componentes das formulações. São muito usados em formulações, às vezes junto com aniônicos. Formam o grupo mais importante entre os tenso-ativos para produtos fitossanitários.

Etoxilados - (alquil-fenol-etoxilados) - derivados de óxido de etileno polimerizado. São apresentados algo diluído para facilitar a diluição com água fria. A maioria dos espalhantes-molhantes no mercado pertencem a esse grupo. Exemplos: Agral, Citowett, Extravon, Haiten, Iharaguen, Sandovit, etc...

Propoxilados - (alqui-fenol-propoxilados) - derivados do óxido de propileno polimerizado. Fazem menos espuma que os etoxilados.

Polímeros de bloco - Polimerizados de forma a unir moléculas heterogêneas, como etoxilados + propoxilados, resultando moléculas muito grandes. Apresentam multi-lipofilicidade, permitindo excelente performance com alguns herbicidas.

Organo-Silicones - Alguns organo - silicones modificados apresentam excelente efeito dispersante e penetrante. Um problema é que só mantém estabilidade dentro de uma estreita faixa de pH. Isso torna mais difícil seu uso em formulações e mesmo a campo, como adjuvantes, certos tipos de organo - silicones podem perder sua função em poucas horas.

As doses indicadas nos rótulos são apenas orientativas. As características das caldas e das superfícies a tratar determinam as doses ideais em cada caso. O efeito hipotensor aumenta com a dose até certo limite, pois atingindo um ponto de saturação não se obtém efeito adicional.

Como o efeito desejado é de destencionar a água e não pelo defensivo nem por área a tratar.

4.8.2 - ASPECTOS POSITIVOS DOS ADJUVANTES TENSO-ATIVOS

* Permitem que superfícies hidrorepelentes, como folhas ou frutos com cerosidade, corpos ou

coberturas cerosas de pragas, etc, sejam molhados pela calda.

* O líquido aplicado se distribui melhor, cobrindo a superfície de modo uniforme, o que é particularmente importante para fitossanitários com ação de contato.

* Em superfícies pilosas, com pêlos normalmente mantendo gotículas pulverizadas suspensas, o líquido penetra e efetivamente atinge a cutícula.

Facilitam a penetração da calda entre ranhuras diversas, hifas de fungos, teias de ácaros, etc.

4.8.3 - ASPECTOS NEGATIVOS DOS ADJUVANTES TENSO-ATIVOS

* Alguns podem ser diretamente fitotóxicos.

* Diminuem ou eliminam a seletividade de alguns herbicidas.

* Sendo solúveis em água, podem favorecer a lavagem dos produtos aplicados, se chover depois da aplicação, prejudicando o efeito residual.

* Podem favorecer o ataque de alguns fungos, por remover a camada cerosa protetora (cebola por exemplo), ou por espalhar e aumentar o contato de esporos com a superfície vegetal (por exemplo foi observado um aumento no ataque de carvão do milho após a aplicação de um inseticida com um adjuvante hipotensor, nos Estados Unidos.

4.8.4 - COMPATIBILIZANTES DE FASES

Quando se mesclam produtos com características diferentes, nem sempre existe compatibilidade física. Um exemplo de incompatibilidade está na mistura de água com óleo. Cada componente representa uma fase da mistura.

Certas moléculas servem para compatibilizar as fases e por isso são chamadas de produtos de interfase. Os tenso-ativos em geral apresentam um segmento de sua molécula com propriedades hidrofílicas e outro segmento lipofílico, servindo por isso para compatibilizar a mistura de água com óleos, formando emulsões.

A capacidade de ligação dessas partes é variável e um produto de interfase pode ter um segmento hidrofílico pequeno e um lipofílico grande, ou vice-versa:



A afinidade relativa pode ser expressa pela fórmula BHL, que representa o resultado da equação:

$$\text{BHL} = \frac{20 \text{ MH}}{(\text{MH} - \text{ML})}$$

sendo:

MH = peso molecular do segmento hidrofílico

ML = peso molecular do segmento lipofílico

Essa fórmula é mais precisa com tensoativos não iônicos.

Quando dissolvidas na água, essas moléculas tem sua parte lipofílica repelida e por isso as moléculas se concentram na superfície, de forma orientada, onde atuam sendo a tensão superficial. Dissolvidas num óleo, tem a parte hidrofílica repelida e por isso também se concentram na superfície, orientadas de outra forma. Óleos tem naturalmente uma tensão superficial muito baixa, pois suas moléculas não são polarizadas. Quando temos num recipiente água e óleo, que não se misturam, as moléculas de tenso-ativos fazem pontes, entre esses componentes, formando-se emulsões.

4.8.6 - DETERGENTES DOMÉSTICOS

São tenso-ativos e funcionam como produtos de inter-fase. Não são adequados para uso em caldas de produtos fitossanitários. São formulados com tenso-ativos de forte atração apolar e fraca atração polar, pois devem remover muita gordura (em pratos, por exemplo) com pequeno volume de água. Numa pulverização agrícola usa-se um grande volume de água que deve ser compatibilizada com pequena quantidade de compostos hidrorrepelentes, nas folhas. Num uso abaixo volume (de água) podem desequilibrar as formulações de fazer muita espuma.

Os detergentes domésticos geralmente contém solventes de graxas, como glicóis, que também dissolvem ceras epicuticulares e tendem a causar fitotoxicidade. Contém outros componentes, como quelatizantes, corantes, aromatizantes, etc.

4.8.7 - ÓLEOS EMULSIONÁVEIS

Óleos não fitotóxicos, acrescidos de emulsificantes e outros componentes, tem grande uso como adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários. Esses óleos apresentam os seguintes efeitos:

MOLHANTE - Por terem afinidade com as ceras que recobrem superfícies vegetais, corpos de pragas, especialmente os que apresentam cutícula ou excreções cerosas, micélios de fungos, etc...

ESPALHANTE - Pela baixa tensão superficial de óleos, mais o efeito hipotensor dos emulsificantes, formam filmes contínuos sobre as superfícies, arrastando consigo os produtos dissolvidos ou emulsionados.

PENETRANTE - Pela baixa tensão superficial penetram em pequenos interstícios inclusive infiltram sob a carapaça de cochonilhas, entre excreções cerosas no corpo de pragas, entre micélios de fungos e nos espaços entre plaquetas cerosas na cutícula de superfícies vegetais.

ANTI-EVAPORANTE - Gotículas de água emulsionadas com óleo evaporam mais lentamente, permitindo alcançar o alvo e facilitar a absorção de produtos hidrossolúveis. Esse efeito é melhor com as formulações de emulsão normal.

ADESIVIDADE - Óleos tem maior permanência sobre as superfícies vegetais.

Tipos de óleos

ÓLEOS MINERAIS - Formulados com predominância de frações parafínicas de hidrocarbonetos, variando com o comprimento da cadeia e com as ramificações. Devem apresentar alto teor (mais de 95%) de componentes não sulfonáveis. A sulfonação é um teste tratando um óleo com ácido sulfúrico concentrado. As frações não saturadas reagem, formando sulfonados. Essas frações não saturadas, por serem reativadas, tendem a causar fitotoxicidade.

ÓLEOS VEGETAIS - Apresentam proporções variadas de ácidos graxos, como oleico, linoleico e lineólico. Pela maior disponibilidade e menor custo a preferência, no Brasil, tem sido para o óleo de soja, que deve ser refinado. Óleos vegetais são menos estáveis que os minerais e para sua formulação requerem mais emulsificantes, o que aumenta os custos. Tem mais problemas com águas duras.

ÓLEOS VEGETAIS METILADOS - Por esterificação metílica os óleos vegetais permitem a formulação de adjuvantes de performance muitas vezes superior à dos óleos vegetais simples ou minerais.

Padrões de emulsionabilidade

Óleos emulsionáveis são fornecidos com dois padrões de estabilidade das emulsões:

Emulsões normais - Contém um teor maior de emulsificantes. Preferidos quando o defensivo é solúvel na água e é melhor absorvido enquanto dissolvido. Preferidos também quando se vai aplicar um defensivo com dificuldade de formar calda emulsionada. São mais adequados para a aplicação de caldas de pós molháveis ou de suspensões concentradas (flowable) em água, com adição de um óleo que aumenta a eficiência em pós-emergência. ASSIST é um óleo com essa característica.

Emulsões de ruptura rápida - Contém menos emulsificantes e por isso as emulsões são pouco estáveis, desfazendo-se quando a calda entra em repouso. Aparentemente são formulações de qualidade inferior, sendo de produção mais econômica porque levam menos emulsificantes. Em certas situações, quando a água é apenas um veículo para aumentar o volume e facilitar a distribuição com pulverizadores de alto volume, devendo ser eliminada em seguida, podem apresentar bons resultados. Podem ser

indicados quando os defensivos são insolúveis na água.

Formas de rupturas de emulsões: Formação de creme, floculação, sedimentação, coalescência, inversão de fases.

Usos de óleos emulsionáveis

Usados com caldas aquosas de herbicidas, inseticidas e fungicidas, segundo as especificações dos respectivos produtos. Frequentemente a adição de um óleo emulsionável dá melhor resultado que a adição de um tenso-ativo.

Alguns efeitos de óleos emulsionáveis:

- * Diminuem o índice de evaporação da água, tanto durante o trajeto das gotículas pulverizadas até o alvo, como depois de depositadas.
- * Promovem melhor molhabilidade em superfícies hidrófobas.
- * Tem efeito espalhante e penetrante.
- * Aumentam a tenacidade (aderência) do produto depositado.

4.9 -ATIVADORES NITROGENADOS

Alguns compostos nitrogenados tem uso com certos herbicidas, para aumentar a eficiência ou diminuir a influência de fatores adversos.

A forma de ação é múltipla, variando um pouco de composto a composto, dependendo também de aspectos fisiológicos das plantas e de condições ambientais, por exemplo a temperatura. A quantidade mínima para um efeito apreciável é distinto de invasora a invasora e de condição a condição.

Para cada sal nitrogenado também existe um limite, variável de planta a planta, além do qual ocorre causticidade ou fitotoxicidade. Assim, em alguns casos, a dose ideal para se obter um máximo de efeito potencializador da ação herbicida contra plantas invasoras, pode ser demasiada para a segurança das plantas cultivadas.

Tipos de efeitos

ESTÍMULO FISIOLÓGICO - De um modo geral as plantas são mais suscetíveis à ação de herbicidas quando estão fisiologicamente ativas. Sob determinadas condições, como seca, temperatura, estágio vegetativo, etc., ocorre uma diminuição na atividade fisiológica e, em consequência, redução no efeito do herbicida. A entrada de nitrogênio nas folhas induz uma ativação momentânea da fisiologia, facilitando também a ação dos herbicidas.

MELHOR ABSORÇÃO - A camada epicuticular, a cutícula e a membrana das células das folhas oferecem uma resistência seletiva a penetração de solutos. Alguns compostos nitrogenados tem uma penetração facilitada e podem, em alguns casos,

facilitar também a passagem de moléculas diversas. Os mecanismos variam um pouco de composto a composto.

4.9.1 - URÉIA

Composto nitrogenado orgânico, não protéico. Atravessa com facilidade a cutícula e passa do apoplasto ao simplasto sem utilizar energia metabólica, por um fenômeno de difusão facilitada, com energia acumulada a partir da cinética no entrelhecho das moléculas a nível interfacial das membranas. Essa energia é chamada de "energia de ativação".

A uréia rompe algumas ligações de ésteres, éteres e diéteres da cutina, abrindo caminho para a passagem de outros componentes da calda, como algumas moléculas de herbicidas.

A uréia é geralmente usada numa dose de 2 a 4 Kg por hectare, quando se trabalha com alto volume de calda (200 a 300 l/ha). Ao se acrescentar uréia na água há um forte abaixamento de temperatura, devendo-se esperar pela normalização para acrescentar os outros componentes.

Algumas uréias comerciais não dissolvem completamente e podem causar problemas de entupimento de bicos. A uréia tem um pequeno efeito retardante da evaporação das caldas.

4.9.2 - SULFATO DE AMÔNIO

Composto nitrogenado inorgânico. Quando em solução sofre dissociação, com íons, sulfato e íons amônio. O amônio parece mais favorecer a absorção, pois o mesmo acontece com outros componentes amoniacais. A maior atividade ocorre quando o pH está em torno de 6,0. Sulfato de amônio tende a abaixar um pouco o pH de uma calda.

O favorecimento à penetração de herbicidas nas células vegetais é diferente daquele da uréia. O sulfato de amônio tanto aumenta a eficiência de alguns herbicidas como diminui o antagonismo entre outros, quando usados de forma combinada. A dose geralmente usada vai de 1 a 2 Kg de sulfato amônio por hectare, quando se trabalha com alto volume de calda.

4.9.3 - NITRATO DE AMÔNIO

Composto nitrogenado inorgânico. Penetra rapidamente pela cutícula e causa um abaixamento do pH no apoplasto, com o que favorece a absorção celular. Nitrato de amônio é muito interessante como potencializador da atividade de alguns herbicidas. É um composto explosivo, pelo que há preferência de uso de formulações comerciais que contenham certa quantidade desse produto, em forma líquida.

Alteração do pH de Caldas

O pH de uma calda aquosa tem certa influência no efeito de herbicidas de pós emergência. De um modo geral caldas pouco ácidas produzem melhores resultados. Alguns nitrogenados, como o sulfato ou nitrato de amônio, tendem a abaixar o pH de uma solução. Esse efeito é variável de calda a calda, pois os sais dissolvidos e os próprios defensivos agrícolas usados também influenciam no pH.

Um teste, realizado no laboratório da BASF S.A., apresentou os resultados indicados nas tabelas a seguir. Interessante que com a água dionizada houve um maior abaixamento do pH, o que se explica pela remoção de sais que produzem um efeito tampão de resistência à mudança.

Soluções Nitrogenadas - pH

Sulfato de amônio

Tipo de água	pH	S.A. 0,5%	S.A. 1,0%	S.A. 2,0%
Torneira	6,94	6,43	6,25	6,08
Deionizada	7,46	5,28	5,03	4,88
Dura 20 ppm	5,71	5,34	5,17	5,02
Dura 342 ppm	6,17	5,22	5,09	4,94

Uréia

Tipo de água	pH	Uréia 0,5%	Uréia 1,0%	Uréia 2,0%
Torneira	6,94	7,06	7,38	7,76
Deionizada	7,46	7,29	7,63	8,12
Dura 20 ppm	5,71	6,35	7,07	7,56
Dura 342 ppm	6,17	6,20	6,68	7,17

Nitrato de amônio

Tipo de água	pH	N.A. 0,5%	N.A. 1,0%	N.A. 2,0%
Torneira	6,94	6,48	6,28	6,10
Deionizada	7,46	5,45	5,17	4,99
Dura 20 ppm	5,71	5,37	5,26	5,17
Dura 342 ppm	6,17	5,32	5,24	5,11

Basfoliar N

Tipo de água	pH	B.N. 0,5%	B.N. 1,0%	B.N. 2,0%	B.N. 3,0%
Torneira	6,94	6,79	6,63	6,45	6,36
Deionizada	7,46	6,06	5,70	5,64	5,60
Dura 20 ppm	5,71	5,90	5,74	5,65	5,67
Dura 342 ppm	6,17	5,73	5,70	5,67	5,68

Formulações comerciais de nitrogenados

Existem diversas formulações comerciais contendo sais nitrogenados em proporções adequadas, acrescidas em outros componentes como hipotensores,

penetrantes, acidificantes, tamponantes para regular o pH, etc. BASFOLIAR N é um exemplo.

Pela praticidade, menores riscos e geralmente maior eficiência, tem sido preferidas pelos agricultores.

Associação de nitrogenados com óleos emulsionáveis

Como adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários, esses dois grupos tem funções diferentes. Em muitos casos é conveniente acrescentar na calda um nitrogenado e um óleo emulsionável. Testar a compatibilidade física, na calda. A ordem no acréscimo dos compostos na água deveria ser: nitrogenado > produto fitossanitário > óleo.

4.10 - ADJUVANTES ESPECIAIS

Uma série de compostos podem beneficiar a performance de um produto fitossanitário aplicado. Vejamos alguns exemplos.

Adesivos

Produtos que deixam um filme pouco solúvel sobre as superfícies tratadas, com a função de manter o fitossaneante aderido.

Esse filme deve ser permeável às trocas gasosas. O principal uso é quando o fitossaneante está em forma sólida, como num pó molhável, cujas partículas podem efetivamente ser aderidas. Látex e PVA tem esse tipo de uso.

Espalhante-adesivo

Quando se deseja maior tenacidade nos fitossaneantes aplicados por pulverização pode-se acrescentar um espalhante-adesivo.

A designação "espalhante-adesivo" tem sido usada de forma errônea para muitos adjuvantes sem efeito de adesividade. O motivo é que em legislação passada era prevista apenas essa classe de adjuvantes e mesmo produtos com efeito apenas molhante e espalhante só podiam ser registrados como "espalhante-adesivos". Até hoje alguns produtos continuam com essa denominação, apesar de serem apenas espalhantes-molhantes.

O efeito espalhante vem de um hipotensor, sendo o efeito adesivo devido a algum composto que deixe um filme plástico sobre a superfície (emulsão de acrilato, PVC ou outro composto plastificável).

Um exemplo de um espalhante-adesivo é o produto AG-BEM.

Anti-espumante

Espuma pode ser um inconveniente tanto durante o processo de formulação, de envasamento, de preparação da calda ou durante a aplicação.

Para evitar problemas pode-se usar um adjuvante que diminui a formação de espuma ou que

quebra rapidamente a espuma formada. Os anti-espumantes mais usados são à base de silicones. Dificilmente são encontrados no varejo, de modo que seu uso tem se limitado às formulações comerciais. Uma alternativa para os aplicadores pode ser querosene, na dose de uma colher por tanque de calda. A eficiência é bem menor, mas pode ajudar.

Acidificante

A maioria dos fitossaneantes tem melhor funcionamento quando a calda é levemente ácida. Com um pH acima de 7,0 muitos produtos tendem a uma hidrólise alcalina. Quanto mais alto o pH tanto mais rápida a hidrólise que, em alguns casos, pode se dar em questão de minutos.

A acidificação de uma calda é feita com um ácido fraco. Ácido ortofosfórico é um dos preferidos. Para manter o pH dentro de uma estreita faixa é necessário, além da correção inicial, um seguimento corretivo, o que consegue com um produto tamponante. Com o ácido ortofosfórico o tamponante pode ser o fosfato ácido de sódio.

Quelativante

Quando se quer preparar uma solução com mistura de micronutrientes, ou se quer uma mistura de tanque de fertilizante foliar mais um fitossaneante, geralmente torna-se necessário usar um quelativante.

Quelativantes isolam a carga elétrica e suprimem a reatividade de moléculas e íons. Entre os quelativantes preferidos estão o ácido cítrico, o ácido fenólico e o EDTA. Muitos outros quelativantes podem ser usados, sendo que a escolha depende da situação. Alguns fertilizantes foliares já vem com sais quelativados, sendo por isso preferidos para uso em caldas mistas.

Rebaixadores de fitotoxicidade

Alguns compostos algo cáusticos ou fitotóxicos são melhor tolerados pelas plantas quando acompanhados de amenizadores desses efeitos. Por exemplo na aplicação de uma solução de sulfato de zinco como fertilizante foliar usa-se acrescentar leite de cal como rebaixador de fitotoxicidade. Algumas formulações de óleos emulsionáveis e outros produtos contém um agente rebaixador.

Anti- evaporantes

Quando a umidade atmosférica está muito baixa ou quando se usa gotículas muito pequenas na pulverização, um anti- evaporante permite uma vida útil mais longa dessas gotículas, que assim podem atingir melhor o alvo e permanecer na superfície.

A uréia tem um pequeno efeito anti- evaporante. Óleos minerais ou vegetais tem um efeito razoável. Alguns glicóis, como etileno-glicol, tem efeito anti- evaporante.

Espessante

Quando se deseja uma calda mais viscosa, como para o tratamento de sementes para simples mistura, pode-se recorrer a espessantes. Sílica hidratada, carboxi-metil ou goma xantana tem sido usados.

Redutor de deriva

Espessantes que diminuem a formação de gotículas muito pequenas, mais propensas a deriva. São geralmente polímeros de poliácridamida.

Filtro solar

Alguns ingredientes ativos químicos, bem como alguns produtos biológicos podem ser rapidamente degradados ou desativados pela radiação ultravioleta. Pode-se lançar mão de pigmentos absorventes ou de filtros U.V., parecidos com os usados para proteger a pele humana.

Formulações especiais

Muitas vezes o melhor potencializador de um produto fitossanitário resulta de uma formação complexa de diversos adjuvantes. Um exemplo é um produto "Dash" da BASF, para o graminicida Poast.

4.11 . DASH HC

Adjuvante Complexo, de múltiplas funções

DASH HC é a marca comercial de um adjuvante complexo de grande uso nos Estados Unidos. Esse produto está em fase de registro no Brasil e poderá trazer uma grande contribuição para potencializar a eficiência de muitos herbicidas de pós emergência. Entre os efeitos de DASH HC podem ser citados: diminui a tensão superficial da água, aumentando assim a capacidade de molhar, de espalhar e de penetrar, bem como servindo de interfase entre compostos polares e apolares; diminui a velocidade de evaporação das gotículas pulverizadas e do filme sobre as superfícies tratadas; aumenta a capacidade de aderência dos produtos aplicados; reduz o pH e apresenta um efeito tampão, para manter o pH dentro de uma faixa adequada; filtra os raios de luz ultravioleta, diminuindo a degradação por fotólise.

4.12 - INFLUÊNCIA DOS ADJUVANTES NAS PULVERIZAÇÕES

As especificações dos bicos de pulverização são definidas em testes com água. O acréscimo de um produto fitossanitário pode alterar o padrão de gotas e a vasão, com uma determinada pressão. Adjuvantes acrescentados numa calda também tendem a alterar o padrão de gotas e a vasão. Assim é preferível fazer a calibragem, se não com a calda completa, pelo menos com a água mais o adjuvante.