

Tensão superficial, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica de caldas de produtos fitossanitários e adjuvantes¹

Surface tension, hydrogen-ion potential and electrical conductivity in spray solutions of plant protection products and adjuvants

João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha^{2*}, Guilherme Sousa Alves² e Rodrigo Santos Marques²

RESUMO - A adição de adjuvantes pode alterar as propriedades físico-químicas das caldas de produtos fitossanitários, contribuindo com a qualidade da aplicação. Assim, objetivou-se avaliar o comportamento da associação entre 15 produtos fitossanitários e quatro adjuvantes de uso agrícola na tensão superficial, pH e condutividade elétrica da calda. As análises foram realizadas separadamente para três categorias de produtos: inseticida, fungicida e herbicida. Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 5 x 6, com quatro repetições: cinco adjuvantes e seis produtos fitossanitários. A concentração das caldas foi estipulada adotando-se volume de calda de 200 L ha⁻¹ e a dose recomendada pelos fabricantes. As características avaliadas foram: tensão superficial, condutividade elétrica e pH da calda. As médias foram comparadas entre si pelo teste de Scott Knott, a 0,05 de significância. Os resultados dos produtos fitossanitários sobre as características físico-químicas mostraram-se dependentes dos adjuvantes e vice-versa, dada a interação significativa entre os fatores. Dentre os adjuvantes, o que mais reduziu o pH da calda foi o fosfatidilcolina+ácido propiônico. Somente o herbicida clorimurrom-etílico não afetou a tensão superficial da calda, que foi reduzida pelos demais produtos. Todos os produtos afetaram a condutividade elétrica, sendo que os maiores aumentos foram obtidos pelos herbicidas 2,4-D dimetilamina e glifosato.

Palavras-chave: Surfactantes. Características físico-químicas. Calda de aplicação. Pulverização.

ABSTRACT - The addition of adjuvants can change the physicochemical properties of the spray solutions of plant protection products, improving the quality of the application. The aim therefore, was to evaluate the effects of the association of 15 plant protection products with four agricultural adjuvants, on the surface tension, pH and electrical conductivity of the spray solution. A separate analysis was carried out for the three product categories: insecticides, fungicides and herbicides. A completely randomised design (CRD) was used in a 5 x 6 factorial scheme with four replications: five adjuvants and six products. The concentration of the solutions was specified by adopting a spray volume of 200 L ha⁻¹ and the dose recommended by the manufacturers. The characteristics to be evaluated were the surface tension, electrical conductivity and pH of the solution. Average values were compared by Scott-Knott test at 0.05 significance. Given the significant interaction between factors, results for the plant protection products on the physico-chemical characteristics proved to be dependent on the adjuvants and vice versa. Among the adjuvants, phosphatidylcoline + propionic acid resulted in the greatest reduction in the pH of the solution. Only the herbicide chlorimuron-ethyl had no effect on the surface tension of the solution, which was reduced by the remaining products. All the products affected electrical conductivity, the greatest increases being obtained with the herbicides 2,4-D dimethylamine and glyphosate.

Key words: Surfactants. Physicochemical properties. Spray solution. Spraying.

DOI: 10.5935/1806-6690.20170030

*Autor para correspondência

Recebido para publicação em 14/12/2013; aprovado em 08/08/2016

¹Financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/CNPq e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais/FAPEMIG

²Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia/UFU, Av. Amazonas s.n., Campus Umarama, Uberlândia-MG, Brasil, 38.400-100, jpcunha@ufu.br, guilhermeagro43@yahoo.com.br, rodrigo.agro.ufu@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Os adjuvantes são produtos usados nos tratamentos fitossanitários para melhorar o desempenho da pulverização por meio do aumento da cobertura, da retenção e da absorção do produto no alvo, dentre outras possibilidades (RYCKAERT *et al.*, 2007; VAN ZIL *et al.*, 2010). Neste contexto, a formação das gotas e a ação dos produtos fitossanitários são dependentes de constituintes da calda de pulverização, que, embora não compondo o ingrediente ativo, podem melhorar sua eficácia (GREEN; BEESTMAN, 2007).

Lan *et al.* (2007) comentam que a adição de adjuvantes à calda pode alterar o desempenho das aplicações, no entanto seu efeito pode ser positivo ou até mesmo negativo no que se refere à deposição do produto no alvo, aumentando ou diminuindo a cobertura do alvo. Spanoghe *et al.* (2007) também mostram que, embora sua utilização esteja crescendo, o efeito dos aditivos de calda nem sempre é conhecido, dada à grande quantidade de produtos disponíveis.

Os adjuvantes atuam de maneira diferente entre si e podem promover alteração nas propriedades físico-químicas das caldas. Dentre os efeitos, destaca-se a redução da tensão superficial das gotas pulverizadas, aumentando sua superfície de contato com o alvo biológico e melhorando a cobertura do mesmo (HESS; FOY, 2000; VAN ZIL *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2010). A tensão superficial é uma importante propriedade visto que a retenção e a adesividade da calda na superfície foliar é consequência da boa molhabilidade. Esta ocorre em função do ângulo de contato que a gota pulverizada forma com o alvo, que por sua vez é influenciado pela presença de surfactantes na calda (TANG; DONG; LI, 2008). Yu *et al.* (2009) e Xu *et al.* (2010) mostram que a adição de surfactantes à calda levou ao aumento da molhabilidade após a deposição das gotas no alvo. Hilz e Vermeer (2013) também mostram que a tensão superficial afeta o tamanho das gotas pulverizadas.

Outras características influenciadas pelos adjuvantes são o potencial hidrogeniônico (pH) e a condutividade elétrica. Elas, segundo Kissmann (1997), influem no resultado da aplicação visto que podem acelerar a degradação do fitossanitário. Além disso, a constante de dissociação de muitas moléculas depende do pH, influenciando na absorção pelos tecidos vegetais.

Cunha e Alves (2009) avaliaram as características físico-químicas de soluções aquosas, sem a presença de fitossanitário, com diversos adjuvantes de uso agrícola. Iost e Raetano (2010) e Oliveira e Antuniassi (2012) também avaliaram o efeito de adjuvantes em propriedades físico-químicas em soluções aquosas. Contudo, o efeito

dos adjuvantes pode estar condicionado também à presença ou não do produto fitossanitário na calda e ao tipo da formulação deste produto. De Schampheleire *et al.* (2009) afirmaram que a composição química e a formulação dos fitossanitários também influenciam as propriedades físico-químicas da calda.

Assim, é preciso conhecer a interação dos adjuvantes com os produtos fitossanitários. Desta forma, objetivou-se avaliar o comportamento da associação entre produtos fitossanitários e adjuvantes de uso agrícola na tensão superficial, pH e condutividade elétrica da calda.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Mecanização Agrícola da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Umuarama, Uberlândia-MG, em condições controladas de temperatura (25 °C) e umidade relativa do ar (70%).

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 5 x 6 com quatro repetições, sendo o primeiro fator referente aos adjuvantes (quatro produtos comerciais e calda somente com água) e o segundo fator, aos produtos fitossanitários (cinco produtos comerciais e calda somente com água). As análises foram realizadas separadamente para cada categoria de produto: cinco inseticidas, cinco fungicidas e cinco herbicidas.

Para todos os produtos, utilizou-se a dose máxima recomendada pelos fabricantes, sendo que, quando informada em L ha⁻¹, converteu-se a mesma para concentração (% v/v ou m/v). Para isso, padronizou-se o volume de calda em 200 L ha⁻¹. Os produtos e suas respectivas concentrações são descritos na Tabela 1. Tratam-se de produtos de grande uso em culturas anuais, principalmente soja (*Glycine max* (L.) Merrill) e milho (*Zea mays* L.).

As soluções, após serem preparadas utilizando-se 50 mL de água destilada à temperatura de 25 °C, foram acondicionadas em recipientes plásticos com capacidade de 0,1 L.

As características avaliadas foram: tensão superficial, condutividade elétrica e pH da calda. A tensão superficial foi determinada utilizando-se um tensiômetro de bancada (Kruss, K6), pelo método do anel de *Du Nuoy*. Neste método, coloca-se o anel sobre a superfície do líquido e mede-se a força requerida para separar o anel da superfície. O pH e a condutividade elétrica foram medidos diretamente nas soluções utilizando-se peagâmetro e condutivímetro portáteis (Hanna, HI98139). Anteriormente à realização das leituras, os equipamentos foram calibrados por meio de soluções-padrão fornecidas pelo fabricante do aparelho.

Tabela 1 – Descrição dos produtos e suas respectivas concentrações

| Produto (Nome comercial) | Concentração (produto comercial) | Recomendação (fabricante) | Concentração (% v/v; % m/v) |
|---|-------------------------------------|--|--------------------------------|
| Adjuvante | | | |
| Éster metílico de óleo de soja - EMOS (Áureo) | 720 g L ⁻¹ | 0,25 L/100 L calda* 0,10 L/100 L calda** | 0,25*; 0,10** |
| Fosfatidilcolina + ácido propiônico - FACP (LI 700) | 712,88 g L ⁻¹ | 0,5 L/100 L calda | 0,50 |
| Nonil fenol etoxilado - NFE (In-Tec) | 124,4 g L ⁻¹ | 0,05 L/100 L calda | 0,05 |
| Óleo mineral parafínico - OM (Nimbus) | 428 g L ⁻¹ | 0,50 L/100 L calda | 0,50 |
| Fungicida | | | |
| Azoxistrobina (Priori) | 250 g L ⁻¹ | 0,40 L ha ⁻¹ | 0,20 |
| Epoxiconazol + piraclostrobina (Opera) | 50 + 133 g L ⁻¹ | 1,00 L ha ⁻¹ | 0,50 |
| Protiocanazol + trifloxistrobina (Fox) | 175 + 150 g L ⁻¹ | 0,50 L ha ⁻¹ | 0,25 |
| Ciproconazol + picoxistrobina (Approach Prima) | 80 + 200 g L ⁻¹ | 0,50 L ha ⁻¹ | 0,25 |
| Tiofanato-metílico (Cercobin) | 500 g L ⁻¹ | 1,00 L ha ⁻¹ | 0,50 |
| Herbicida | | | |
| Clorimuró-metílico (Classic) | 250 g kg ⁻¹ | 0,08 g kg ⁻¹ | 0,04 |
| Fomesafen (Flex) | 250 g L ⁻¹ | 1,00 L ha ⁻¹ | 0,50 |
| Glifosato (Roundup WG) | 792,5 g kg ⁻¹ | 3,50 g kg ⁻¹ | 1,75 |
| Tembotrione (Soberan) | 420 g L ⁻¹ | 0,24 L ha ⁻¹ | 0,12 |
| 2,4-D-dimetilamina (DMA) | 806 g L ⁻¹ | 3,50 L ha ⁻¹ | 1,75 |
| Inseticida | | | |
| Abamectina (Vertimec) | 18 g L ⁻¹ | 1,00 L ha ⁻¹ | 0,50 |
| Bifentrina (Talstar) | 100 g L ⁻¹ | 1,20 L ha ⁻¹ | 0,60 |
| Clorpirifós (Lorsban) | 480 g L ⁻¹ | 2,00 L ha ⁻¹ | 1,00 |
| Fenpropratrina (Danimen) | 300 g L ⁻¹ | 0,40 L ha ⁻¹ | 0,20 |
| Friponil (Klap) | 200 g L ⁻¹ | 0,37 L ha ⁻¹ | 0,18 |

*Valores recomendados para aplicações com inseticida e fungicida; **Valores recomendados para aplicações com herbicidas

Para análise estatística, inicialmente foram testadas as pressuposições dos dados. Para verificar a homogeneidade das variâncias e a normalidade dos resíduos foram aplicados os testes de Levene e Kolmogorov-Smirnov, respectivamente, utilizando o programa estatístico SPSS 20 (IBM SPSS, 2011). Atendidas a todas as pressuposições a 0,01 de significância, os dados não foram transformados. Posteriormente, os dados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas entre si pelo teste de Scott Knott, a 0,05 de significância, utilizando-se o programa SISVAR 5.3 (FERREIRA, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 2; 3 e 4, têm-se o pH das caldas de inseticida, fungicida e herbicida, respectivamente, adicionando-se ou não os adjuvantes. Em todas elas houve interação significativa entre os produtos

fitossanitários e os adjuvantes, demonstrando a dependência entre eles. Isso demonstra que não é possível generalizar o efeito do adjuvante na calda sem considerar o fitossanitário, como sugerido por De Schampheleire *et al.* (2009).

Na Tabela 2, nota-se que o pH das soluções aquosas contendo os inseticidas foi maior do que quando estes foram associados com os adjuvantes, exceto ao combinar OM com fenpropratrina, clorpirifós e bifentrina. Entre os adjuvantes, os menores pHs foram ocasionados pelo FACP, seja associado aos produtos, seja somente com água. O ácido propiônico presente no adjuvante FACP atua como agente acidificador, prevenindo deste modo a hidrólise alcalina de fitossanitários sensíveis ao pH alto.

Dentre as soluções aquosas com inseticidas, o fipronil foi o único que não modificou o pH da calda em relação à água destilada, que foi de 6,36. Todos os demais produtos reduziram o pH, em maior proporção a bifentrina e o clorpirifós, cujos pHs foram de 4,79 e

Tabela 2 - Potencial hidrogeniônico de caldas inseticidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Inseticida | Adjuvante | | | | |
|---------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|---------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| Fenpropatrina | 5,76 aB | 3,10 dA | 4,32 cC | 4,55 bB | 5,92 aB |
| Fipronil | 5,01 bC | 3,04 dA | 4,61 cB | 4,65 cB | 6,26 aA |
| Abamectina | 4,14 dE | 3,00 eA | 4,83 bA | 4,41 cB | 5,37 aC |
| Clorpirifós | 4,71 aD | 3,00 cA | 4,33 bC | 4,61 aB | 4,81 aD |
| Bifentrina | 4,87 aC | 2,93 dA | 4,23 cC | 4,56 bB | 4,79 aD |
| Água | 6,11 bA | 3,06 eA | 4,52 dB | 4,87 cA | 6,36 aA |

$$F_{\text{prod}} = 74,360^{**}; F_{\text{adj}} = 968,177^{**}; F_{\text{inter}} = 28,404^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. CV: coeficiente de variação; F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adj} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

Tabela 3 - Potencial hidrogeniônico de caldas fungicidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Fungicida | Adjuvante | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|---------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| Epoxiconazol+ piraclostrobina | 6,10 aA | 3,15 dA | 4,77 cB | 5,02 bB | 6,04 aD |
| Azoxistrobina | 5,60 bB | 3,00 eA | 4,53 dC | 5,03 cB | 6,69 aB |
| Protioconazol+ trifloxistrobina | 5,43 bB | 3,10 eA | 4,74 dB | 4,96 cB | 7,06 aA |
| Ciproconazol+ picoxistrobina | 4,96 bC | 2,86 cB | 5,08 bA | 5,20 bA | 6,55 aB |
| Tiofanato metílico | 5,03 bC | 2,76 dB | 4,40 cC | 4,93 bB | 6,09 aD |
| Água | 6,11 bA | 3,06 eA | 4,52 dC | 4,87 cB | 6,36 aC |

$$F_{\text{prod}} = 24,366^{**}; F_{\text{adj}} = 2201,115^{**}; F_{\text{inter}} = 21,272^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. CV: coeficiente de variação; F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adj} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

Tabela 4 - Potencial hidrogeniônico de caldas herbicidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Herbicida | Adjuvante | | | | |
|--------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|---------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| 2,4-D dimetilamina | 4,97 aC | 3,92 cA | 4,59 bA | 4,75 bC | 4,74 bC |
| Tembotrione | 4,14 aE | 3,07 cC | 3,62 bC | 3,69 bE | 3,83 bE |
| Fomesafen | 5,40 aB | 3,73 eB | 4,63 cA | 5,09 bA | 4,37 dD |
| Clorimurom-etílico | 6,02 aA | 3,02 dC | 4,35 cB | 4,67 bC | 5,94 aB |
| Glifosato | 4,52 aD | 3,92 bA | 4,52 aA | 4,52 aD | 4,44 aD |
| Água | 6,11 bA | 3,06 eC | 4,52 dA | 4,87 cB | 6,36 aA |

$$F_{\text{prod}} = 250,790^{**}; F_{\text{adj}} = 641,914^{**}; F_{\text{inter}} = 67,555^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. CV: coeficiente de variação; F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adj} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

4,81, respectivamente. Comparando-se os inseticidas dentro de adjuvante, a combinação dos produtos com OM e EMOS resultou na redução do pH em relação à água com adjuvante. No entanto, ao fixar o NFE, a calda com abamectina apresentou pH maior do que dos demais produtos, inclusive maior do que a solução contendo somente água e adjuvante. Para o FACP, os diversos produtos demonstraram ter caldas com pHs semelhantes, não se diferenciando do pH da solução aquosa deste adjuvante, variando-se de 2,93 a 3,10. Novamente, verificou-se a maior capacidade do FACP em reduzir o pH, assim como também demonstrado por Cunha e Alves (2009).

Na Tabela 3, comparando-se os adjuvantes, percebe-se que novamente o que mais contribuiu com a redução do pH, para todos os fungicidas, foi o FACP, em virtude da presença de ácido propiônico. Por outro lado, ao associar adjuvantes e produtos, exceto para OM e epoxi conazol+piraclostrobina, houve redução do pH em relação às suas respectivas soluções contendo água e fungicida. Comparando-se os produtos, mais especificamente as soluções aquosas, sem adjuvantes, a calda de protioconazol+trifloxistrobina foi a que apresentou o maior pH, de 7,06, sendo inclusive maior do que a da água destilada. Para o ciproconazol+picoxistrobina, associado aos adjuvantes NFE e EMOS, observaram-se os maiores valores de pH, de 5,08 e 5,20, respectivamente. Nestes casos, o pH da calda também foi maior do que o da solução contendo água e adjuvante. Entretanto, esse mesmo fungicida, juntamente com o tiofanato metílico, quando associados ao FACP e OM, resultaram nos menores valores de pH. Maciel *et al.* (2010) também mostraram o potencial do óleo mineral empregado neste trabalho na redução do pH de calda.

Entre os adjuvantes, na Tabela 4 observa-se que, no geral, os maiores valores de pH foram obtidos pelas misturas entre os herbicidas e o OM. No entanto, para o glifosato, apenas o FACP diferiu-se dos demais adjuvantes, resultando no menor pH. Este adjuvante, assim como observado para os inseticidas e fungicidas, foi o que mais reduziu o pH da calda. O clorimuron-etílico, associado com o OM, não modificou o pH em relação à solução aquosa contendo apenas este herbicida. Comparando-se os produtos, a solução aquosa contendo tembotrione foi a que apresentou o menor pH, de 3,83. Dentre os herbicidas, soluções com tembotrione foram as que mais reduziram o pH.

Cunha e Alves (2009) alertam para os cuidados que devem ser tomados na composição das caldas de aplicação, pois características como pH, por exemplo, podem interferir na eficácia de alguns produtos. A redução do pH reduz a hidrólise alcalina de produtos sensíveis à calda com pH elevado. Alguns herbicidas, a exemplo do glifosato, têm sua eficiência elevada na planta com a redução do pH da água a valores próximos

a 4,0 (WANAMARTA; PENNER, 1989). Dessa forma, é importante consultar o fabricante para verificar a faixa de pH ideal para cada produto.

Nas Tabelas 5; 6 e 7 encontram-se a tensão superficial das caldas inseticida, fungicida e herbicida, respectivamente, adicionando-se ou não adjuvantes. Novamente é possível perceber que a interação entre fitossanitário e adjuvante foi significativa.

Em relação às soluções com inseticidas, nota-se na Tabela 5 que os adjuvantes não provocaram diferenças na tensão superficial quando associados com fenpropatrina, clorpirifós e bifentrina. Para o fipronil e a abamectina, a associação com os adjuvantes reduziu a tensão superficial das caldas. Da mesma forma, as soluções somente com adjuvantes também diminuíram a tensão superficial em comparação com a da água, que foi de 72,85 mN m⁻¹.

Dentre os inseticidas em solução aquosa, todos reduziram a tensão superficial, sendo que o fipronil foi o que menos contribuiu, mas mesmo assim, gerou uma redução de 37,2% em relação à água destilada. Comparando-se os produtos, apenas para os adjuvantes OM e FACP, associados ou não com os inseticidas, as caldas tiveram tensões superficiais semelhantes. A calda com abamectina, associada ao NFE e EMOS, foi a que teve a maior tensão superficial em relação aos demais produtos, de 41,35 mN m⁻¹.

Na Tabela 6, observa-se que as tensões superficiais das soluções aquosas com fungicidas foram maiores do que quando associadas aos adjuvantes, exceto para a combinação protioconazol+trifloxistrobina e OM, em que não se observou diferença. De maneira geral, dentre os adjuvantes, os menores valores foram obtidos pelo NFE e EMOS. Comparando-se os fungicidas, todos reduziram a tensão superficial da solução com água. Porém, o que mais se aproximou da mesma foi o tiofanato metílico, de 70,22 mN m⁻¹. O OM associado aos fungicidas resultou em tensões superficiais maiores em relação à solução aquosa composta por este adjuvante, que foi de 34,97 mN m⁻¹. Diferentemente, o EMOS associado aos produtos resultou em tensão superficial inferior à calda somente com este adjuvante. Para o FACP, somente a tensão da calda com protioconazol+trifloxistrobina não se diferiu da obtida pela solução aquosa deste adjuvante. Para o adjuvante NFE, a única associação que diferiu dos demais fungicidas foi com o ciproconazol+picoxistrobina, sendo de 33,72 mN m⁻¹.

A Tabela 7 refere-se à tensão superficial das caldas herbicidas associadas aos adjuvantes. Os herbicidas, adicionados somente à água, apresentaram tensões superficiais maiores do que quando associados aos adjuvantes, à exceção do tembotrione com o EMOS, que não se diferiu da solução aquosa. Comparando-se

Tabela 5 - Tensão superficial (mN m^{-1}) de caldas inseticidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Inseticida | Adjuvante | | | | |
|---------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|----------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| Fenpropatrina | 34,60 aA | 35,10 aA | 34,35 aC | 35,22 aC | 35,97 aD |
| Fipronil | 35,22 cA | 35,85 cA | 38,72 bB | 39,25 bB | 45,72 aB |
| Abamectina | 36,35 cA | 36,35 cA | 41,35 bA | 41,35 bA | 43,10 aC |
| Clorpirifós | 35,85 aA | 36,85 aA | 35,42 aC | 35,47 aC | 36,35 aD |
| Bifentrina | 35,22 aA | 35,60 aA | 35,10 aC | 35,35 aC | 35,60 aD |
| Água | 34,97 cA | 35,47 cA | 35,97 cC | 38,97 bB | 72,85 aA |

$$F_{\text{prod}} = 276,934^{**}; F_{\text{adj}} = 458,396^{**}; F_{\text{inter}} = 205,970^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. CV: coeficiente de variação; F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adj} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

Tabela 6 - Tensão superficial (mN m^{-1}) de caldas fungicidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Fungicida | Adjuvante | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|----------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| Epoxiconazol+ piraclostrobina | 40,60 bA | 37,85 cA | 34,97 dA | 35,35 dB | 44,85 aC |
| Azoxistrobina | 39,10 bB | 38,10 bA | 35,97 cA | 34,85 cB | 42,10 aD |
| Protioconazol+ trifloxistrobina | 37,10 aC | 35,10 cC | 36,10 bA | 34,35 cB | 38,22 aE |
| Ciproconazol+ picoxistrobina | 38,47 bB | 36,72 cB | 33,72 eB | 35,35 dB | 44,97 aC |
| Tiofanato metílico | 39,72 bA | 38,97 bA | 35,22 cA | 36,10 cB | 70,22 aB |
| Água | 34,97 cD | 35,47 cC | 35,97 cA | 38,97 bA | 72,85 aA |

$$F_{\text{prod}} = 252,808^{**}; F_{\text{adj}} = 1397,351^{**}; F_{\text{inter}} = 218,232^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. CV: coeficiente de variação; F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adj} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

Tabela 7 - Tensão superficial (mN m^{-1}) de caldas herbicidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Herbicida | Adjuvante | | | | |
|--------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|----------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| 2,4-D dimetilamina | 34,47 dB | 37,35 cA | 36,47 cB | 39,72 bB | 50,22 aC |
| Tembotrione | 35,22 bB | 34,85 bB | 35,22 bB | 40,22 aB | 40,22 aD |
| Fomesafen | 36,74 cA | 35,97 cB | 35,72 cB | 42,60 bA | 59,35 aB |
| Clorimurom-etílico | 34,72 cB | 35,60 cB | 35,97 cB | 42,10 bA | 71,22 aA |
| Glifosato | 35,35 dB | 35,60 dB | 46,97 bA | 41,97 cA | 50,10 aC |
| Água | 34,97 cB | 35,47 cB | 35,97 cB | 38,97 bB | 72,85 aA |

$$F_{\text{prod}} = 117,273^{**}; F_{\text{adj}} = 1940,838^{**}; F_{\text{inter}} = 135,322^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adj} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

os herbicidas quando associados com o NFE, não houve diferença em relação à solução contendo este adjuvante e água, exceto o glifosato, cuja tensão foi superior, 46,97 mN m⁻¹. O mesmo ocorreu com o FACP e OM, porém, com os herbicidas 2,4-D dimetilamina e fomesafen, respectivamente. Para o EMOS, somente o 2,4-D dimetilamina e o tembotrione não se diferiram da solução aquosa deste adjuvante. Com relação às caldas herbicidas, sem os adjuvantes, nota-se que não houve diferença entre a tensão superficial somente do clorimuron-etílico com a da água destilada. O menor valor foi obtido pelo tembotrione, de 40,22 mN m⁻¹.

De forma geral, nota-se que os próprios produtos fitossanitários têm capacidade de reduzir a tensão superficial das caldas, com exceção do fungicida tiofanato metílico e do herbicida clorimuron-etílico. Uma boa retenção da calda no alvo é consequência de uma boa molhabilidade e esta é influenciada pela tensão superficial. Contudo, a tensão superficial das gotas e sua interação com a superfície-alvo influenciam não só a molhabilidade, mas também o processo de absorção, que é fundamental para a efetividade da aplicação.

Taylor (2011), fazendo uma revisão de literatura sobre molhabilidade de superfícies vegetais, mostra que a retenção da calda no alvo é de grande importância na efetividade biológica dos fitossanitários, principalmente em superfícies de difícil fixação. Ainda segundo o autor, se as propriedades da gota pulverizada não forem otimizadas, grande parte da pulverização pode se perder, demonstrando a importância do conhecimento da tensão superficial das caldas.

Vásquez-Castro *et al.* (2007), avaliando propriedades físicas de caldas inseticidas, observaram que a mistura entre produto e adjuvante resultou em redução de 49% na tensão superficial em relação à água. De maneira semelhante, Cunha, Alves e Reis (2010), também concluíram que todos os adjuvantes avaliados reduziram a tensão superficial da calda em relação à água, corroborando com os resultados deste trabalho.

Por outro lado, Iost e Raetano (2010) concluíram que outros dois adjuvantes, polímero glicol silano e copolímero de poliéter e silicone, ocasionaram as maiores reduções na tensão superficial, inclusive superiores a do FACP.

De acordo com Mendonça, Velini e Martins (1999), a avaliação da tensão superficial de soluções confeccionadas exclusivamente com surfactantes apresenta pouca utilidade para se definir o potencial de uso dos mesmos em condições práticas. A classe e a composição química dos produtos fitossanitários exercem diferentes influências nas propriedades físico-químicas da calda (DE SCHAMPHELEIRE *et al.*, 2009), em especial

quando associados a vários adjuvantes. Assim, segundo esses mesmos autores, estudos envolvendo tecnologia de aplicação deveriam ser realizados não apenas com água, mas também com o produto fitossanitário e/ou adjuvante, uma vez que isso pode interferir nos resultados.

As Tabelas 8; 9 e 10 referem-se à condutividade elétrica das caldas inseticidas, fungicidas e herbicidas, respectivamente, adicionando-se ou não adjuvantes. Como esperado, a água destilada teve condutividade nula. Entre as soluções aquosas de adjuvantes, a maior condutividade elétrica foi observada pelo FACP, de 212,75 $\mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto que a menor, pelo OM, de 6,25 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Na Tabela 8, nota-se que, entre os adjuvantes, o FACP foi o que mais aumentou a condutividade da calda, mesmo quando associado aos inseticidas. Por outro lado, no geral, os menores valores foram observados nas soluções com OM. A solução aquosa do fipronil e da abamectina teve condutividade menor do que a da calda composta pela associação entre estes inseticidas e os adjuvantes. Comparando-se os produtos, em suas soluções aquosas, sem adjuvante, o clorpirifós e a bifentrina foram os que resultaram nas maiores condutividades elétricas, 26,25 e 28,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto que a menor, pelo fipronil, 4,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$. As caldas contendo inseticidas e OM, NFE e EMOS apresentaram condutividade maior do que as respectivas soluções contendo apenas estes adjuvantes, exceto o fipronil associado ao OM e NFE. A fenpropatrina e o fipronil, associados com FACP e OM, respectivamente, compuseram as únicas caldas que não se diferenciaram em relação às soluções aquosas destes adjuvantes.

Referente à condutividade das caldas fungicidas, percebe-se na Tabela 9 que, entre os adjuvantes, novamente o FACP foi o que mais aumentou a condutividade elétrica da calda. Valores de condutividade elétrica elevados na calda indicam a presença de íons (RHEINHEIMER; SOUZA, 2000), sendo que o ácido propiônico presente no FACP em solução aquosa se ioniza.

Por outro lado, a condutividade da solução contendo água e ciproconazol+picoxistrobina foi menor do que quando este produto foi associado aos adjuvantes. Comparando-se os produtos, e fixando-se FACP e EMOS, os maiores valores foram obtidos nas soluções do tiofanato metílico. Em contrapartida, no geral, os menores valores foram provenientes do protioconazol+trifloxistrobina, para todos os adjuvantes, porém não se diferindo das soluções aquosas contendo apenas os adjuvantes. A condutividade elétrica está ligada à presença de íons, sua concentração e valência e, desta forma, depende da composição dos componentes da calda.

A Tabela 10 refere-se à condutividade elétrica de caldas herbicidas. Dentre os herbicidas em solução aquosa,

Tabela 8 - Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de caldas inseticidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Inseticida | Adjuvante | | | | |
|----------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|----------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| Fenpropratrina | 16,00 dB | 212,50 aB | 24,00 bC | 20,50 cC | 17,25 dB |
| Fipronil | 5,50 cC | 219,75 aA | 10,00 bE | 11,50 bD | 4,00 dC |
| Abamectina | 22,00 dA | 223,25 aA | 27,75 cB | 31,50 bA | 16,50 eB |
| Clorpirifós | 15,25 dB | 196,75 aC | 29,50 bB | 26,00 cB | 26,25 cA |
| Bifentrina | 14,75 dB | 204,00 aC | 32,00 bA | 31,75 bA | 28,50 cA |
| Água | 6,25 dC | 212,75 aB | 12,75 bD | 7,75 cE | 0,00 eD |

$$F_{\text{prod}} = 492,935^{**}; F_{\text{adi}} = 15901,602^{**}; F_{\text{inter}} = 69,224^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adi} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

Tabela 9 - Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de caldas fungicidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Fungicida | Adjuvante | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|----------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| Epoxiconazol+ piraclostrobina | 81,00 bA | 245,00 aB | 73,75 bA | 55,75 cB | 63,00 cB |
| Azoxistrobina | 12,25 dC | 239,25 aB | 20,25 bC | 19,00 bD | 14,25 cC |
| Protioconazol+ trifloxistrobina | 5,00 cD | 222,75 aC | 11,25 bD | 9,75 bE | 4,25 cD |
| Ciproconazol+ picoxistrobina | 22,75 cB | 222,00 aC | 33,25 bB | 33,00 bC | 15,25 dC |
| Tiofanato metílico | 76,00 bA | 268,75 aA | 77,75 bA | 77,00 bA | 83,25 bA |
| Água | 6,25 cD | 212,75 aC | 12,75 bD | 7,75 cE | 0,00 dE |

$$F_{\text{prod}} = 1358,812^{**}; F_{\text{adi}} = 6352,811^{**}; F_{\text{inter}} = 62,993^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adi} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

Tabela 10 - Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de caldas herbicidas adicionando-se ou não adjuvantes de uso agrícola

| Herbicida | Adjuvante | | | | |
|---------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|------------|
| | OM ¹ | FACP ² | NFE ³ | EMOS ⁴ | Água |
| 2,4-D dimetilamina | 3209,25 aB | 3205,25 aB | 3136,25 bB | 3072,50 cB | 3013,50 cB |
| Tembotrione | 65,75 bD | 233,50 aD | 63,50 bD | 63,25 bD | 45,00 cD |
| Fomesafen | 190,50 bC | 291,25 aC | 183,75 bC | 185,75 bC | 183,00 bC |
| Clorimurrom-etílico | 6,00 cE | 198,00 aE | 12,75 bE | 9,00 bE | 5,50 cE |
| Glifosato | 3465,75 bA | 3363,50 cA | 3547,00 aA | 3565,00 aA | 3435,25 bA |
| Água | 6,25 cE | 212,75 aE | 12,75 bE | 7,75 cE | 0,00 dF |

$$F_{\text{prod}} = 106151,218^{**}; F_{\text{adi}} = 1280,029^{**}; F_{\text{inter}} = 199,416^{**}$$

Letras minúsculas na linha e maiúsculas na coluna diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 0,05 de significância. F_{prod} : valor do F calculado para o fator produto; F_{adi} : valor do F calculado para o fator adjuvante; F_{inter} : valor do F calculado para a interação entre produto e adjuvante. *significativo a 0,05; **significativo a 0,01. ¹óleo mineral; ²fosfatidilcolina+ácido propiônico; ³nonil fenol etoxilado; ⁴éster metílico de óleo de soja

o glifosato foi o que apresentou ter a maior condutividade, de 3435,25 $\mu\text{S cm}^{-1}$, seguido pelo 2,4-D dimetilamina, 3013,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto que a menor foi obtida pelo clorimuron-etílico, 5,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Comparando-se os adjuvantes, associados aos herbicidas, percebe-se que o FACP foi o que resultou nas maiores condutividades, exceto para o glifosato, em que se observou o menor valor. Para este herbicida, as maiores condutividades foram obtidas pelos adjuvantes NFE e EMOS, sendo de 3547,00 e 3565,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente. O clorimuron-etílico e o glifosato combinado ao OM não se diferiram da condutividade da solução aquosa destes herbicidas. O clorimuron-etílico foi o único herbicida que não alterou a condutividade da calda em relação à solução aquosa com apenas os adjuvantes.

Ressalta-se que a condutividade elétrica, além de poder influenciar na eficácia biológica de alguns produtos (CARLSON; BURNSIDE, 1984), também é uma importante característica na pulverização eletrostática. Maski e Durairaj (2010) mostram que constante dielétrica e condutividade são duas propriedades importantes que afetam a aquisição de carga elétrica pelas gotas pulverizadas. Estes autores encontraram maior carga elétrica em gotas quando pulverizadas em soluções com maior condutividade, o que indica que os adjuvantes também podem ser bons aliados na pulverização eletrostática.

Da mesma forma que abordado por Chow (1993), os produtos fitossanitários possuíram afinidades diferentes com os adjuvantes, o que dificulta a generalização nas recomendações. Conforme demonstrado anteriormente, os adjuvantes alteram as propriedades físico-químicas das caldas. Neste sentido, Ryckaert *et al.* (2007) mostram que o uso correto dos adjuvantes pode aumentar significativamente o desempenho dos produtos aplicados. Contudo, o aumento na eficiência da aplicação pode causar aumento do impacto ambiental. Isso é possível pela presença da molécula do adjuvante no ambiente e também pela influência do mesmo no resíduo final. Com o emprego dos adjuvantes, os períodos de carência devem ser reestudados, em função do aumento dos resíduos dos produtos nos vegetais.

CONCLUSÕES

1.O efeito dos adjuvantes nas características físico-químicas das caldas mostrou-se dependente de sua composição química e da interação com os produtos fitossanitários, sejam eles herbicidas, inseticidas ou fungicidas. Não é possível estabelecer o efeito final do adjuvante sem considerar o fitossanitário;

- 2.A maior redução do pH, bem como o maior aumento na condutividade elétrica da calda foram ocasionados pelo adjuvante fosfatidilcolina+ácido propiônico;
- 3.Todos os produtos fitossanitários e adjuvantes, de forma associada ou não, provocaram redução na tensão superficial da calda em relação à água, exceto o herbicida clorimuron-etílico;
- 4.Todos os produtos contribuíram com o aumento da condutividade elétrica das soluções, sendo mais expressivo para os herbicidas 2,4-D dimetilamina e glifosato.

REFERÊNCIAS

- CARLSON, K. L.; BURNSIDE, O. C. Comparative phytotoxicity of glyphosate, SC-0224, SC-0545, and HOE-00661. **Weed Science**, v. 32, n. 6, p. 841-884, 1984.
- CHOW, P. N. P. Adjuvants in spray formulation in relation to foliar application of herbicides. In: MATTHEWS, G. A.; HISLOP, E. C. (Ed.). **Application technology for crop protection**. Wallingford: CAB, 1993. p. 291-304.
- CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S. Características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Interciência**, v. 34, n. 9, p. 655-659, 2009.
- CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S.; REIS, E. F. Efeito da temperatura nas características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 665-672, 2010.
- DE SCHAMPHELEIRE, M. *et al.* Effects on pesticide spray drift of the physicochemical properties of the spray liquid. **Precision Agriculture**, v. 10, n. 5, p. 409-420, 2009.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, v. 6, n. 1, p. 36-41, 2008.
- GREEN, J. M.; BEESTMAN, G. B. Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. **Crop Protection**, v. 26, n. 3, p. 320-327, 2007.
- HESS, F. D., FOY, C. L. Interaction of surfactants with plant cuticles. **Weed Technology**, v. 14, n. 4, p. 807-813, 2000.
- HILZ, E.; VERMEER, A. W. P. Spray drift review: the extent to which a formulation can contribute to spray drift reduction. **Crop Protection**, v. 44, n. 1, p. 75-83, 2013.
- IBM SPSS. **SPSS statistics for Windows**. Version 20.0. New York: IBM Corp., 2011.
- IOST, C. A. R.; RAETANO, C. G. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfactantes em superfícies artificiais e naturais. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 4, p. 670-680. 2010.
- KISSMANN, K. G. Adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu. **Palestras e**

- Mesas Redondas...** Viçosa: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 1997. p. 61-77.
- LAN, Y. *et al.* **Drift reduction with drift control adjuvants.** St. Joseph: ASABE Annual International Meeting, 2007. 14 p. (Paper, 071060).
- MACIEL, C. D. G. *et al.* Tensão superficial estática de misturas em tanque de glyphosate + chlorimuron-ethyl isoladas ou associadas com adjuvantes. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 673-685, 2010.
- MASKI, D.; DURAIRAJ, D. Effects of electrode voltage, liquid flow rate, and liquid properties on spray chargeability of an air-assisted electrostatic-induction spray charging system. **Journal of Electrostatics**, v. 68, n. 2, p. 152-158, 2010.
- MENDONÇA, C.; VELINI, E. D.; MARTINS, D. Efeito de surfactantes sobre a tensão superficial e a área de molhamento de soluções de glyphosate sobre folhas de tiririca. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 355-365, 1999.
- OLIVEIRA, R. B.; ANTUNIASSI, U. R. Caracterização física e química e potencial de deriva de caldas contendo surfactantes em pulverizações agrícolas. **Energia na Agricultura**, v. 27, n. 1, p. 138-149, 2012.
- RHEINHEIMER, D. S.; SOUZA, R. O. Condutividade elétrica e acidificação de águas usadas na aplicação de herbicidas no Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 97-104, 2000.
- RYCKAERT, B. *et al.* Quantitative determination of the influence of adjuvants on foliar fungicide residues. **Crop Protection**, v. 26, n. 10, p. 1589-1594, 2007.
- SPANOGHE, P. *et al.* Influence of agricultural adjuvants on droplet spectra. **Pest Management Science**, v. 63, n. 1, p. 4-16, 2007.
- TANG, X.; DONG, J.; LI, X. A comparison of spreading behaviors of Silwet 1-77 on dry and wet lotus leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 1, p. 223-227, 2008.
- TAYLOR, P. The wetting of leaf surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 4, p. 326-334, 2011.
- VAN ZYL, S. A. *et al.* The use of adjuvants to improve spray deposition and *Botrytis cinerea* control on Chardonnay grapevine leaves. **Crop Protection**, v. 29, n. 1, p. 58-67, 2010.
- VÁSQUEZ-CASTRO, J. A. *et al.* Influence of emulsifiable concentrate formulation on the physical properties of the fluid, spray characteristics, and insecticide deposits on stored grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 9, p. 3529-3534, 2007.
- WANAMARTA, G.; PENNER, D. Foliar absorption of herbicides. **Weed Science**, v. 4, p. 215-231, 1989.
- XU, L. *et al.* Evaporation rate and development of wetted area of water droplets with and without surfactant at different locations on 357 waxy leaf surfaces. **Biosystems Engineering**, v. 106, n. 1, p. 58-67, 2010.
- YU, Y. *et al.* Evaporation and deposition coverage area of droplets containing insecticides and sprays additives on hydrophilic, hydrophobic, and crabapple leaf surfaces. **Transactions of the ASABE**, v. 52, n. 1, p. 39-49, 2009.