

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**INFLUÊNCIA DE ADJUVANTES NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DA CALDA DE INSETICIDAS, NA
FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS, PENETRAÇÃO
CUTICULAR E REMOÇÃO PELA CHUVA**

TESE DE DOUTORADO

Adriano Arrué Melo

Santa Maria, RS, Brasil

2015

**INFLUÊNCIA DE ADJUVANTES NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DA CALDA DE INSETICIDAS, NA
FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS, PENETRAÇÃO CUTICULAR E
REMOÇÃO PELA CHUVA**

Adriano Arrué Melo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de concentração em Engenharia Agroambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Engenharia agrícola**

Orientador: Prof. Dr. Jerson Vanderlei Carús Guedes

Santa Maria, RS, Brasil

2015

**Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática
da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

Melo, Adriano Arrué
Influência de adjuvantes nas propriedades físico-químicas da calda de inseticidas, na formação de depósitos, penetração cuticular e remoção pela chuva / Adriano Arrué Melo.-2015.
69 f.; 30cm

Orientador: Jerson Vanderlei Carús Guedes
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2015

1. Tensão superficial 2. Ângulo de contato 3. pH 4.
Rainfastness I. Guedes, Jerson Vanderlei Carús II. Título.

© 2015

Todos os direitos autorais reservados a Adriano Arrué Melo. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização do autor.

Endereço: Rua Pedro Santini, n. 177, apto 416, Centro, Santa Maria, RS. CEP: 97060-480
Fone (0xx) 55 99794298; E-mail: adrianoarrue@hotmail.com

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola

A comissão Examinadora, abaixo assinada,
Aprova a tese de Doutorado

**INFLUÊNCIA DE ADJUVANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DA CALDA DE INSETICIDAS, NA FORMAÇÃO DE
DEPÓSITOS, PENETRAÇÃO CUTICULAR E REMOÇÃO PELA
CHUVA**

elaborada por
Adriano Arrué Melo

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Agrícola

COMISSÃO EXAMINADORA

Jerson Vanderlei Carús Guedes, Dr.

(Presidente/Orientador)

Mauricio Hunsche, Dr. (Uni-Bonn)

Walter Boller, Dr. (UPF)

Marcio Antonio Mazutti, Dr. (UFSM)

Valmir Aita, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 27 de Março de 2015

DEDICO

Este trabalho aos meus Avós:

Seu Ivo “seu Ivo da AABB” e **Dona Maria**,

a experiência dos mais velhos sempre precisa ser reconhecida!

OFEREÇO

A minha família e a minha namorada **Magda**,

o apoio de vocês foi fundamental para está conquista,

jamais teria conseguido sem vocês!

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA e ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA pela oportunidade de realização deste curso.

À COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR (CAPES) pela concessão da bolsa.

Ao Prof. **JERSON VANDERLEI CARÚS GUEDES** pela orientação do caminho certo a seguir, pelos ensinamentos e amizade ao longo desses cinco anos de convivência.

Ao Dr. **MAURÍCIO HUNSCHE** pela supervisão e amizade durante o estágio de doutorado sanduíche na Alemanha, seu apoio foi fundamental na adaptação e no sucesso do trabalho.

Ao Prof. **MÁRCIO ANTONIO MAZUTTI**, pela constante troca de ideias e auxílio no crescimento profissional.

Aos membros da banca Prof. **WALTER BOLLER** e Prof. **VALMIR AITA**, pela participação nesse momento tão importante e sugestões de melhoria no trabalho.

Ao Prof. **ERVANDIL CORRÊA COSTA** e **JORGE ANTONIO SILVEIRA FRANÇA** pela amizade e pelos inúmeros ensinamentos ao longo dos anos.

À UNIVERSIDADE DE BONN, pelo acolhimento e oportunidade de estágio de doutorado sanduíche.

À secretaria do Programa de Pós-graduação em Engenharia agrícola, **LUCIANA NUNES** por todo o suporte e auxílio ao longo do curso.

Aos funcionários do Departamento de Defesa Fitossanitária **ANGELITA MARTINS**, **MARIZETE POZZOBON**, **FIORAVANTE AMARAL**, **FERNANDO GNOCATTO** e **GUSTAVO UGALDE** pelo seu apoio para com esse trabalho.

Aos colegas e amigos de jornada **JONAS ARNEMANN** e **CLÉRISON REGIS PERINI**, pelo convívio e apoio diário para a realização deste sonho.

Aos colegas do Laboratório de Manejo Integrado de Pragas (LabMIP), **LEONARDO MOREIRA BURTET**, **RÉGIS STACKE**, **LUIS CURIOLETTI**, **ALBERTO RÖHRIG**, **CRISTIANO DE CARLI**, **MAICON MACHADO**, **GLAUBER RENATO STÜRMER**, **JÚLIO BARBOZA**, **DEIVID MAGANO**, **RUBENS FIORIN**, **JANINE PALMA** e demais membros do LabMIP, pela ajuda incondicional na realização desse trabalho.

Aos amigos que fiz durante esses anos na UFSM, **GUILHERME AUGUSTI, CEZAR CORADINI, MAURÍCIO STEFANELO, JOELTON RODRIGUES, TALES TIECHER, DEISE CAGLIARI e RENATO GUERRA.**

Aos amigos **GIUVAN LENZ** e **MAIQUEL PES** pela constante troca de ideia e amizade durante essa jornada e que com certeza permanecerá para o resto da vida.

Aos amigos de uma vida e com quem sempre pude contar ao longo desses anos, **RICARDO MAY, BRUNO CAMPONOGARA, JULIANO PIRIZ, LEONARDO MAY, ARTUR MENUSSI e DANIEL FARIAS.**

E ainda a todos que não foram lembrados, mas que direta ou indiretamente contribuíram para que esse sonho fosse realizado...

Quero deixar o meu muito obrigado a todos vocês de coração!

“How important is agriculture? When there is food on the table, there are lots of topics to discuss. When there is no food on the table, there is only one topic to discuss...”

(Anonymous source)

RESUMO

Tese de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola

Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

INFLUÊNCIA DE ADJUVANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA CALDA DE INSETICIDAS, NA FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS, PENETRAÇÃO CUTÍCULAR E REMOÇÃO PELA CHUVA

AUTOR: ADRIANO ARRUÉ MELO

ORIENTADOR: JERSON VANDERLEI CARÚS GUEDES

Santa Maria, 27 de março de 2015.

A adição de adjuvantes pode melhorar a qualidade das pulverizações agrícolas e tem sido uma prática usual nos últimos anos. O presente trabalho apresenta dois artigos que tem como objetivo, estudar a influencia da utilização de adjuvantes nas pulverizações. O primeiro artigo, intitulado “Influência de adjuvantes nas características físico-químicas de caldas de pulverização de inseticidas e imagens de microscópio eletrônico dos depósitos em folhas de trigo e milho” avaliou as mudanças nas características físicas e químicas da calda de pulverização com os inseticidas tiametoxam, Imidacloprido e lambda-cialotrina. Sendo mensurada a tensão superficial, o ângulo de contato da gota, em folhas de trigo e milho, a cobertura de gotas e realizadas imagens com microscópio eletrônico de varredura. Os adjuvantes alteram as características físicas da calda, melhorando a sua molhabilidade, além disso, a adição de adjuvantes pode interferir nas características de formação do depósito dos inseticidas testados. O segundo artigo intitulado “Tank-mix-adjuvants might improve deposit formation and cuticular penetration, and reduce rain-induced removal of chlorantraniliprole”, objetivou verificar a interação do inseticida clorantraniliprole com adjuvantes comerciais. Foram estudados aspectos como efeito dos adjuvantes na formação dos depósitos, penetração cuticular, por meio de cutículas de maçã, cobertura de gotas e efeito da chuva na remoção do inseticida, nas culturas do trigo e milho. Os resultados mostraram que os adjuvantes tem um papel essencial na cobertura de folhas hidrofóbicas, alterando as características da calda de pulverização e melhorando assim a molhabilidade da mesma. Além disso, se pode concluir que os adjuvantes podem melhorar a absorção do inseticida clorantraniliprole.

Palavras-chave: Tensão superficial. Ângulo de contato. pH. Rainfastness.

ABSTRACT

Doctoral Thesis
Graduate Program in Agricultural Engineering
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brazil

ADJUVANTS INFLUENCE ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF INSECTICIDES SPRAY IN DEPOSIT FORMATION, CUTICULAR PENETRATION AND RAIN-INDUCED REMOVAL

AUTHOR: ADRIANO ARRUÉ MELO

SUPERVISOR: JERSON VANDERLEI CARÚS GUEDES

Santa Maria, March 27th, 2015.

The addition of adjuvants can improve the quality of agricultural chemical sprays and have been an usual practice on the last years. The work presents two papers aiming to study the influence of adjuvant apply on the agricultural spray. The first article, entitled "Influence of adjuvants on the physicochemical characteristics of insecticides spray solution and electron microscope images of the deposits on wheat and corn leaves" evaluate changes in physical and chemical characteristics of the spray solution with the insecticides Thiamethoxam, Imidacloprid and Lambda-cyhalothrin. Were measured the surface tension, droplet contact angle on wheat and maize leaf, droplet coverage and images were made with a scanning electron microscope to better understand the deposit of these insecticides. Adjuvants alter the spray solution physical characteristics improving its wettability, furthermore, the addition of adjuvants may interfere with the deposit characteristics of the tested insecticides. The second article entitled "Tank-mix-adjuvants might improve deposit formation and cuticular penetration, and reduce rain-induced removal of chlorantraniliprole", aimed to verify the interaction of clorantraniliprole insecticide with commercial adjuvants. In this assay, have been studied aspects as adjuvant effect on the deposits formation, cuticular penetration through apple cuticles, droplet coverage and rain effect on the removal of the insecticide in wheat and maize crops. The results showed that the adjuvants play a crucial role in the hydrophobic cover sheet by changing the characteristics of the spray solution, thereby improving the wettability. Furthermore, adjuvants may enhance the absorption of clorantraniliprole insecticide.

Keywords: Surface tension. Contact angle. pH. Rainfastness.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

Figura 1. Imagens de microscópio eletrônico de varredura dos depósitos (1)	34
Figura 2. Imagens de microscópio eletrônico de varredura dos depósitos (2)	35

ARTIGO 2

Fig. 1. Representative HPLC chromatograms	59
Fig. 2. Impact of precipitation amount on the rain-induced removal	60
Fig. 3. Representative micrographs showing the residue deposit (1)	61
Fig. 4. Representative micrographs showing the residue deposit (2)	62
Fig. 5. Cuticular penetration of chlorantraniliprole	63

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

Tabela 1: Tensão superficial e ângulo de contato para trigo e milho.....	31
Tabela 2: Tensão superficial e ângulo de contato de diferentes inseticidas e adjuvantes em folhas de trigo e milho.....	32
Tabela 3: Cobertura de gotas e pH com diferentes inseticidas e adjuvantes	33

ARTIGO 2

Table 1. Surface tension and contact angle of the treatment solutions.....	57
Table 2. Impact of tank-mix adjuvants on the surface coverage and the retention on wheat and maize leaves.....	58

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1.	Adjuvantes	16
2.2.	Características físico-químicas das caldas de pulverização	17
2.3.	Penetração de agrotóxicos	18
2.4.	Remoção de agrotóxicos pela chuva “Rainfastness”	19
3.	ARTIGO 1: Physical and chemical characteristics of pesticides and deposits of insecticide sprays with addition of adjuvants	21
	Resumo	21
	Abstract.....	22
	Introdução.....	22
	Material e métodos	23
	Resultados e Discussão.....	26
	Conclusão	28
	Agradecimentos	29
	Referências Bibliográficas.....	29
4.	ARTIGO 2: Impact of tank-mix-adjuvants on deposit formation, cuticular penetration and rain-induced removal of chlorantraniliprole	36
	Abstract.....	36
	Introduction	38
	Materials and Methods	39
	Results	43
	Discussion.....	46
	Conclusions	50
	Acknowledgements	50
	References	51
5.	DISCUSSÃO	64
6.	CONCLUSÃO GERAL	66
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

A agricultura é a maior e mais importante fonte de alimentos para o homem. A população mundial será de cerca de 7,3 bilhões no final de 2015 e a estima-se que em 2050, sejam 9,5 bilhões de pessoas. Considerando que a base de sustentação da humanidade são os alimentos oriundos da agricultura, para que esse crescimento ocorra sem a escassez de alimentos, se faz necessário aumentar a produção. Esse incremento depende do crescimento das áreas (pequeno espaço para novas áreas de cultivo), da produtividade ou ainda da intensidade (mais cultivos no mesmo ano em uma mesma área).

As plantas de interesse agrícola estão sujeitas a danos causados pelas mais diversas pragas. Para reduzir a população de pragas a níveis aceitáveis, são utilizados agrotóxicos, tais como: inseticidas, fungicidas, herbicidas e nematicidas. Esses são considerados indispensáveis no modelo de desenvolvimento da agricultura brasileira e mundial.

O Brasil é o que mais utiliza agrotóxicos no mundo, devido a sua grande extensão de área cultivada, ao seu clima tropical e o cultivo de plantas que requerem o seu uso. Este consumo está em expansão e um dos fatores que influenciaram este aumento, foi o surgimento de novas pragas, tais como, *Helicoverpa armigera* que foi constatada pela primeira vez no Brasil em 2013 (Czepak et al., 2013).

As culturas do trigo e do milho são importantes tanto no Brasil como na Alemanha, ocupando lugar de destaque na agricultura destes dois países. O cultivo desses cereais auxilia na alimentação de milhares de pessoas, além de, ter potencial de produção de bioenergia no caso do milho. O controle de pragas em ambas às culturas é feita basicamente com o uso de inseticidas, entretanto, em alguns casos esses produtos não tem a eficiência desejada por problemas de tecnologia de aplicação.

De acordo com Matuo (1990), a tecnologia de aplicação de agrotóxicos é o emprego de todos os conhecimentos científicos, proporcionando a correta colocação do produto no alvo, em quantidade necessária, de forma econômica, no momento adequado e com o mínimo de contaminação ambiental possível. Nesse contexto, os adjuvantes podem contribuir significativamente para a melhora na tecnologia de aplicação.

Produtos que auxiliam a eficiência dos agrotóxicos tem lugar de destaque para que esse modelo de produção se torne cada vez mais sustentável. A adição de adjuvantes pode melhorar a qualidade das pulverizações. As pesquisas com adjuvantes vêm crescendo

substancialmente nos últimos anos, entretanto, a maioria avaliam a associação destes produtos com herbicidas e fungicidas. A falta de conhecimento científico sobre o comportamento de inseticidas associados a adjuvantes gera dúvidas no momento da sua utilização em campo. Nesse sentido, se justifica a realização deste trabalho de tese buscando ajudar no preenchimento desta lacuna.

O trabalho é composto por dois artigos científicos. No primeiro artigo intitulado “Características físico-químicas de caldas e dos depósitos de pulverizações de inseticidas associados com adjuvantes” foram avaliadas as características das caldas de pulverização dos inseticidas Tiametoxam, Imidacloprido e Lambda-cialotrina, estes inseticidas foram escolhidos, pois se trata de produtos utilizados comumente para o controle de pragas. Foram realizadas avaliações sobre a tensão superficial, ângulo de contato, em trigo e milho, pH das caldas de pulverização e cobertura de gotas, além disso, foram feitas imagens com microscópio eletrônico de varredura dos depósitos com e sem chuva. O segundo artigo intitulado “Tank-mix-adjuvants might improve deposit formation and cuticular penetration, and reduce rain-induced removal of chlorantraniliprole” teve por objetivo principal avaliar a influência de diferentes adjuvantes comerciais em características como absorção, penetração cuticular, formação do depósito e efeito deletério da chuva nas pulverizações. Para tal, foi utilizado o inseticida clorantraniliprole aplicado nas culturas do trigo e do milho.

Estes dois artigos têm como objetivo elucidar diversos pontos da utilização dos adjuvantes associados com inseticidas. Buscando embasar técnica e cientificamente o uso de adjuvantes com inseticidas, por meio do conhecimento gerado neste trabalho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Adjuvantes

Desde o século XIX o homem vem tentando usar substâncias que melhorem o desempenho dos agrotóxicos. Nessa época, materiais como breu, resinas, farinha, melaço e açúcar, eram adicionados à calda com o objetivo de prolongar a proteção oferecida, sendo estes os primeiros adjuvantes da história (AZEVEDO, 2011). De acordo com Hazen (2000) desde o início da pesquisa com adjuvantes, é possível que milhares de materiais diferentes já tenham sido testados para melhorar a qualidade das pulverizações. O termo adjuvante segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM) significa, material adicionado ao tanque de pulverização para ajudar ou modificar a ação de agrotóxicos ou as características físicas da mistura. No Brasil, o termo adjuvante, de acordo com o decreto Nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei dos Agrotóxicos e Afins nº 7.802, de 11 de julho de 1989, significa “produto utilizado em mistura com produtos formulados para melhorar a sua aplicação”.

Existem diversos significados para o termo adjuvante, mas todos tem em comum uma melhora na qualidade de pulverização. O uso de adjuvantes pode alterar as propriedades físico-químicas da calda de pulverização, melhorando a molhabilidade, a adesão e o espalhamento das gotas de pulverização, contribuindo para uma melhor retenção, absorção e penetração do ingrediente ativo (AZEVEDO e CASTELANI, 2013). Em 1986 ocorreu a primeira edição do *International Symposium on adjuvants for Agrochemicals* (ISAA) quando pesquisadores de todo o mundo se reuniram pela primeira vez para discutir exclusivamente o uso de adjuvantes, este evento ocorre a cada três anos e são apresentados resultados e inovações no mercado de adjuvantes. Entretanto, no Brasil a recomendação de uso de adjuvantes ainda está mais ligada à parte comercial, do que baseada em resultados de pesquisa.

Os adjuvantes podem estar presentes nas caldas de pulverização de duas maneiras. Uma delas é pela incorporação na formulação do agrotóxico (mais comum em formulações de concentrados emulsionáveis e suspensões concentradas) e a outra é quando adicionados ao tanque de pulverização antes da aplicação (TADROS, 2005). Existem diversas formas de classificar os adjuvantes, mas a principal e mais aceita cientificamente é pela sua atividade. Esta sendo dividida basicamente de duas formas, os adjuvantes ativadores e os adjuvantes utilitários (ASTM, 1999).

Segundo Penner (2000) os adjuvantes ativadores são aqueles que têm como objetivo principal, melhorar diretamente a atividade do agrotóxico, principalmente aumentando a taxa de absorção, e, como resultado, maior eficiência. Estes adjuvantes são depositados junto com o ingrediente ativo e podem penetrar na cutícula atingindo outros sítios de ação, então o seu papel no processo de ativação pode ser bastante complexo (TADROS, 2005). Os principais modos de ação destes adjuvantes são a redução da tensão superficial, solubilização da cera cuticular (este fenômeno pode ser descrito como uma “plastificação” da cera, quando a temperatura de transição vítreia é diminuída, tornando a cera mais amorfa, reduzindo a sua cristalinidade), formação cristalina nos depósitos e a retenção de umidade no depósito (TADROS, 2005). Os principais representantes dos adjuvantes ativadores são os surfactantes, óleos vegetais, óleos metilados, óleos minerais, derivados de silicones e os fertilizantes nitrogenados (OLIVEIRA, 2011).

Já os adjuvantes utilitários são aqueles que agem como facilitadores do processo, por meio da redução dos efeitos negativos da pulverização e não influenciam diretamente na eficiência do agrotóxico (McMULLAN, 2000). Os adjuvantes utilitários incluem os agentes compatibilizantes, depositantes, dispersantes, controladores de deriva ou retardantes, antiespumantes, condicionadores da água, acidificantes, tamponantes, umectantes, protetores de raios ultravioletas e corantes (McMULLAN, 2000). Embora esses produtos não tenham influência direta na ação do agrotóxico, sua utilização pode resultar em maior eficiência biológica.

2.2. Características físico-químicas das caldas de pulverização

Diversos fatores das pulverizações agrícolas são influenciados pelo uso de adjuvantes, entre eles, se destaca a tensão superficial. A tensão superficial é resultado do desequilíbrio entre as forças agindo sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução. As moléculas dos líquidos localizadas na interface líquido-ar tem um número menor de ligações comparadas com as moléculas que se encontram no interior do líquido, sendo assim, a força resultante que atrai as moléculas da superfície de um líquido para o seu interior torna-se um obstáculo e estas forças de coesão tendem a diminuir a área superficial ocupada pelo líquido, ocorrendo assim formação de gotas esféricas (BEHRING, 2004).

Nas pulverizações agrícolas, a formação de gotas esféricas dificulta a molhabilidade. De acordo com Hazen (2000) as gotas de forma esférica tendem a impedir o contato com uma

superfície hidrofóbica (na maioria das pulverizações o limbo foliar), e os adjuvantes podem reduzir a tensão superficial, aumentando assim a molhabilidade. A redução da tensão superficial melhora a retenção ou adesividade dos agrotóxicos na superfície foliar (TANG et al., 2008). Mendonça et al. (2007) estudaram a tensão superficial estática de óleos vegetais e minerais, inferindo que os óleos minerais e vegetais em baixas concentrações não reduzem a tensão superficial, quando comparados com adjuvantes sem óleos em suas formulações. Já Montório (2001), mostrou que os adjuvantes à base de silicone, resultaram nos menores valores de tensão superficial estática, chegando a 20 mN m^{-1} em soluções aquosas.

O pH da calda de pulverização pode influenciar na eficiência dos inseticidas. De acordo com Palumbo et al., 2001, o inseticida espinosade, quando formulado como suspensão concentrada é constituído por grânulos de suspensão, cada grânulo contendo diversos monómeros de espinosade, em pH inferior a 6, seus grânulos são quebrados e expõem os monómeros da molécula a uma degradação rápida, reduzindo assim seu residual.

2.3. Penetração de agrotóxicos

Para penetração do ingrediente ativo, a membrana cuticular é a primeira barreira que o agrotóxico precisa ultrapassar. A cutícula varia em composição e estrutura entre as diferentes espécies de plantas. É uma camada lipídica composta por polissacarídeos, que recobre os órgãos aéreos das plantas, incluindo estruturas como tricomas, estômatos, células-guarda e células epidérmicas (BUKOVAC et al., 1990). A adição de adjuvantes pode influenciar esse processo. Segundo Antuniassi (2009), a utilização de óleos nas pulverizações agrícolas tem como função melhorar a penetração e adesão dos agrotóxicos nas folhas. Os óleos promovem uma penetração do agrotóxico por meio da cutícula de cera das folhas e da camada de quitina dos insetos (CURRAN et al., 1999). Os surfactantes também podem aumentar a absorção de agrotóxicos. Wang e Liu (2007) relatam que os três principais modos de ação dos adjuvantes para melhorar a absorção de agrotóxicos são: a) alteração no depósito do ingrediente ativo na superfície foliar; b) efeito na difusão transcuticular e c) permeabilidade da membrana plasmática.

A penetração cuticular pode ser mensurada por meio do sistema de dose finita (BUKOVAC e PETRACEK, 1993). Este permite quantificar quando do ingrediente ativo tem penetração pela membrana cuticular. A figura 1 é uma representação gráfica de como esse sistema funciona. A principal vantagem desse sistema é eliminar as outras vias de penetração, utilizando cutículas livres de estômatos.

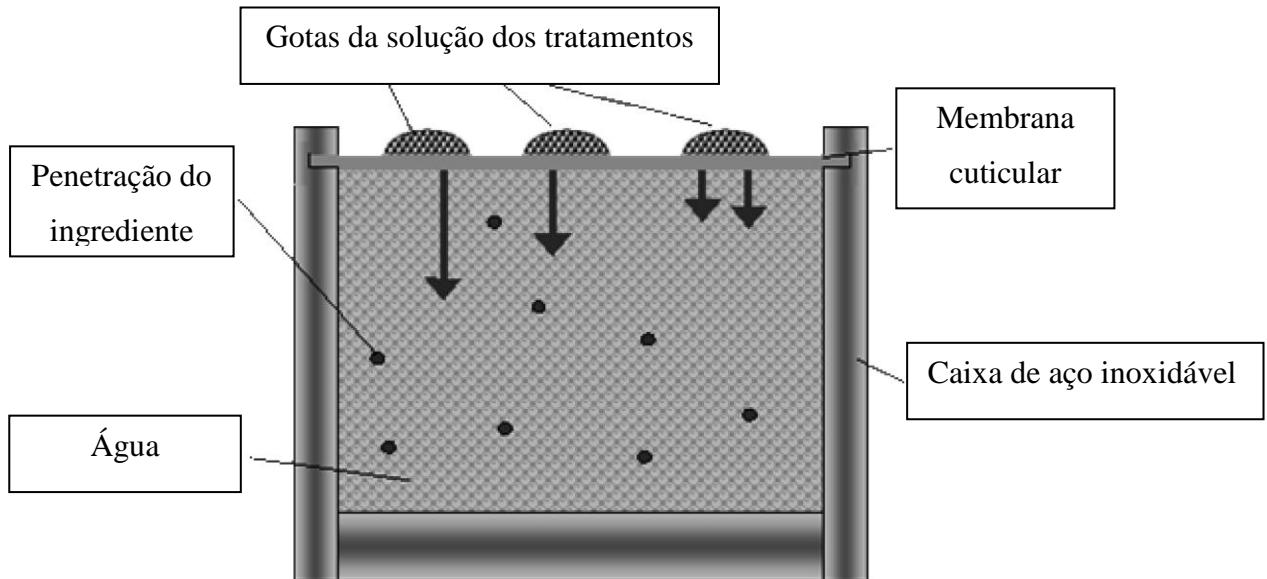


Figura 1: Representação esquemática da câmara de penetração. A caixa de aço inoxidável é preenchido com água deionizada como solução receptora que está em contato direto com a membrana cuticular. Adaptado de Krämer, 2009.

2.4. Remoção de agrotóxicos pela chuva “Rainfastness”

As maiores perdas de eficácia de agrotóxicos ocorrem pela influência dos fatores ambientais, enquanto a luz fotodegrada gradativamente os produtos na superfície foliar, a chuva tem um efeito imediato sobre a aderência dos produtos na superfície da folha (MULROONEY e ELMORE, 2000). Neste contexto, quantificar o efeito da chuva sobre a aplicação de agrotóxicos pode melhorar o planejamento do manejo das culturas (HULBERT et al., 2011).

Alguns adjuvantes contribuem para reduzir o efeito da chuva após as pulverizações (rainfastness), ou seja, reduzem o período mínimo necessário sem chuva, para que o agrotóxico não tenha sua ação comprometida. De acordo com Hunsche et al., (2006) é conhecido o efeito da chuva na remoção do agrotóxico, sendo este dependente da superfície das plantas. A velocidade de absorção dos agrotóxicos é variável, por isso alguns produtos são mais afetados que outros, quando se tem o mesmo período sem chuva. Segundo Lenz et al., (2012) o efeito da chuva sobre o residual dos agrotóxicos possui relação altamente dependente do intervalo entre a aplicação dos produtos e o tempo até a ocorrência da chuva, além do produto que está sendo aplicado e da idade dos tecidos em que este está sendo aplicado.

A utilização de adjuvantes pode amenizar o efeito da chuva em determinadas aplicações de agrotóxicos (TAYLOR; MATTHEWS, 1986). Adjuvantes associados com inseticidas podem aumentar a tenacidade dos mesmos ao efeito da chuva (TRACKER;

YOUNG, 1999; SHI et al., 2009). De acordo com Arrué et al., 2014, a chuvas um minuto após a aplicação de clorantraniliprole, diminuem a mortalidade de *Anticarsia gemmatalis* em soja, entretanto, chuvas após 240 minutos, não afetam a eficiência desse inseticida. Segundo os mesmos autores a adição dos adjuvantes Assist® e Naturo'il® ao inseticida clorantraniliprole, auxiliam no aumento da mortalidade de *A. gemmatalis*, indicando, assim, uma melhor proteção de clorantraniliprole à lavagem pela chuva.

1 3. ARTIGO 1:

Características físico-químicas de caldas e dos depósitos de pulverizações de inseticidas com adição de adjuvantes

Physical and chemical characteristics of pesticides and deposits of insecticide sprays with addition of adjuvants

6 Adriano Arrué Melo^{1*}, Jerson Vanderlei Carús Guedes¹, Mauricio Hunsche²

7

8 Resumo

A adição de adjuvantes com agrotóxicos vem sendo testada há vários anos, entretanto, a maior parte dos resultados da literatura são de herbicidas e fungicidas, existindo poucos dados sobre sua influência sobre inseticidas. Este trabalho teve por objetivo avaliar a influência da associação de inseticidas com diferentes adjuvantes na tensão superficial, ângulo de contato, cobertura, pH e a formação de depósitos expostos a chuva. Foram testados os inseticidas Tiametoxam, Imidacloprido e Lambda-cialotrina, nas doses de 75 g/ha, 150 g/ha e 150 g/ha, respectivamente, com volume de calda de 200 l/ha. As soluções foram adicionados os adjuvantes Break Thru 240®, Break Thru 233®, Break Thru Union®, Oleo FC Agraröl® e Naturo'il®. Os resultados mostraram que a adição de adjuvantes reduziu a tensão superficial e o ângulo de contato, como consequência, aumentou a cobertura de gotas. Os adjuvantes não interferiram no pH da calda de pulverização. Não foi verificado um padrão de depósito para os inseticidas Tiametoxam, Imidacloprido e Lambda-cialotrina associados aos adjuvantes e as folhas de trigo apresentaram visualmente um maior número de resíduos do que as de milho.

23 Palavras chaves: Tensão superficial, ângulo de contato, pH e cobertura.

¹Universidade Federal de Santa Maria – Laboratório de Manejo Integrado de Pragas (LabMIP) – Departamento de Defesa Fitossanitária, Avenida Roraima, 1000, 97105-900, Santa Maria, Brasil.

2Universidade de Bonn, Instituto de fitotecnia e conservação de recursos – Departamento de horticultura. Auf dem Hügel 6, D-53121 Bonn, Alemanha.

* Autor para correspondência: adrianoarrue@hotmail.com

1 **Abstract**

2 The addition of adjuvants with pesticides have been tested for several years, however,
3 most of the literature results are with herbicides and fungicides, and there is little information
4 of its influence on insecticides. This study aimed to evaluate the influence of insecticide
5 combination with different adjuvants in surface tension, contact angle, cover, pH and the
6 formation of deposits exposed to rain. Were tested the insecticides Thiamethoxam,
7 Imidacloprid and Lambda-cyhalothrin at doses of 75 g/ha, 150 g/ha and 150 g/ha,
8 respectively, with spray volume of 200 l/ha. The solutions of pesticides were added with the
9 adjuvants Break Thru 240®, Break Thru 233®, Break Thru Union®, Oleo FC Agraröl® and
10 Naturo'il®, and a control treatment with only the insecticide. The results showed that the
11 addition of adjuvants reduced the surface tension and contact angle, as a consequence,
12 increased droplet coverage. Adjuvants did not affect the pH of the spray solution. A pattern
13 deposit was not noticed for the insecticides Thiamethoxam, Imidacloprid and Lambda-
14 cyhalothrin associated with adjuvants, and wheat leaf visually presented a higher number of
15 residues than corn leaves.

16

17 **Keywords:** Surface tension, contact angle, pH and coverage

18

19 **Introdução**

20 Desde a descoberta dos primeiros agrotóxicos o homem busca alternativas para
21 potencializar o seu efeito em campo. O uso de adjuvantes na agricultura teve início há
22 centenas de anos, quando diversos materiais eram adicionados, com o objetivo de aumentar a
23 proteção dos cultivos agrícolas (AZEVEDO, 2011). Recentemente, com o desenvolvimento
24 de novos produtos, a sua utilização passou a buscar a melhora da eficiência dos agrotóxicos
25 (SARUBBI, 2010).

1 Os adjuvantes podem influenciar diversos fatores da aplicação de defensivos agrícolas,
2 aumentando a eficiência biológica ou modificando determinadas propriedades da solução
3 (ASTM, 1999). As vantagens do seu uso estão cada vez mais ratificadas no meio agrícola,
4 com um aumento significativo de novos produtos comerciais (ARAUJO; RAETANO, 2011),
5 entretanto, suas recomendações se devem mais a aspectos comerciais do que técnico-
6 científicos. Para a utilização de adjuvantes, alguns critérios para sua escolha são considerados
7 muito importantes, entre eles, destacam-se a tensão superficial e o ângulo de contato. A tensão
8 superficial quando elevada, pode causar gotas mais esféricas e a redução no ângulo de contato
9 irá determinar a melhor molhabilidade do alvo (HAZEN, 2000). Outro fator que pode
10 interferir na eficácia dos agrotóxicos é a ocorrência de chuvas, tendo influência direta na
11 formação e na manutenção dos depósitos dos produtos. O uso de adjuvantes pode proteger a
12 ação dos inseticidas contra o efeito deletério da chuva (SHI et al., 2009).

13 O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de adjuvantes com inseticidas nas
14 características físico-químicas e nos depósitos das caldas de pulverização. Sendo avaliados,
15 tensão superficial, ângulo de contato, cobertura, pH e imagens com microscópio eletrônico de
16 varredura dos depósitos.

17

18 **Material e métodos**

19 Os experimentos foram realizados no “Institute of Crop Science and Resource
20 Conservation” na Universidade de Bonn, Bonn, Alemanha. Ensaios preliminares
21 determinaram as doses dos adjuvantes a serem utilizadas e logo após, foram realizados testes
22 da influência de adjuvantes nas características físico-químicas dos inseticidas tiometoxam,
23 Imidaclorprido e lambda-cialotrina. Além disso, foram feitos testes de cobertura de gotas, pH e
24 realizadas imagens dos depósitos com microscópio eletrônico de varredura (para verificar o
25 efeito da chuva).

1 Foram utilizadas plantas de trigo (*Triticum aestivum* cv. Oakley) e milho (*Zea mays*
2 cv. Lorena), semeadas em potes com substrato (5 plantas para trigo e 1 para milho), sendo
3 cada pote uma unidade experimental (UE). Estas foram cultivadas em casa de vegetação em
4 ambiente controlado com temperatura e umidade relativa do ar de $20 \pm 5^\circ\text{C}$ e $50 \pm 10\%$,
5 respectivamente. As plantas receberam fertirrigação durante todo o período que ficaram na
6 casa de vegetação, sendo mantidas até atingirem o tamanho ideal, para utilização nos ensaios,
7 ou seja, cerca de 15 cm de altura.

8

9 Testes preliminares

10 A definição da dose dos adjuvantes foi realizada somente com água e diferentes
11 concentrações dos produtos. Os adjuvantes e as doses testadas foram: Break Thru 240®, Break
12 Thru 233®, Break Thru Union® (Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, Germany), Oleo FC
13 Agraröl® e Naturo'il® (Stoller Chemical Co, Houston, USA). Para os adjuvantes Break Thru®
14 foram testadas três diferentes concentrações (0,01%, 0,05% e 0,1% do volume de calda),
15 enquanto, para Oleo FC Agraröl® e Naturo'il® foram usadas quatro concentrações (0,1%,
16 0,5%, 1% e 2% do volume de calda).

17 Para a avaliação da tensão superficial e do ângulo de contato foi utilizado um
18 goniômetro DSA 30E (Krüss GmbH, Hamburg, Germany). A tensão superficial foi
19 determinada com o método da gota pendente (10 gotas por solução de tratamento). O ângulo
20 de contato foi mensurado por meio do método da gota séssil (3 µl; n = 10), mensuradas em
21 folhas de trigo e milho. As folhas foram fixadas em lâminas com fita dupla face e gotas foram
22 aplicadas na área central da folha, evitando a nervura central. Estes testes iniciais serviram
23 como base para decisão da dose de adjuvantes que seriam utilizados nos demais estudos.

1 **Tensão superficial e ângulo de contato**

2 Com base nos estudos preliminares, foram definidas as doses dos adjuvantes para os
3 demais trabalhos. Para as avaliações da tensão superficial e ângulo de contato foi utilizada a
4 mesma metodologia dos estudos preliminares, e os tratamentos foram: Tiametoxam (Actara
5 25 WG®, Syngenta, Basel, Switzerland) Imidacloprido (Confidor®, Bayer, Leverkusen,
6 Germany) e Lambda-cialotrina (Karate®, Syngenta, Basel, Switzerland), nas doses de 75 g/ha,
7 150 g/ha e 150 g/ha, respectivamente, com volume de calda de 200 l/ha. Para cada solução
8 inseticida foram adicionados os adjuvantes Break Thru 240®, Break Thru 233®, Break Thru
9 Union® (Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, Germany), Paraffin oil® e Naturo'il® (Stoller
10 Chemical Co, Houston, USA). Para os adjuvantes Break Thru foi utilizada a dose de 0,05%
11 (v/v), e para Oleo FC Agraröl® e Naturo'il® foi utilizada a dose de 0,5% (v/v). Além disso,
12 cada inseticida isoladamente, bem como uma solução somente com água serviram de
13 controle. Para comparação dos resultados de tensão superficial e ângulo de contato em trigo e
14 milho, foi utilizado o pacote estatístico Assistat® (Azevedo, 2002). As tabelas e os gráficos
15 foram gerados com programa Excel 2010®. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey
16 (valor-p = 0,05).

17

18 **Cobertura de gotas e pH**

19 A cobertura de gotas dos tratamentos foi avaliada por meio de pulverizações realizadas
20 com um pulverizador mecanizado da Universidade de Bonn (B-PSA-1; Department of
21 Agricultural Engineering, University of Bonn, Germany), dotado de pontas de pulverização
22 do tipo leque (XR 110.03, Teejet, Illinois, USA) com uma velocidade de deslocamento de 6
23 km h⁻¹, operando com 300 kPa de pressão e calibrado para um volume de calda de 200 l/ha.
24 Foram utilizados cartões hidrossensíveis (Novartis AG, Basel, Suíça), medindo 5 cm² com
25 quatro repetições por tratamento. As imagens dos cartões foram digitalizadas e analisadas

1 com software gotas®. As médias foram comparadas pelo teste de Tukey (valor-p = 0,05), com
2 o pacote estatístico Assistat®.

3 O pH foi mensurado com um pHmetro de bancada, foram realizadas medições de
4 todas as caldas de pulverização, bem como da água isoladamente. Foram feitas três medições
5 de cada solução, entretanto, não houve diferença nas repetições, portanto os valores
6 apresentados não foram submetidos à análise estatística.

7

8 **Caracterização dos depósitos de inseticidas**

9 Os depósitos das pulverizações dos tratamentos foram avaliados com base nas
10 imagens para verificar o efeito da chuva. Foram utilizados 10 UE de cada tratamento como
11 repetição. Para as aplicações dos tratamentos foi utilizado um pulverizador mecanizado com
12 as mesmas regulagens que para o ensaio de cobertura de gotas. Duas horas após a
13 pulverização, as plantas de trigo e milho foram expostas a uma chuva com intensidade de 5
14 mm h⁻¹, utilizando um simulador de chuva (B-LRS-2 Department of Agriculture Engineering,
15 University of Bonn, Germany). As plantas foram levadas à casa de vegetação para secagem
16 por 24 horas e plantas não expostas a chuva foram utilizadas para comparação das imagens
17 dos depósitos. As imagens foram realizadas com microscópio eletrônico de varredura (ESEM
18 XL 30 FEI; Philips, Eindhoven, Holland), sendo apresentadas as imagens mais representativas
19 dos depósitos após a simulação da chuva.

20

21 **Resultados e Discussão**

22 Os testes preliminares mostraram que as doses mais adequadas para os
23 organosiliconados Break Thru 240®, Break Thru 233®, Break Thru Union® foi de 0,05% (v/v)
24 e de 0,5% (v/v) para Oleo FC Agraröl® e Naturo'il®. A adição de adjuvantes altera as
25 propriedades físico-químicas da calda de pulverização (tabela 2). Os inseticidas: tiameksam,

1 Imidaclorprido e lambda-cialotrina, apresentaram valores similares ao de água pura, ou seja,
2 em torno de 72 mN m^{-1} .

3 A resposta da associação de adjuvantes com os inseticidas foi semelhante para os três
4 inseticidas testados. As maiores reduções da tensão superficial foram encontradas quando
5 foram utilizados os organosiliconados, Break Thru S 240[®], Break Thru 233[®] e Break Thru
6 Union[®], na dose de 0,05% v/v. O uso de organosiliconados, para redução da tensão
7 superficial, já foi relatada por diversos autores (PENNER, 2000; WANG e LIU, 2007). Essa
8 redução pode incrementar a absorção dos agrotóxicos via estômatos. Schönherr e Bukovac
9 (1972), relatavam que somente havia absorção via estômatos, com tensão superficial inferior a
10 30 mN m^{-1} , fato que ocorreu nos tratamentos com Break Thru S 240[®] e Break Thru 233[®].
11 Resultados recentes tem demonstrado que outros fatores podem interferir nessa via de
12 absorção (BURKHARDT et al., 2012). A adição dos óleos vegetal e mineral apresentaram
13 resultados diferentes quando comparados entre si, pois Naturo' il[®] reduziu a tensão superficial
14 em níveis comparáveis com os organosiliconados.

15 Os dados de ângulo de contato no tratamento com somente água, mostraram que as
16 folhas de trigo e milho são hidrofóbicas, ou seja, apresentam ângulo de contato superior a 90° ,
17 de difícil molhabilidade. O uso de adjuvantes que reduzam o ângulo de contato pode melhorar
18 a cobertura. A adição de Break Thru S 240[®] e Break Thru 233[®] teve como efeito uma redução
19 do ângulo de contato entre a gota e a superfície da folha, fato este que permite uma melhor
20 molhabilidade e espalhamento (HESS e FOY, 2000). Foi verificada uma relação direta entre a
21 tensão superficial e o ângulo de contato, entretanto, isso não ocorreu para todos os
22 tratamentos.

23 A cobertura de gotas mostrou uma relação inversamente proporcional com o ângulo de
24 contato, os tratamentos que apresentaram menor ângulo de contato, tiveram as maiores
25 coberturas (tabela 3). A adição de Break Thru S 240[®] resultou numa cobertura variando de

1 49% até 56% de acordo com o inseticida testado. A melhor cobertura está relacionada com a
2 redução da tensão superficial e do ângulo de contato. A melhora na cobertura pelo uso de
3 surfactantes, já havia sido relatada por Yu et al. (2009) utilizando outras técnicas de medição.

4 O pH da calda de pulverização é um fator importante, pois pode interferir na eficiência
5 dos agrotóxicos, induzindo a inativação ou degradação de alguns ingredientes ativos
6 (ANTUNIASSI, 2009). Nos tratamentos testados, não foi verificada alteração significativa no pH
7 da calda de pulverização, demonstrando que estes produtos não alteram o pH (tabela 3).

8 A influência da chuva nas pulverizações vem sendo estudada há vários anos,
9 entretanto sua resposta varia de acordo com o ingrediente ativo e com a formulação, por isso
10 cada caso deve ser avaliado isoladamente (Hunsche et al., 2007). As imagens com
11 microscópio eletrônico de varredura mostraram que não existe um padrão de depósito para
12 nenhum dos inseticidas isoladamente e nem em associação com os adjuvantes (figuras 1 e 2).

13 Na maioria das imagens foi possível visualizar os resíduos, o que indica que embora a chuva
14 tenha grande influência na remoção destes ingredientes ativos, nem todo o produto que está
15 sobre a folha acaba sendo removido pelo impacto das gotas de chuva. As folhas de trigo
16 apresentaram uma maior quantidade de resíduos, fato este, que pode estar relacionado com a
17 sua maior repelência com a água (folhas mais hidrofóbicas de acordo com os dados de ângulo
18 de contato), e a sua posição mais vertical, em comparação com as folhas de milho.

19

20 **Conclusão**

21 Para utilização de adjuvantes organosiliconados, com o objetivo de reduzir a tensão
22 superficial e ângulo de contato, a dose mais adequada é de 0,05% v/v. A associação de Break
23 Thru S 240[®], Break Thru 233[®] com os inseticidas tiameksam, Imidacloprido e lambda-
24 cialotrina, proporcionam os menores resultados de tensão superficial e ângulo de contato em
25 folhas de trigo e milho, o que resulta numa melhor cobertura de gotas. Não foi verificado um

1 padrão de depósito para os produtos testados e as folhas de milho retém menor quantidade de
2 resíduos em comparação com as de trigo.

3

4 **Agradecimentos**

5 Os autores agradecem ao suporte técnico de Knut Wichterich na condução dos
6 experimentos e a empresa Evonik Industries AG (Essen, Alemanha) e Stoller Chemical Co.
7 (Houston, USA) pelas amostras de adjuvantes. Os autores ainda agradecem a Coordenação de
8 Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela oportunidade de realizar o
9 Doutorado Sanduíche no Exterior com bolsa de estudos para o primeiro autor.

10

11 **Referências Bibliográficas**

- 12 ANTUNIASSI, U. R. **Avaliação de sistemas de injeção de defensivos para utilização em**
13 **agricultura de precisão.** 1999. 83 f. Tese (Livre-Docência)-Faculdade de Ciências
14 Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1999.
- 15 ARAÚJO, D.; RAETANO, C. G. Adjuvantes de produtos fitossanitários. In: ANTUNIASSI,
16 U. R.; BOLLER, W. **Tecnologia de aplicação para grandes culturas,** Passo Fundo: Aldeia
17 Norte, 2011. p. 27-49.
- 18 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of ASTM**
19 **Standards**, Vol. 11.05. Designation E 1519-95, Standard Terminology Relating to
20 Agricultural Tank Mix Adjuvants. pp. 905–906. 1999.
- 21 AZEVEDO, L. A. S. **Adjuvantes agrícolas para a proteção de plantas.** IMOS Gráfica e
22 Editora, 2011. 264 p.
- 23 BURKHARDT J.; BASI S.; PARIYAR, S.; HUNSCHE, M. Stomatal penetration by aqueous
24 solutions – an update involving leaf surface particles. **New Phytologist**, **196**, p.774-787,
25 2012.

- 1 HAZEN J. L. Adjuvants - terminology, classification, and chemistry. **Weed Technology**,
2 14:773-784, 2000.
- 3 HESS, F. D.; FOY, C. L. Interaction of surfactants with plant cuticles. **Weed Technology**,
4 Champaign, v. 14, p. 807-813, 2000.
- 5 HUNSCHE, M.; DAMEROW, L.; SCHMITZ-EIBERGER, M.; NOGA, G. Mancozeb wash-
6 off from apple seedlings by simulated rainfall as affected by drying time of fungicide deposit
7 And rain characteristics. **Crop Protection**, v. 26. p. 768-774, 2007.
- 8 PENNER, D. Activator adjuvants. **Weed Technology**, Champaign, v. 14, p. 785-791, 2000.
- 9 WANG, C. J.; LIU, Z. Q. Foliar uptake of pesticides – Present status and future
10 challenge. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 87, n. 1, p. 1-8, 2007.
- 11 SARUBBI, C. A. S. **Tecnología de aplicación de productos fitosanitarios en equipos**
12 **pulverizadores terrestres**. Buenos Aires: Universidad Nacional de Buenos Aires, 2010. 304
13 p.
- 14 SCHÖNHERR, J.; BAUR, P. Modelling penetration of plant cuticles by crop protection
15 agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. **Pesticide Science**, v. 42, p. 185-
16 208, 1994.
- 17 TAYLOR, N.; MATTHEWS, G. A. Effect of different adjuvants on the rainfastness of
18 bendiocarb applied to Brussels sprout plants. **Crop Protection**, v.5, p. 250 – 253, 1986.
- 19 YU, Y.; ZHU, H.; FRANTZ, J. M.; REDING, M. E.; CHAN, K. C.; OZKAN, H. E.
20 Evaporation and coverage area of pesticide droplets on hairy and waxy leaves. **Biosystems**
21 **Engineering**, v.104, p. 324 – 334, 2009.

1 **Tabela 1:** Tensão superficial e ângulo de contato para trigo e milho. Universidade de Bonn,
 2 2012/13.

Tratamentos	Dose (v/v)	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
			Trigo	Milho
1. Água	-	72,7 a	124,3 a	110,4 a
2. Água + Break Thru 233®	0,01%	69,2 b	109,2 b	109,5 b
3. Água + Break Thru 233®	0,05%	34,2 c	94,3 c	93,1 c
4. Água + Break Thru 233®	0,10%	24,6 d	68,6 d	65,1 d
CV%		2,4	7,0	7,7
Tratamentos	Dose (v/v)	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
			Trigo	Milho
1. Água	-	72,8 a	119,3 a	105,7 a
2. Água + Break Thru 240®	0,01%	31,1 b	91,4 b	85,2 b
3. Água + Break Thru 240®	0,05%	22,8 c	54,7 c	52,2 c
4. Água + Break Thru 240®	0,10%	21,8 c	39,3 d	33,6 d
CV%		2,8	8,4	7,5
Tratamentos	Dose (v/v)	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
			Trigo	Milho
1. Água	-	72,7 a	116,6 a	110,9 a
2. Água + Break Thru Union®	0,01%	41,4 b	97,4 b	93,3 b
3. Água + Break Thru Union®	0,05%	26,3 c	69,2 c	64,8 c
4. Água + Break Thru Union®	0,10%	23,9 d	41,8 d	42,9 d
CV%		2,8	8,9	6,3
Tratamentos	Dose (v/v)	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
			Trigo	Milho
1. Água	-	72,9 a	118,1 a	107,2 a
2. Água + Naturo'il®	0,10%	68,7 b	99,9 b	105,8 a
3. Água + Naturo'il®	0,50%	38,7 c	96,9 b	85,4 b
4. Água + Naturo'il®	1,00%	34,6 d	84,8 c	77,9 b
5. Água + Naturo'il®	2,00%	32,1 e	72,0 d	68,9 c
CV%		2,2	10,5	7,6
Tratamentos	Dose (v/v)	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
			Trigo	Milho
1. Água	-	72,1 a	109,2 b	119,6 a
2. Água + Oleo FC Agraröl ®	0,10%	72,2 a	120,1 a	100,5 b
3. Água + Oleo FC Agraröl ®	0,50%	71,5 ab	121,6 a	100,3 b
4. Água + Oleo FC Agraröl ®	1,00%	69,9 b	103,5 b	94,2 b
5. Água + Oleo FC Agraröl ®	2,00%	68,2 c	101,9 b	95,1 b
CV%		1,9	6,5	6,9

3 *Valores com a mesma letra na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey em 5% de
 4 probabilidade de erro.

1 Tabela 2: Tensão superficial e ângulo de contato com diferentes inseticidas e adjuvantes
 2 em trigo e milho. Universidade de Bonn, Bonn, Alemanha. 2014.

Tratamentos	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
		Trigo	Milho
1. Tiametoxam	73,1 a	122,5 a	111,7 a
2. Tiametoxam + Break Thru S 240®	23,2 f	43,5 d	34,9 e
3. Tiametoxam + Break Thru 233®	26,2 e	56,5 c	49,0 d
4. Tiametoxam + Break Thru Union®	33,4 d	95,3 b	88,4 c
5. Tiametoxam + Oleo FC Agraröl®	68,6 b	118,8 a	103,0 b
6. Tiametoxam + Naturo'il®	43,4 c	93,1 b	88,0 c
7. Água	73,8 a	117,8 a	111,3 a
CV%	2,4	4,7	6,7

Tratamentos	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
		Trigo	Milho
1. Imidacloprido	71,7 ab	111,8 b	110,9 a
2. Imidacloprido + Break Thru S 240®	22,2 e	46,3 f	38,6 d
3. Imidacloprido + Break Thru 233®	24,2 d	56,1 e	53,5 c
4. Imidacloprido + Break Thru Union®	35,7 c	95,1 c	89,6 b
5. Imidacloprido + Oleo FC Agraröl®	70,5 b	113,4 ab	106,6 a
6. Imidacloprido + Naturo'il®	37,2 c	86,0 d	82,5 b
7. Água	73,1 a	120,2 a	108,0 a
CV%	2,7	5,9	8,1

Tratamentos	Tensão superficial (mN m⁻¹)	Ângulo de contato (°)	
		Trigo	Milho
1. Lambda-cialotrina	70,8 b	116,4 a	96,4 bc
2. Lambda-cialotrina + Break Thru S 240®	22,4 f	51,3 d	43,4 f
3. Lambda-cialotrina + Break Thru 233®	25,2 e	60,9 d	53,6 e
4. Lambda-cialotrina + Break Thru Union®	33,5 d	101,2 b	94,3 c
5. Lambda-cialotrina + Oleo FC Agraröl®	63,4 c	104,5 b	102,2 ab
6. Lambda-cialotrina + Naturo'il®	32,7 d	84,2 c	77,6 d
7. Água	72,9 a	116,0 a	107,7 a
CV%	3,3	8,1	6,6

3 * Valores seguidos pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente pelo teste de
 4 Tukey a 5% de probabilidade de erro.

1 Tabela 3: Cobertura de gotas e pH com diferentes inseticidas e adjuvantes. Universidade
2 de Bonn, Bonn, Alemanha. 2014.

Tratamentos	Cobertura (%)	pH
1. Tiametoxam	37,6 b	7,7
2. Tiametoxam + Break Thru S 240®	49,0 a	7,6
3. Tiametoxam + Break Thru 233®	42,8 ab	7,6
4. Tiametoxam + Break Thru Union®	39,9 ab	7,7
5. Tiametoxam + Oleo FC Agraröl®	42,2 ab	7,5
6. Tiametoxam + Naturo'il®	45,7 ab	7,2
7. Água	-	7,0
CV%	5,8	-

Tratamentos	Cobertura (%)	pH
1. Imidacloprido	42,0 b	6,7
2. Imidacloprido + Break Thru S 240®	56,7 a	7,2
3. Imidacloprido + Break Thru 233®	48,0 ab	6,9
4. Imidacloprido + Break Thru Union®	42,2 b	7,1
5. Imidacloprido + Oleo FC Agraröl®	43,4 b	7,0
6. Imidacloprido + Naturo'il®	46,9 ab	6,9
7. Água	-	7,0
CV%	5,3	-

Tratamentos	Cobertura (%)	pH
1. Lambda-cialotrina	37,9 b	7,7
2. Lambda-cialotrina + Break Thru S 240®	50,6 a	7,6
3. Lambda-cialotrina + Break Thru 233®	43,7 ab	7,6
4. Lambda-cialotrina + Break Thru Union®	41,9 ab	7,7
5. Lambda-cialotrina + Oleo FC Agraröl®	42,7 ab	7,5
6. Lambda-cialotrina + Naturo'il®	45,4 ab	7,2
7. Água	-	7,0
CV%	5,7	-

3 * Valores seguidos pela mesma letra na coluna, não diferem significativamente pelo teste de
4 Tukey a 5% de probabilidade de erro.

1

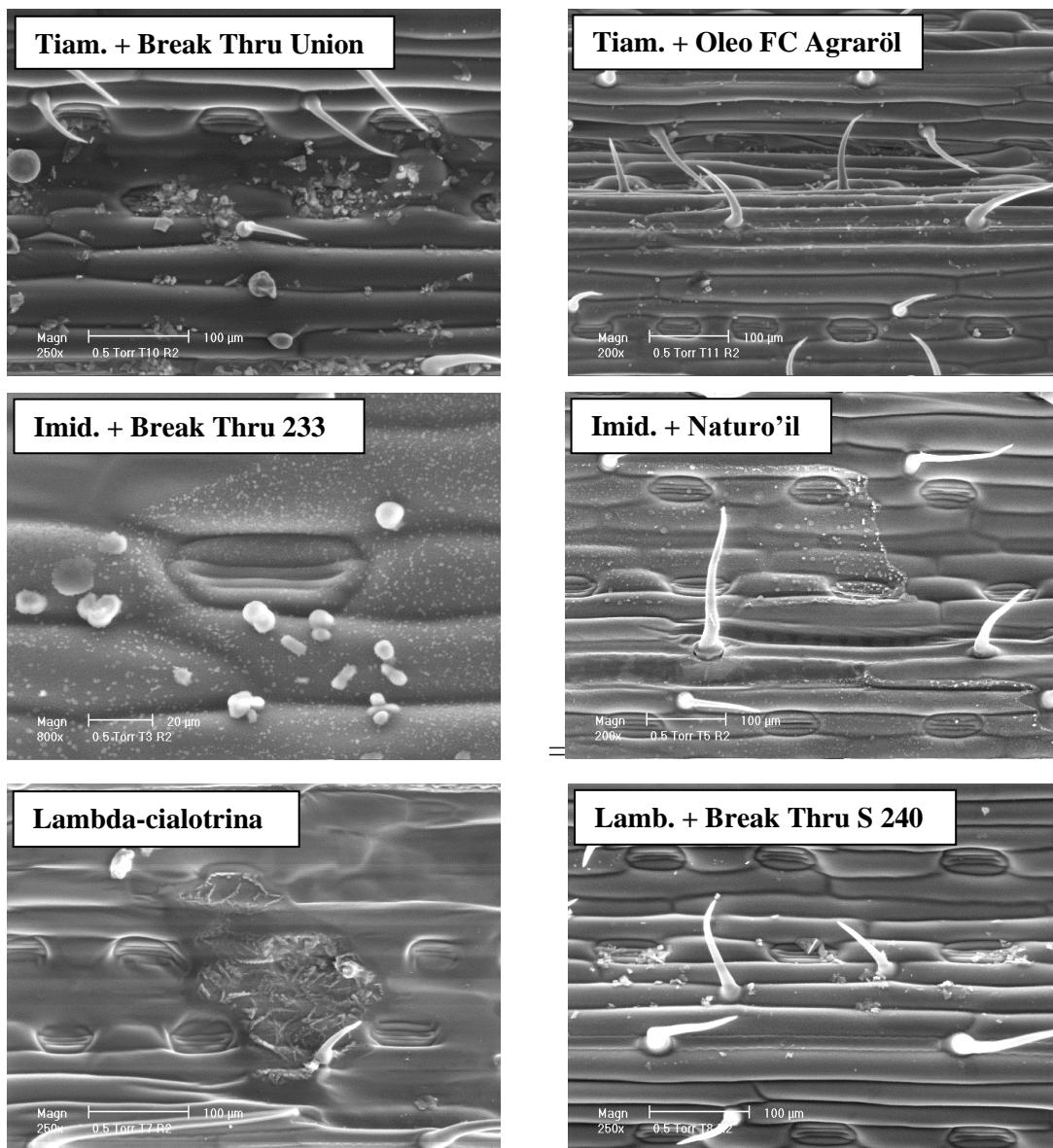


Figura 1. Imagens de microscópio eletrônico de varredura dos depósitos de inseticidas associados com adjuvantes após a chuva simulada (5 mm) em folhas de trigo. Universidade de Bonn, Bonn, Alemanha. 2014.

2

1

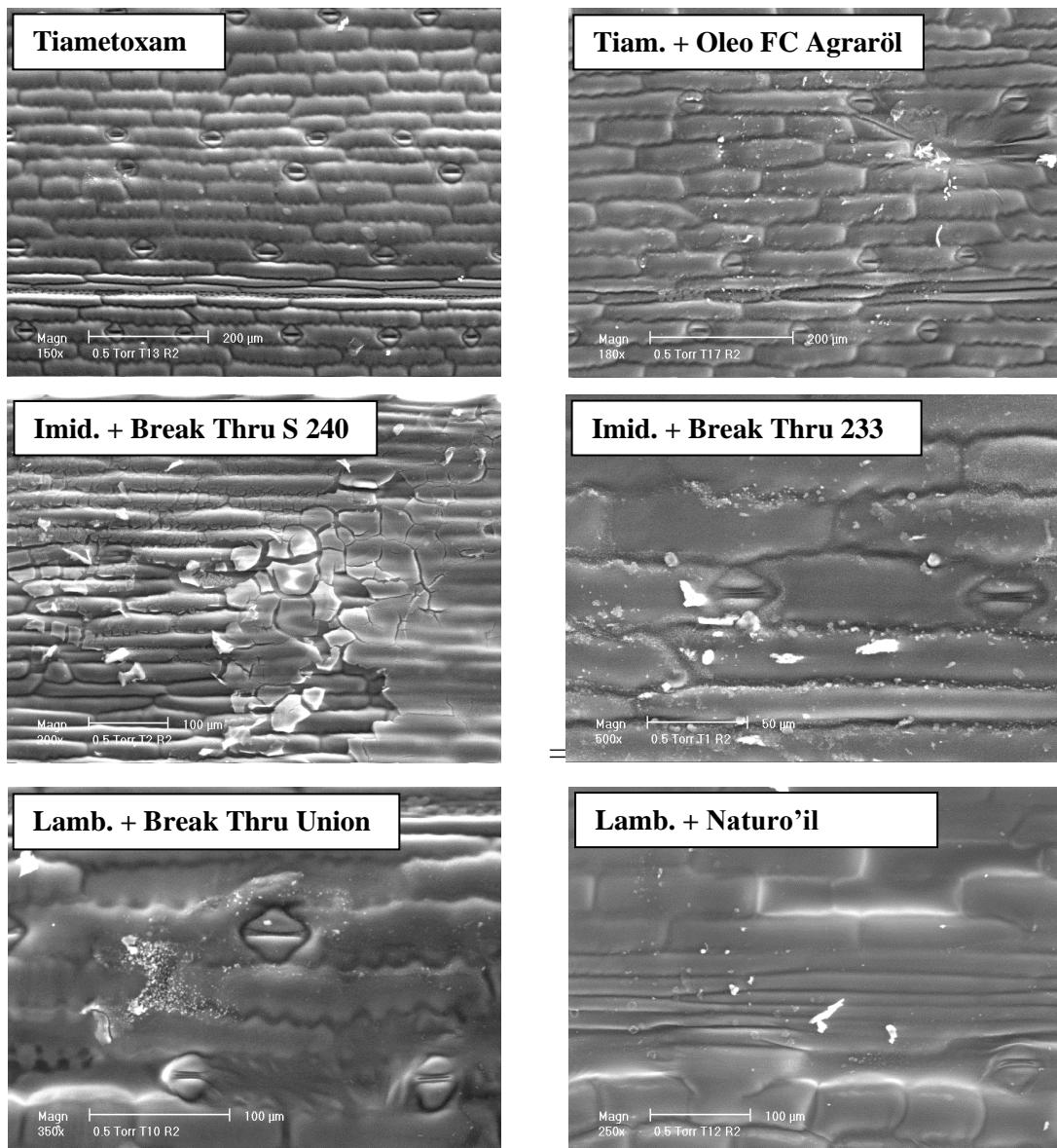


Figura 2. Imagens de microscópio eletrônico de varredura dos depósitos de inseticidas associados com adjuvantes após a chuva simulada (5 mm) em folhas de milho. Universidade de Bonn, Bonn, Alemanha. 2014.

4. ARTIGO 2:

Impact of tank-mix-adjuvants on deposit formation, cuticular penetration and rain-induced removal of chlorantraniliprole

**Adriano Arrué Melo¹, Jaime Usano-Alemany², Jerson Vanderlei Carús Guedes¹,
Mauricio Hunsche^{2*}**

¹ Federal University of Santa Maria, Laboratory of Integrated Pest Management (LabMIP) – Plant Protection Department. Roraima Avenue 1000, 97105-900, Santa Maria, Brazil.

² University of Bonn, Institute of Crop Science and Resource Conservation – Horticultural Sciences. Auf dem Huegel 6, D-53121 Bonn, Germany.

* Author to whom correspondence should be addressed: MHunsche@uni-bonn.de

Abstract

Off-target agrochemicals impose a general risk for the environment while environmental factors such as rainfall might cause significant pesticide removal from agricultural crops and contribute for higher rate and frequency of applications in intensive agricultural systems. In the present study, we analysed the impact of five tank-mix adjuvants with distinct properties on the retention, deposit characteristics at the microscale, and rain-induced removal of chlorantraniliprole from the hydrophobic leaf surfaces of wheat and maize. In addition, the cuticular penetration of the active ingredient (AI) was determined on astomatous cuticles from the adaxial side of apple leaves. The tank-mix adjuvants with stronger impact on the surface tension caused lower contact angle of sessile droplets, larger surface coverage, and higher spray retention on wheat and maize leaves. Heavy rain (5 mm h^{-1}) removed zero to 60% of the chlorantraniliprole from wheat leaves, and 20 to 60% from maize leaves, the losses being more pronounced in those treatments with higher initial AI deposition. Moreover, in wheat we

observed a pronounced effect of the rain amount (5 mm or 10 mm) on the AI removal. ESEM micrographs of fresh-samples indicate the rain-induced displacement and re-allocation of residues within the droplet footprint, while no residues were found in adjacent areas. Cuticular penetration of chlorantraniliprole, which is demonstrated here for the first time, ranged from 15 to 30%, but not statistical differences among the experimental groups could be defined. In summary, the evaluated tank-mix adjuvants positively influence the retention and deposit formation of chlorantraniliprole on hydrophobic leaves. In case of rain, the add-on value of adjuvants on retention might be partially lost, since highest wash-off was associated to highest deposition; nevertheless, the AI concentration on the leaves after rain will remain significantly higher, on in worst-case similar to, the control group. In specific cases, the cuticular penetration might be improved, while no information on stomatal infiltration and bio-efficacy is provided. Finally, we point to the need of further optimization of adjuvant-AI systems to increase both penetration and rainfastness, and in this way constrain AI losses and unnecessary environmental contamination.

Key words: cereals, environment, hydrophobic surfaces, insecticides, rainfastness, scanning electron microscopy,

Introduction

The impact of adjuvants either as build-in or tank-mix products has been intensively studied in the past. Adjuvants might modify the physicochemical properties of the treatment solutions, impacting properties like viscosity and surface tension (Hartley and Graham Bryce, 1980; Hazen, 2000; Stock and Briggs, 2000) with relevance for spray atomization (Downer et al., 1998) and influence on droplet retention (Baur and Pontzen, 2007), contact angle (Stock and Holloway, 1993; Wang and Liu, 2007) and deposit structure (Bukovac et al., 1995; Matysiak, 1995; Wang and Liu, 2007) on the target surfaces. Further, adjuvants support the efficacy of agrochemicals by improving its bio-availability on the target site, e.g. through improved or faster penetration (Zabkiewicz et al., 1988) or by increasing the withstand against adverse environmental conditions (Kudsk et al., 1991). While the cuticular penetration might be increased directly through improved deposit formation (Kraemer et al., 2009a) or structural and chemical changes on the leaf surface and plant cuticle (Baur et al., 1999; Bukovac and Petracek, 1993; Kirkwood, 1999), rainfastness is associated with the tenacity of the deposits on the surfaces, making them less prone to the physical removal by rain (Bruhn and Fry, 1982; Hunsche et al., 2011; Hunsche et al., 2007; Kudsk et al., 1991). As outcome of higher penetration and higher rainfastness, superior biological efficacy is expected.

The interaction between spray droplets and target surfaces still remains one of the biggest challenges for the improvement of agrochemical treatments. While a number of studies indicate fairly well the impact of adjuvants on boundary phenomena of herbicides and fungicides, only a few studies are available for insecticides. Nevertheless, there is a considerable interest in using adjuvants to enhance activity and possibly reduce dose rates for application (Knowles, 2001). In the past, the use of adjuvants was reported to have significant impact on retention of spray droplets (Young et al., 1996), the evaporation time and coverage area (Yu et al., 2009), rainfastness (Mulrooney and Elmore, 2000; Sundaram, 1994) and

biological efficacy (Ebert et al., 1999) of specific insecticidal compounds. Chlorantraniliprole, an anthranilic diamide insecticide which has been discovered a few years ago (Cordova et al., 2006), is characterized by an extremely fast feeding cessation effect (Hannig et al., 2009). For this compound, as well as for the majority of the currently commercialized insecticides, there is no information available at all neither on their cuticular penetration nor on the deposit formation and rainfastness. The objective of this work was to better understand the contribution of tank-mix adjuvants for the deposit formation and rain-induced removal of insecticides, evaluated on the example of chlorantraniliprole. As model surfaces we choose the hydrophobic leaves of wheat and maize, while penetration studies were done on astomatous apple leaf cuticles. Our guiding hypothesis was that the used adjuvants improve the uptake and tenacity of the chlorantraniliprole deposits, thereby reducing physical rain-induced removal of the active ingredient.

Materials and Methods

Treatment solutions

The insecticide chlorantraniliprole in its commercial formulation (Coragen[®], DuPont, Delaware, USA) was used at the rate of 100 ml ha⁻¹. Treatment solutions were prepared with five commercial adjuvants i.e., the trisiloxane-based super-spreader Break-Thru[®] S240, the penetrating agent Break-Thru[®] S233 and the spreader-sticker Break-Thru[®] Union (Evonik Goldschmidt GmbH, Essen, Germany), the paraffin oil Oleo FC[®] Agraröl (Feinchemie Schwebda GmbH, Cologne, Germany) and the non-ionic vegetable oil Natur'l Oil[®] (Stoller Chemical Co, Houston, USA). Based on results of preliminary tests evaluating changes of surface tension and contact angle, we adjusted the concentration of Break-Thru[®] products to 0.05% (v/v), Oleo FC[®] Agraröl and Natur'l Oil[®] to 0.5% (v/v). Chlorantraniliprole without any tank-mix adjuvant served as reference.

Surface tension and contact angle were determined with the droplet shape analysis system DSA 30E (Krüss GmbH, Hamburg, Germany). The surface tension was determined with the pendant drop method ($n = 10$ droplets per solution). The contact angle of sessile droplets (3 µl; $n = 10$) was measured on leaves of wheat and maize. For this purpose, leaves were fixed to glass slides with double-sided adhesive tape and droplets were applied in the central area of the leaf lamina avoiding the middle vein.

Coverage

Surface coverage, determined on water sensitive paper (Novartis AG, Basel, Switzerland), was done using the same application technique and settings as described below for the retention studies. For this purpose, four pieces (5 cm²) of the water sensitive paper were distributed at the bottom of the application device (50 cm height) and sprayed with one of the experimental solutions at time. Immediately after application the water sensitive surface was sealed with a broad transparent tape (Tesa[®] 4124, Tesa SE, Hamburg, Germany); thereafter, papers were digitalized with an office scanner device, and the percent area covered by the droplets was analysed with the software Gotas[®] (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, Brasília, Brazil).

Retention and rainfastness

Retention and rainfastness of chlorantraniliprole were studied on the hydrophobic leaf surfaces of wheat (*Triticum aestivum* cv. Oakley) and maize (*Zea mays* cv. Lorena). Wheat and maize seeds were sown in pots filled with a substrate prepared with peat and sand. In each pot we placed either five seeds for wheat or one seed for maize. The plants were cultivated in a semi-controlled greenhouse with temperature of $20 \pm 5^\circ\text{C}$ and relative humidity of $50 \pm$

15%. Fertigation with a standard commercial fertilizer was provided from the bottom of the pots.

Experiments were conducted approximately 20 days after sowing, when plants reached a height of 20 cm (wheat) or 25 cm (maize). Treatment solutions were sprayed using a laboratory spray device (B-PSA-1; Department of Agricultural Engineering, University of Bonn, Germany) equipped with flat spray nozzle (XR 110.03, Teejet Inc., Illinois, USA). The spray bar moved horizontally with velocity of 6 km h^{-1} , operated at 300 kPa pressure and calibrated for 200 l ha^{-1} .

After a drying time of two hours, 10 pots per treatment group were exposed to either 5 mm or 10 mm standardized heavy rain (5 mm h^{-1}), which was simulated with laboratory rain simulator (B-LRS-2 Department of Agriculture Engineering, University of Bonn, Germany), as described elsewhere (Hunsche et al., 2007). After rain, plants were returned to the greenhouse; after 24 h leaves were harvested, frozen (-20°C), and later freeze-dried and grounded for the quantitative analysis of chlorantraniliprole. Untreated plants as well as treated, but not rain-exposed plants, served as controls. Deposit patterns of chlorantraniliprole were analyzed on fresh-samples after 5 mm and 10 mm rain with an environmental scanning electron microscope (ESEM XL 30 FEI; Philips, Eindhoven, Holland), as done previously for other organic and inorganic compounds (Hunsche and Noga, 2009).

Cuticular penetration

Analyses of the cuticular penetration of chlorantraniliprole were done with a finite-dose-system, as describe elsewhere (Bukovac and Petracek, 1993; Kraemer et al., 2009a; Kraemer et al., 2009b). For this purpose, stomata-free cuticles of the adaxial side of apple leaves (cultivar Pinova) were isolated enzymatically and selected for integrity (Kraemer et al., 2009a; Kraemer et al., 2009b). For the experiment, cuticular membranes (CM) were mounted

on stainless steel boxes filled with 1.5×10^{-3} l of demineralized water as receiver solution. The abaxial surface of the CM was always in close contact to the receiver solution. On the adaxial side of the cuticles five 1 µl droplets of one treatment solution were carefully applied with a microsyringe. Experiments were carried out under laboratory conditions ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ and $\text{RH} > 90\%$) with 6-8 samples per treatment group. Penetration time was set to 20 h; after this time, the receiver solution was transferred to 2 ml volumetric flasks and filled up with deionized water. Samples were stored at -20°C for 7 - 10 days before analytic determinations.

Determination of chlorantraniliprole

Analysis of chlorantraniliprole was performed with a HPLC (Model Agilent 1260 Infinity LC) equipped with DAD detector at 254 nm (wavelength) and Vertex reversed-phase C₁₈ column (250 mm x 4.0 mm, 5 µm), protected with a guard column (4 mm x 2.0 mm, RP-18, 5 µm, Phenomenex, Germany). HPLC grade acetonitrile:water (60:40, v/v) was used as mobile phase at 0.4 ml min^{-1} and 10 µl of injection volume. Under these operating conditions the retention time of chlorantraniliprole was found to be 12.20 min. Identification of chlorantraniliprole was done by comparison of its UV, retention time and with authentic standard. A standard stock solution ($300 \mu\text{g ml}^{-1}$) was prepared in HPLC grade acetonitrile. The standard solutions required for the calibration curve (2.55, 2.04, 1.02, 0.51 and $0.10 \mu\text{g ml}^{-1}$) were prepared from stock solution by serial dilutions with HPLC grade acetonitrile. All the standard solutions were prepared following QuEChERS method for the determination of chlorantraniliprole residues (Singh et al., 2012; Wilkowska and Biziuk, 2011) whereas standard solutions for cuticular penetration experiments were prepared directly by serial dilutions and stored at -4°C before use. For quantitative analysis, calibration curves were obtained by injection of known concentrations ($y = 7.135.3x + 1.6675$; $R^2 = 0.9905$ for determination of chlorantraniliprole residues in plant tissue; $y = 25433x - 6742$; $R^2 = 0.9993$;

for cuticular penetration experiments). Characteristic chromatograms of the standard and real samples with or without chlorantraniliprole are shown in Figure 1.

Statistical analyses

Data were analysed with Assistat® software (Version 7.6 beta) and graphs were created with Sigma Plot (Systat Software Co., Erkrath, Germany) and Excel 2010® (Microsoft, Redmond, WA, USA).

Results

Surface tension and contact angle

Surface tension (ST) of the treatment solutions was strongly influenced by the tank-mix adjuvants (Tab. 1). While the ST of chlorantraniliprole (71.8 mN m^{-1}) was similar to the ST of pure water (72.5 mN m^{-1}), the non-ionic vegetable oil Natur'1 Oil® decreased the values in almost 50 % (36.3 mN m^{-1}). The lowest ST was reached with the organosilicones Break-Thru® S233 (24 mN m^{-1}) and Break-Thru® S240 (22.2 mN m^{-1}). Break-Thru® Union led to ST values around 32 mN m^{-1} , while the paraffinic Oleo FC® Agraröl (68.2 mN m^{-1}) had only a minor impact on the surface tension.

Contact angle (CA) of pure water droplets demonstrate the hydrophobicity of both wheat (CA = 120°) and maize (CA = 112°) leaves (Tab. 1). In general, the adjuvants influenced the CA in a similar way as observed for the surface tension. Lowest CA were measured when chlorantraniliprole was tank-mix formulated with the organosilicones Break-Thru® S240 or Break-Thru® S233, while Oleo FC® Agraröl had almost no effect on the contact angle.

Coverage and AI retention

Chlorantraniliprole without any tank-mix adjuvant induced a surface coverage of 40 %, which was increased in about 12% by the organosilicones Break-Thru® S240 or Break-Thru® S233 (Tab. 2). The other three tank-mix adjuvants increased the coverage in 2 – 4% when compared to chlorantraniliprole, but no significant difference among these treatments was confirmed.

Chlorantraniliprole without any tank-mix adjuvant had the lowest AI retention on the leaves of wheat and maize (Tab. 2). In both species, highest retention was reached by using either Break-Thru® S240 or Break-Thru® S233, but also the other adjuvants caused a remarkable higher retention when compared to the control group. In general, the AI retention followed the inverse pattern observed for the surface tension: as lower the ST, as higher the retention. It is interesting to note that the adjuvant-mediated increase of AI retention in wheat was many times higher than in maize, taking the respective chlorantraniliprole treatments without tank-mix adjuvant as reference. This might be related to the differences in surface properties (e.g., micromorphology, wax amount and composition), to morphological aspects (e.g., leaf size, leaf inclination), or both.

Rain-induced wash-off

Heavy rain (5 or 10 mm, 5 mm h⁻¹) removed considerable amounts of the chlorantraniliprole deposit from the leaves. In wheat (Fig. 2, top), losses after 5 mm rain ranged from 7% (no tank-mix adjuvant) to 50% (Oleo FC® Agraröl). In this species, 10 mm rain accentuated the losses in almost all treatments, causing a removal of 40% to 60%, depending on the tank-mix adjuvant. It is interesting to note that the lowest losses were observed when no tank-mix adjuvant was used. In general, the big standard deviations restricted the more accurate statistical differentiation of the treatments.

In maize (Fig. 2, bottom), 5 mm rain removed on average more AI than the same precipitation in wheat. In this species, lowest removal of chlorantraniliprole (25%) was again observed when no tank-mix, or the Break-Thru® Union, was used. Rain removed a maximum of 60% of the initial deposit when the organosilicone Break-Thru® S240 was used. With exception of trends registered for Break-Thru® S240 and Break-Thru® Union, no clear impact of additional rain (5 mm versus 10 mm) was observed. In general terms, larger losses due to rain were associated to the higher AI retention provided by the tank-mix adjuvants. Nevertheless, besides the large percent losses, AI concentration after rain as affected by adjuvants was higher, or in worst case similar, to the treatment of chlorantraniliprole without any tank-mix product.

Scanning electron micrographs enabled a qualitative analysis of deposit properties and the interaction with the plant surfaces. In general, leaves which were not exposed to rain had practically no visible residues, or residues were well-distributed in the droplet area, irrespective of adjuvants (*pictures not shown*). In contrast, rain (5 or 10 mm) caused a reorganization of the residues inside the original deposition area (Figs. 3 and 4). Besides the displacement of residues from their original allocation site, rarely we observed residues in adjacent regions to the original deposition area (Figs. 3 and 4). In a few cases, residues were observed along central veins on their way to run-off through leaf tip or leaf basis. Moreover, we could not define any universal residue pattern after rain which could be precisely attributed to rain intensity, surface properties, or even to the adjuvants (Figs. 3 and 4). Inside the droplet footprint, residues were commonly accumulated in small depressions, or at the border of the original spray droplet. Furthermore, we observed the formation of small spherical or ring-like structures, as well as big plates covering the epidermis (Figs. 3 and 4).

Cuticular penetration

Cuticular penetration of chlorantraniliprole ranged from 15% to 30% of the total applied active ingredient (Fig. 5). As indicated in the Box-Plots, there was a big variation in the dataset within the treatment groups, irrespective of the adjuvant. The lowest variation was observed when Natur'l Oil[®] was used as tank-mix adjuvant (Fig. 5). This product also induced higher cuticular penetration (about 30%), although it was not significantly different from the remaining treatment groups (even not to chlorantraniliprole without tank-mix adjuvants, 15%).

Discussion

The use of tank-mix adjuvants is a common practice in modern, intensive and yield-oriented production systems. In a number of cases, labels of commercial adjuvant suggest a number of possible positive effects (e.g., on retention, penetration, rainfastness and bio-efficacy) although no reliable, independent and public-open datasets on that exist. Moreover, in many cases relevant aspects such as physicochemical properties of the AI, surface characteristics, rain-free period, as well as rain amount and intensity are disregarded. Finally, enterprises and even many researchers simply neglect the clear difference between rainfastness and rain-induced wash-off.

Our results demonstrate the positive impact of five tank-mix adjuvants on the retention of chlorantraniliprole on the hydrophobic leaves of wheat and maize (Tab. 2). In wheat the AI concentration on the leaves was raised up to six times, and in maize up to 3 times, as compared to chlorantraniliprole without tank-mix adjuvants. Previous studies report that the ability of tank-mix adjuvants in increasing retention of insecticides varies with the formulation type of the AI, while changes in performance of formulations were not related to the static surface tension or viscosity (Young et al., 1996). In our case, we do observed a

relation between low surface tension of the liquids (Tab. 1) and high retention, although there is no linear and generally valid correlation. For example, the paraffinic oil (Oleo FC® Agraröl) and the vegetable oil (Natur'l Oil®) had very distinct surface tension, caused a similar surface coverage and AI retention on wheat, but different AI retention on maize. In former studies with bifenthrin, petroleum and vegetable oils enhanced the AI retention on leaf surfaces, a result that was attributed to the spread and degree of binding of the insecticide to the surface (Mulrooney and Elmore, 2000). Our results further suggest that it is risky to use single species (e.g., wheat or maize) as representative for a number of other plant species having leaf surfaces with similar affinity to water (e.g., hydrophobic surfaces) since other factors such as surface chemistry as well as leaf morphology might play a significant role.

The retention of spray droplets is an essential step for a successful pesticide treatment. With a higher retention due to tank-mix adjuvants, as observed here (Tab. 2), more AI can penetrate the tissue and contribute for the bio-efficacy. Here, we observed no significant impact of the adjuvants on the cuticular penetration, although specific products such as Natur'l Oil® and Break-Thru® S233 induced at least numerically higher cuticular penetration (Fig. 5). However, in a real situation in which the use of adjuvants causes higher initial AI concentration on the leaves (Tab. 2), more AI is able to penetrate into the tissue even if there is no difference in the percentage of penetration.

In our experiments we used enzymatically isolated apple leaf cuticles to evaluate the cuticular penetration. The use of the finite-dose system for such purpose is widely established (Bukovac and Petracek, 1993; Kraemer et al., 2009a; Kraemer et al., 2009b) and requires astomatous and defect-free cuticles. Nevertheless, variability within the treatment groups are common, as explained amongst others by the natural variability of plant cuticles in both lateral and vertical directions (Jeffree, 2006; Niederl et al., 1998; Remus-Emsermann et al.,

2011). In wheat and maize, the presence of stomata on both leaf sides prevent the use of these species for evaluation of the cuticular penetration.

Besides the cuticular penetration, active ingredients might also reach the interior of plant tissues through stomatal infiltration (Basi et al., 2014; Burkhardt, 2010; Burkhardt et al., 2012; Burkhardt and Hunsche, 2013). Although not studied here, one could expect pronounced stomatal penetration caused by the organosilicones Break-Thru® S240 and Break-Thru® S233. It is well known that organosilicones induce stomatal infiltration (Stevens, 1993), being the critical value of the surface tension to allow stomatal infiltration on clean surfaces below 30 mN m^{-1} (Schoenherr and Bukovac, 1972). Organosilicone adjuvants are able to flood the stomatal cavity (Knoche, 1994), carrying with them molecules of active ingredients (Zabkiewicz et al., 1993), and potentially contribute for lower AI removal from the surface by rain (Zabkiewicz 2013).

In the context of this work it is relevant to differentiate between rainfastness and rain-induced removal of active ingredients. In a scientific view, rainfastness is defined as the amount of active ingredient which is exposed to, but not removed by, defined rain events (Hunsche, 2006). This means, that the AI which had already penetrated the tissue before rain does not account to the rain-fast portion. Similarly, biological efficacy of agrochemicals cannot be used as indicator of rainfastness since usually there is no linear correlation between the involved factors. Since it is difficult to evaluate rainfastness on natural surfaces, particularly when working with systemic AIs or super-spreader adjuvants, we decided to evaluate the rain-induced removal. Irrespective of situation (plant species and rain amount), lowest percent losses were observed when no tank-mix adjuvant was used (Fig. 2). In fact, the highest removal was observed, by trend, in those treatments which had higher initial deposition. Similar results were shown before, when the same adjuvant properties that

enhanced the retention of bifenthrin on cotton leaves also decreased its rainfastness (Mulrooney and Elmore, 2000).

For some parameters in this study, the numerical difference between treatments was not expressed as statistical significance because of the big variation inside the treatment groups. Nevertheless, even if adjuvants induced higher percent losses, the AI concentration on the leaves after rain in these treatments was higher, or in worse case similar, to the reference treatment without adjuvants. In older studies it was already indicated that adjuvants were ineffective in preventing rainwashing of azinphosmethyl and phostmet deposits (Nord and Pepper, 1991). SEM micrographs indicated no universal pattern of deposit after rain, neither as related to the tank-mix adjuvants, nor as related to the plant surface. In many cases we observed the formation of spherical or ring-like structures (Figs. 3 and 4), similar to structures observed for copper formulations (Hunsche et al., 2011).

We should further highlight that the stronger AI wash-off from wheat leaves due to 10 mm rain, in contrast to 5 mm, was unexpected here. Besides the documented impact of rain amount on the removal of AIs from leaves (Hunsche et al., 2007), 5 mm of rain are sufficient to remove major portions of the deposits which are exposed to falling droplets. The most reasonable explanation for the impact of rain amount on wheat might be the position of the leaves during pesticide application and rain event. While maize leaves were in a more-or-less horizontal or slightly inclined angle to the falling droplets, wheat leaves assumed a rather vertical, less exposed position. This might have influenced both the deposition of spray droplets during application and the removal of residues during rain.

In perspective, higher rainfastness or lower rain-induced wash-off could enable a better insect control under adverse conditions or high insect population pressure, or even provide longer-lasting protection of plants, also against future generations of insects. This is also based on the premise that adjuvants do increase residues in plant tissues but have no

significant impact on dissipation rate of metabolism of insecticides (Putnam et al., 2002). However, recent studies indicate that adjuvants did not enhance the residual activity of insecticides (Dow et al., 2014; Fountain et al., 2012; Leskey et al., 2014). Thus, it still remains open if the better droplet retention and surface coverage caused by the tank-mix-adjuvants, as well as the higher AI residues after rain, offer significant advantages in terms of short- and long-term bio-efficacy.

Conclusions

Tank-mix adjuvants play an essential role for the optimization of droplet retention on hydrophobic surfaces, and might increase the cuticular penetration of chlorantraniliprole. The high rain-induced losses, in some cases reaching 60 % of the initial concentration, were associated to the higher AI retention enabled by the adjuvants. Nevertheless, the AI concentration after rain in those treatments was higher, or in worst case similar, to the treatment of chlorantraniliprole without any tank-mix product. In other words, future developments on adjuvants for chlorantraniliprole should target the higher cuticular penetration and the physical rainfastness, thereby maintaining the beneficial effects of the low surface tension to improve retention during spray application. This seems to be the most promising way to ensure extended crop protection under unfavorable rainy conditions, and to reduce environmental losses during application and the crop cycle.

Acknowledgements

The authors acknowledge Libeth Schwager and Knut Wichterich their technical support in conducting the experiments. We thank the companies Evonik Industries AG (Essen, Germany) and Stoller do Brasil Ltda. (Campinas, Brazil) for the courtesy in providing samples of the adjuvants. This project was developed in the scope of the cooperation agreement between the University of Bonn and the Federal University of Santa Maria, and we

acknowledge direction and the administrative staff of both universities for making this cooperation possible. The scholarship provided to the first author by the CAPES/CNPq through the Brazilian program ‘Science without Boarders, CsF’ is highly acknowledged.

References

- Basi S, Burkhardt J, Noga G and Hunsche M, Hygroscopic salts support the stomatal penetration of glyphosate and influence its biological efficacy. *Weed Biology and Management* **14**(3): 186-197 (2014).
- Baur P and Pontzen R. Basic features of plant surface wettability and deposit formation and the impact of adjuvants, in *Proceedings of the 8th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals*, ed. by Gaskin RE. International Society for Agrochemical Adjuvants: Columbus, OH, USA, ISBN 978-970-473-12388-12388 (2007).
- Baur P, Schönherr J and Grayson BT, Polydisperse ethoxylated fatty alcohol surfactants as accelerators of cuticular penetration. 2: Separation of effects on driving force and mobility and reversibility of surfactant action. *Pestic Sci* **55**:831-842 (1999).
- Bruhn JA and Fry WE, A mathematical model of the spatial and temporal dynamics of chlorothalonil residues on potato foliage. *Phytopathology* **72**(10): 1306-1312 (1982).
- Bukovac MJ and Petracek PD, Characterizing pesticide and surfactant penetration with isolated plant cuticles. *Pestic Sci* **37**:179-194 (1993).
- Bukovac MJ, Leon JM, Cooper JA, Whitmoyer RE, Reichard DL and Brazee RD. Spray droplet: plant surface interaction and deposit formation as related to surfactants and spray volume, in *Proceedings of the 4th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals (FRI Bulletin No 193)* ed. by Gaskin RE. New Zealand Forest

- Research Institute, International Society for Agrochemical Adjuvants, Melbourne, AU, pp. 177-185 (1995).
- Burkhardt J and Hunsche M, 'Breath figures' on leaf surfaces – formation and effects of microscopic leaf wetness. *Frontiers in Plant Science* **4** (2013).
- Burkhardt J, Basi S, Pariyar S and Hunsche M, Stomatal penetration by aqueous solutions – an update involving leaf surface particles. *New Phytol* **196**(3): 774-787 (2012).
- Burkhardt J, Hygroscopic particles on leaves: nutrients or desicants? *Ecol Monogr* **80**(3): 369-399 (2010).
- Cordova D, Benner EA, Sacher MD, Rauh JJ, Sopa JS, Lahm GP, Selby TP, Stevenson TM, Flexner L, Gutteridge S, Rhoades DF, Wu L, Smith RM and Tao Y, Anthranilic diamides: A new class of insecticides with a novel mode of action, ryanodine receptor activation. *Pestic Biochem Phys* **84**(3): 196-214 (2006).
- Dow GJ, Bergmann DC and Berry JA, An integrated model of stomatal development and leaf physiology. *New Phytol* **201**(4): 1218-1226 (2014).
- Downer RA, Hall FR, Thompson RS and Chapple AC, Temperature effects on atomization by flat fan nozzles: implications for drift management and evidence for surfactant concentration gradients. *Atomization Spray* **8**(3): 241-254 (1998).
- Ebert TA, Taylor RAJ, Downer RA and Hall FR, Deposit structure and efficacy of pesticide application. 1: Interactions between deposit size, toxicant concentration and deposit number. *Pestic Sci* **55**:783-792 (1999).
- Fountain MT, Harris AL, Xu X and Cross JV, Timing and efficacy of insecticides for control of mussel scale, *Lepidosaphes ulmi*, on apple using predictive models. *Crop Prot* **31**(1): 58-66 (2012).

- Hannig GT, Ziegler M and Marçon PG, Feeding cessation effects of chlorantraniliprole, a new anthranilic diamide insecticide, in comparison with several insecticides in distinct chemical classes and mode-of-action groups. *Pest Manag Sci* **65**(9): 969-974 (2009).
- Hartley GS and Graham Bryce IJ. Physical principles of pesticide behaviour 2. Academic Press: London, UK (1980).
- Hazen JL, Adjuvants - terminology, classification, and chemistry. *Weed Technol* **14**:773-784 (2000).
- Hunsche M and Noga G, Spatially resolved quantification of agrochemicals on plant surfaces dispersive X-ray microanalysis using energy. *Pest Manag Sci* **65**(12): 1352-1359 (2009).
- Hunsche M, Alexeenko A, Damerow L and Noga G, Rain-induced removal of copper from apple leaves: Influence of rain properties and tank-mix adjuvants on deposit characteristics at the micro scale. *Crop Prot* **30**(4): 495-501 (2011).
- Hunsche M, Damerow L, Schmitz-Eiberger M and Noga G, Mancozeb wash-off from apple seedlings by simulated rainfall as affected by drying time of fungicide deposit and rain characteristics. *Crop Prot* **26**(5): 768-774 (2007).
- Hunsche M. Rainfastness of selected agrochemicals as affected by leaf surface characteristics and environmental factors. University of Bonn, Cuvillier Verlag Göttingen (2006).
- Jeffree CE. The fine structure of the plant cuticle, in *Biology of the Plant Cuticle*, ed. by Riedel M and Muller C. Blackwell Publishing Ltd: Oxford UK, pp. 11-125 (2006).
- Kirkwood RC, Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides. *Pestic Sci* **55**(1): 69-77 (1999).
- Knoche M, Organosilicone surfactant performance in agricultural spray application: a review. *Weed Res* **34**(3): 221-239 (1994).
- Knowles A, Adjuvants for agrochemicals. *Pesticide Outlook* **12**(5): 183-184 (2001).

Kraemer T, Hunsche M and Noga G, Cuticular calcium penetration is directly related to the area covered by calcium within droplet spread area. *Sci Hortic - Amsterdam* **120**(2): 201-206 (2009).

Kraemer T, Hunsche M and Noga G, Selected calcium salt formulations: interactions between spray deposit characteristics and Ca penetration with consequences for rain-Induced wash-off. *J Plant Nutr* **32**(10): 1718-1730 (2009).

Kudsk P, Mathiassen SK and Kirknel E, Influence of formulations and adjuvants on the rainfastness of maneb and mancozeb on pea and potato. *Pestic Sci* **33**:57-71 (1991).

Leskey TC, Short BD and Lee D-H, Efficacy of insecticide residues on adult *Halyomorpha halys* (Stål) (Hemiptera: Pentatomidae) mortality and injury in apple and peach orchards. *Pest Manag Sci* **70**(7): 1097-1104 (2014).

Matysiak R. Role of adjuvants in product retention and form of deposit on targets, in *Proceedings of the 4th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals (FRI Bulletin No 193)*, ed. by Gaskin RE. New Zealand Forest Research Institute, International Society for Agrochemical Adjuvants, Melbourne, AU, pp. 112-119 (1995).

Mulrooney JE and Elmore CD, Rainfastening of bifenthrin to cotton leaves with selected adjuvants. *J Environ Qual* **29**(6): 1863-1866 (2000).

Niederl S, Kirsch T, Riederer M and Schreiber L, Co-permeability of ³H-labeled water and ¹⁴C-labeled organic acids across isolated plant cuticles: Investigating cuticular paths of diffusion and predicting cuticular transpiration. *Plant Physiol* **116**(1): 117-123 (1998).

Nord JC and Pepper WD, Rainfastness of insecticide deposits on loblolly-pine foliage and the efficacy of adjuvants in preventing washoff. *J Entomol Sci* **26**(2): 287-298 (1991).

- Putnam RA, Nelson JO and Clark JM, The persistence and degradation of chlorothalonil and chlorpyrifos in a cranberry bog. *J Agr Food Chem* **51**(1): 170-176 (2002).
- Remus-Emsermann MN, de Oliveira S, Schreiber L and Leveau JH, Quantification of lateral heterogeneity in carbohydrate permeability of isolated plant leaf cuticles. *Frontiers in Microbiology* **2**(2011).
- Schoenherr J and Bukovac MJ, Penetration of stomata by liquids: dependence on surface tension, wettability, and stomatal morphology. *Plant Physiol* **49**:813-819 (1972).
- Singh B, Kar A, Mandal K, Kumar R and Sahoo SK, Development and validation of QuEChERS method for estimation of chlorantraniliprole residue in vegetables. *J Food Sci* **77**(12): T208-T215 (2012).
- Stevens PJG, Organosilicone surfactants as adjuvants for agrochemicals. *Pestic Sci* **38**(2-3): 103-122 (1993).
- Stock D and Briggs G, Physiochemical properties of adjuvants: values and applications. *Weed Technol* **14**(4): 798-806 (2000).
- Stock D and Holloway PJ, Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. *Pestic Sci* **38**:165-177 (1993).
- Sundaram KMS, Rain-washing of Mimic®, RH-5992, from balsam fir foliage following application of two formulations. *J Environ Sci Heal B* **29**(3): 541-579 (1994).
- Wang CJ and Liu ZQ, Foliar uptake of pesticides - present status and future challenge. *Pestic Biochem Phys* **87**:1-8 (2007).
- Wilkowska A and Biziuk M, Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology. *Food Chem* **125**(3): 803-812 (2011).
- Young RDF, Thacker JRM and Curtis DJ, The effects of three adjuvants on the retention of insecticide formulations by cabbage leaves. *J Environ Sci Heal B* **31**(2): 165-1778 (1996).

Yu Y, Zhu H, Frantz JM, Reding ME, Chan KC and Ozkan HE, Evaporation and coverage area of pesticide droplets on hairy and waxy leaves. *Biosystems Engineering* **104**(3): 324-334 (2009).

Zabkiewicz JA. Organosilicone surfactants... progress in their use and our understanding over 20 years, in *10th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals*, ed. by Castelani P, Stock D and Moran DP. International Society for Agrochemical Adjuvants, Foz do Iguassu, Brazil, pp. 75-84 (2013).

Zabkiewicz JA, Coupland D and Ede F. Effects of surfactants on droplet spreading and drying rates in relation to foliar uptake, in *Pesticide Formulations Innovations and Developments*, ed. by Cross B and Scher HB. ACS Symposium Series 371, pp. 77-89 (1988).

Zabkiewicz JA, Stevens PJG, Forster WA and Steele K, Foliar uptake of organosilicone surfactant oligomers into bean leaf in the presence and absence of glyphosate. *Pestic Sci* **38**:135-143 (1993).

Table 1. Surface tension of the treatment solutions, and contact angle of sessile droplets, determined at the adaxial side of wheat and maize leaves.

Treatments*	Surface tension [mN m ⁻¹]	Contact angle (°)	
		Wheat	Maize
Chlorantraniliprole**	71.8 ± 0.61 a	117.3 ± 6.79 a	109.0 ± 4.95 a
Chlorantraniliprole + Break-Thru® S240	22.2 ± 0.51 f	45.1 ± 6.12 d	45.1 ± 8.39 d
Chlorantraniliprole + Break-Thru® S233	24.0 ± 0.26 e	74.1 ± 5.20 c	59.9 ± 7.10 c
Chlorantraniliprole + Break-Thru® Union	31.6 ± 1.33 d	106.3 ± 3.70 b	92.5 ± 6.57 b
Chlorantraniliprole + Oleo FC® Agraröl	68.2 ± 1.18 b	122.1 ± 3.69 a	109.4 ± 3.89 a
Chlorantraniliprole + Natur'l Oil®	36.3 ± 1.42 c	104.8 ± 4.46 b	94.4 ± 2.41 b
Water (<i>dest</i>)	72.5 ± 0.59 a	119.9 ± 5.36 a	111.8 ± 5.54 a
CV%	2.0	7.7	8.1

* The commercial product Coragen® was used as source of chlorantraniliprole. Break-Thru® adjuvants are organosilicone-based surfactants; Oleo FC® Agraröl is a paraffin oil; Natur'l Oil® is a non-ionic vegetable oil. ** Means ± SE (n = 10) the column followed by the same letter are not significantly different according to Tukey (*p* ≤ 0.05).

Table 2. Impact of tank-mix adjuvants on the surface coverage determined on water sensitive paper, and the retention of chlorantraniliprole on wheat and maize leaves.

Treatments*	Coverage (%)	AI retention [mg Kg ⁻¹]	
		Wheat	Maize
Chlorantraniliprole**	39.7 ± 4.0 b	10.2 ± 2.1 c	31.2 ± 15.7 c
Chlorantraniliprole + Break-Thru® S240	51.4 ± 4.3 a	51.8 ± 12.1 a	72.5 ± 20.2 ab
Chlorantraniliprole + Break-Thru® S233	52.5 ± 2.9 a	61.5 ± 8.4 a	95.1 ± 17.0 a
Chlorantraniliprole + Break-Thru® Union	42.4 ± 3.8 b	24.5 ± 13.6 bc	43.7 ± 10.9 bc
Chlorantraniliprole + Oleo FC® Agraröl	44.4 ± 3.8 ab	27.1 ± 18.5 bc	36.6 ± 11.8 c
Chlorantraniliprole + Natur'l Oil®	42.4 ± 3.9 b	29.8 ± 9.7 b	68.9 ± 9.1 ab
CV%	8.4	19.6	13.5

* Means ± SE (n = 4) followed by the same letter in each column are not significantly different according to Tukey ($p \leq 0.05$). ** The commercial product Coragen® was used as source of chlorantraniliprole. Break-Thru® adjuvants are organosilicone-based surfactants; Oleo FC® Agraröl is a paraffin oil; Natur'l Oil® is a non-ionic vegetable oil.

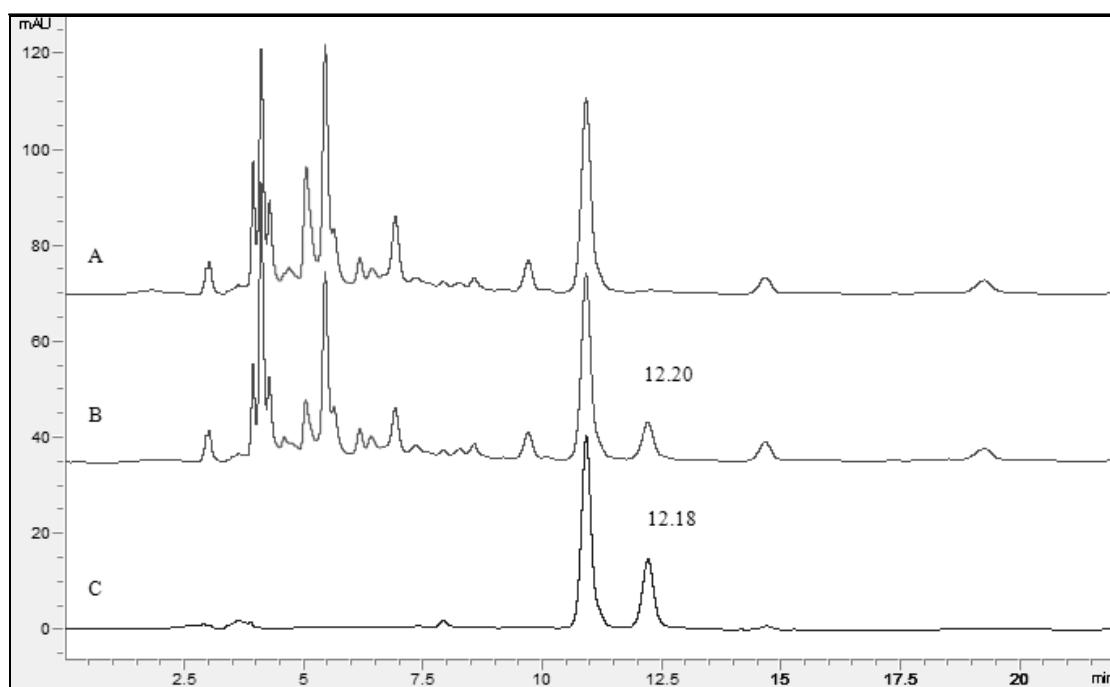


Fig. 1. Representative HPLC chromatograms of A) untreated, control sample of maize, B) a sample of treated maize leaves, and C) standard of chlorantraniliprole, following QuEChERS method. Peak of chlorantraniliprole is found at 12.18 min. in the standard (C) and 12.20 min in the sample (B).

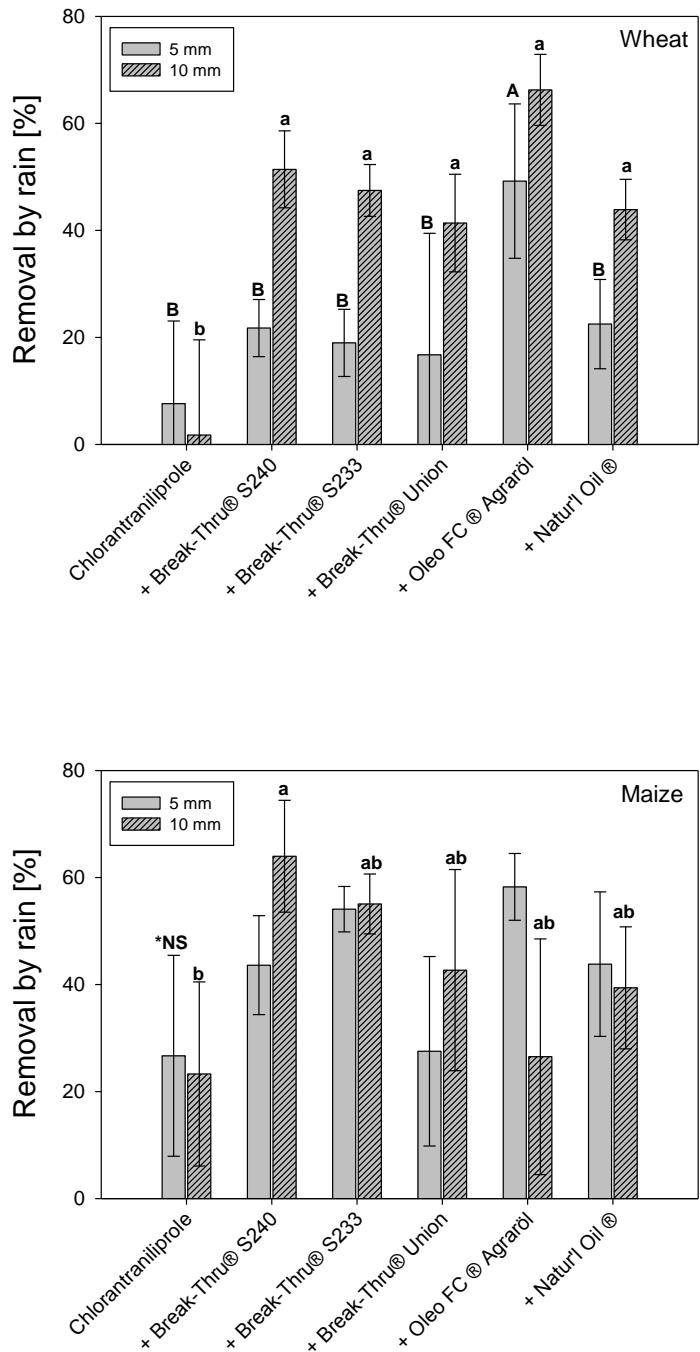


Fig. 2. Impact of precipitation amount on the rain-induced removal (%) of chlorantraniliprole, as influenced by tank-mix adjuvants, from wheat (top) and maize (bottom) leaves. Means \pm SE ($n = 4$); different letters (upper case, 5 mm rain; lower case, 10 mm rain) indicate significant differences among the treatment groups (Tukey, $p \leq 0.05$); *ns / *NS, non-significant after ANOVA ($p \leq 0.05$).

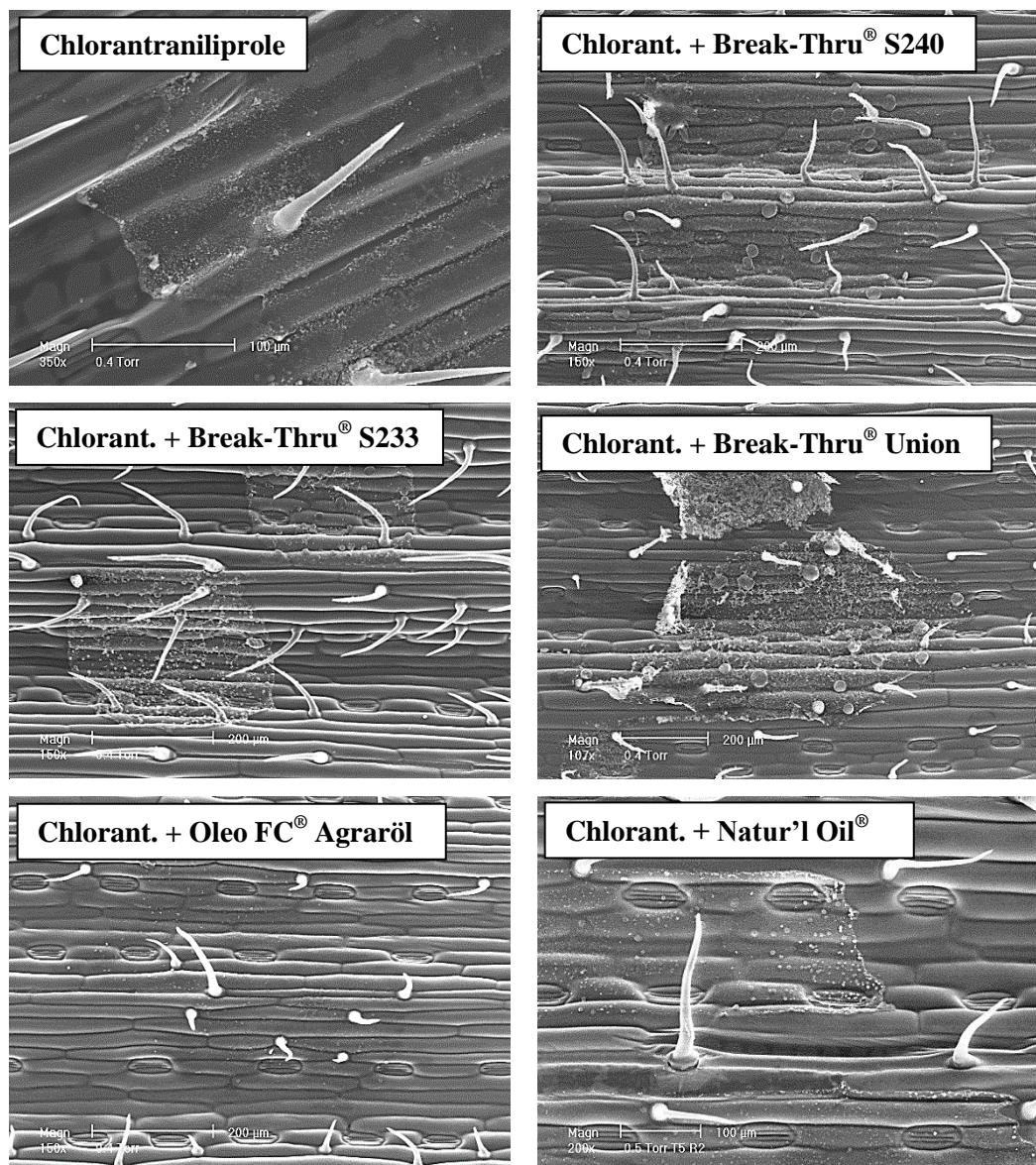
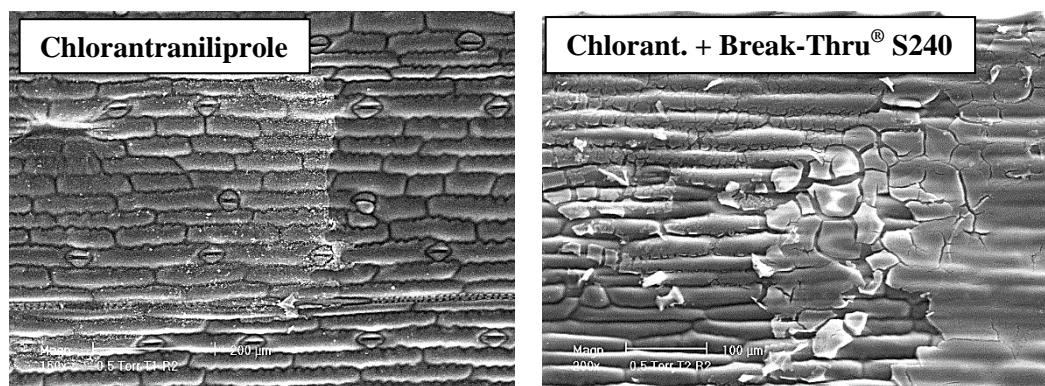


Fig. 3. Representative micrographs showing the residue deposit of chlorantraniliprole (*Chlorant.*) after rain (5 or 10 mm) on wheat leaves, as influenced by tank-mix adjuvants. Magnification and scale bar are indicated in each single picture.



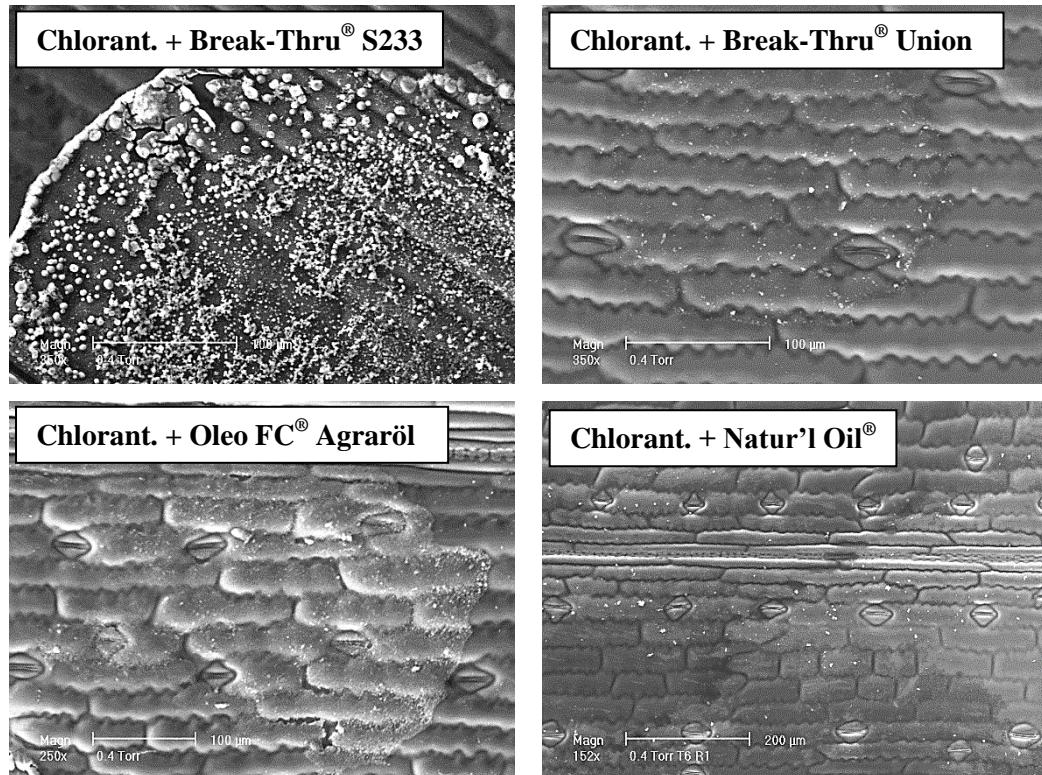


Fig. 4. Representative micrographs showing the residue deposit of chlorantraniliprole (*Chlorant.*) after rain (5 or 10 mm) on maize leaves, as influenced by tank-mix adjuvants. Magnification and scale bar are indicated in each single picture.

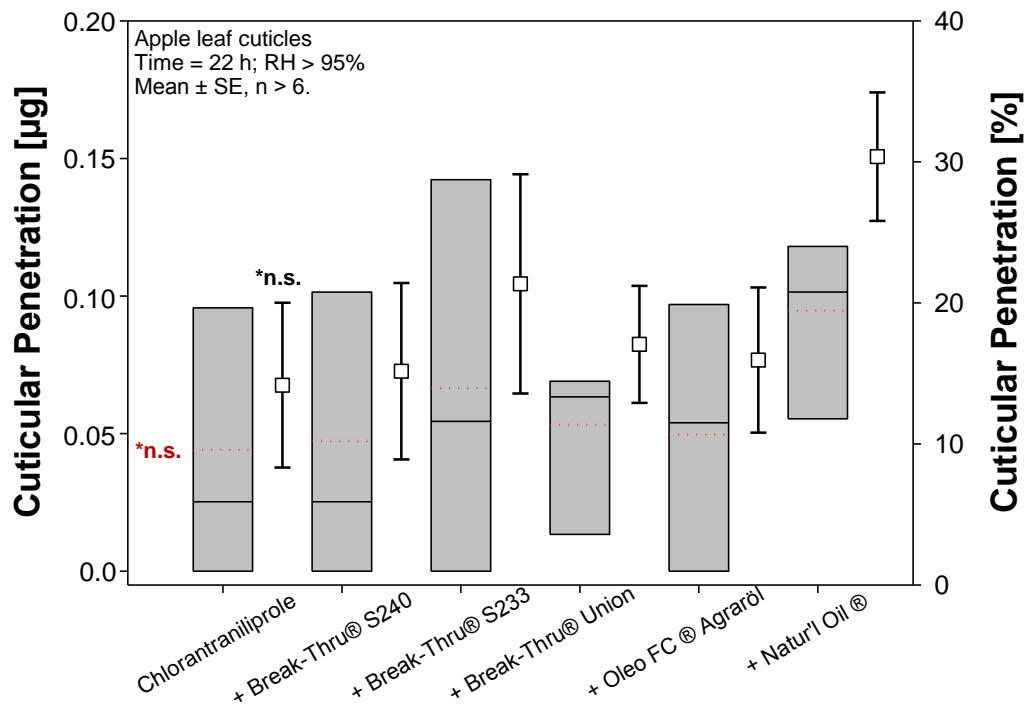


Fig. 5. Cuticular penetration of chlorantraniliprole through astomatous apple leaf cuticles as influenced by tank-mix adjuvants. Box-Plots demonstrate the variation within the data set of cuticular penetration (μg), with indication of median (continuous line) and average (dotted line). Means \pm SE ($n \geq 6$) of the percent penetration are shown as vertical bars for each treatment group. *ns indicates no significant differences according to the analysis of variance (ANOVA, $p \leq 0.05$).

5. DISCUSSÃO

A agricultura brasileira passa por uma transformação, o desafio atual é produzir cada vez mais alimentos com menor impacto ambiental e sem aumento significativo da área plantada. No atual modelo de produção é impensável produzir a quantidade de alimentos necessária sem fazer uso de agrotóxicos. Entretanto, algumas medidas podem fazer com que o seu uso mais racional e eficiente, impedindo reaplicações e reduzindo a contaminação do meio ambiente.

A adição de adjuvantes é um recurso que pode ajudar na qualidade das pulverizações em campo. Estes produtos, quando utilizados de maneira correta, podem melhorar a eficiência dos agrotóxicos e diminuir os riscos ao meio ambiente. Todavia, seu uso ainda desperta muita discussão e gera controvérsias, pois na maioria das vezes sua recomendação está atrelada mais a questões comerciais do que técnico-científicas.

A interação entre as gotas de pulverização com as superfícies que se quer atingir continua a ser um dos maiores desafios para a melhoria da eficiência de agrotóxicos. Enquanto a grande maioria dos estudos descreve o impacto de adjuvantes sobre o uso de herbicidas e fungicidas, apenas poucos estudos estão disponíveis para inseticidas. Dessa maneira, pouco ainda se conhece de como se comportam os inseticidas associados com adjuvantes em relação a aspectos como tensão superficial, ângulo de contato, pH, cobertura, penetração e absorção e efeito da chuva nas pulverizações de inseticidas.

Para contribuir com dados sobre as respostas da utilização de adjuvantes com inseticidas, em culturas que são de grande importância para o Brasil, este trabalho reúne dois artigos científicos que podem auxiliar nos questionamentos de quem faz uso destes produtos. O primeiro artigo intitulado “Influência de adjuvantes nas características físico-químicas de caldas de pulverização de inseticidas e imagens de microscópio eletrônico dos depósitos em folhas de trigo e milho” mostrou que a associação de inseticidas e adjuvantes pode alterar para melhor as características das caldas de pulverização. A adição desses produtos resulta numa melhor molhabilidade e consequentemente cobertura dos inseticidas.

O segundo artigo, intitulado “Tank-mix-adjuvants might improve deposit formation and cuticular penetration, and reduce rain-induced removal of chlorantraniliprole”, mostrou que os adjuvantes podem interferir diretamente na penetração e absorção de inseticidas, tanto em avaliações de penetração cuticular como em folhas de trigo e milho. Os adjuvantes

interferem no “rainfastness”, podendo ser usados para diminuir a influencia das condições climáticas nas pulverizações. Além disso, seu uso melhora a molhabilidade e cobertura, por meio da redução da tensão superficial e redução do ângulo de contato entre a gota e a superfície foliar.

Com base nos resultados dos dois artigos é possível inferir que o uso de adjuvantes é uma prática importante na melhora da eficiência dos agrotóxicos. A sua utilização pode melhorar o controle de pragas (insetos, plantas daninhas, fungos e nematoides), na medida em que melhora a qualidade de aplicação e aumenta a quantidade de ingrediente ativo absorvido pelas plantas, podendo diminuir sua demanda.

6. CONCLUSÃO GERAL

- ✓ A adição de adjuvantes interfere nas propriedades físico-químicas das caldas de pulverização dos inseticidas clorantraniliprole, Imidacloprido, lambda-cialotrina e tiameoxam.
- ✓ Os adjuvantes Break-Thru® S240, Break-Thru® S233, Break-Thru® Union, Oleo FC® Agraröl e Natur'l Oil®, não alteram o pH da calda de pulverização.
- ✓ O uso de adjuvantes aumenta a penetração e absorção do inseticida clorantraniliprole, tanto via cutícula como em folhas de trigo e milho.
- ✓ Os adjuvantes podem diminuir a influência do efeito deletério da chuva nas pulverizações agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E 1519. 1999. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.05. Designation E 1519-95, Standard Terminology Relating to Agricultural Tank Mix Adjuvants. pp. 905–906.

ANTUNIASSI, U. R. Conceitos básicos da tecnologia de aplicação de defensivos para a cultura da soja. Boletim de Pesquisa de Soja 2009. Rondonópolis: **Fundação Mato Grosso**, v. 13, 2009. p. 299-317

ARRUÉ, A. et al . Artificial precipitation after spray of clorantraniliprole insecticide associated with adjuvant application in soybean plants. **Ciência Rural**, v. 44, p. 2118-2123, 2014.

AZEVEDO, L. A. S. **Adjuvantes agrícolas para a proteção de plantas**. IMOS Gráfica e Editora, 2011. 264 p.

AZEVEDO, L.; CASTELANI, P. **Agricultural Adjuvants for Crop Protection**. 1 ed. Rio de Janeiro: Imos Gráfica Editora, v. 01, 236p., 2013.

BEHRING, João Lino et al . Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química Nova**, São Paulo , v. 27, n. 3, June 2004 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300021&lng=en&nrm=iso>. access on 04 Mar. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000300021>.

BRASIL. Decreto n. 4.074 de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a lei no 7.802, de 11 de julho de 1989. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 4 jan. 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 14 fev. 2015.

BUKOVAC, M. J.; PETRACEK, R.; FADER, R.G.; MORSE, R. D. Sorption of organic compounds by plants cuticle. **Weed Science**, Champaign, v.38 , n.3, p. 289-298, 1990.

BUKOVAC, M. J.; PETRACEK, P.D. Characterizing pesticide and surfactant penetration with isolated cuticles. **Pesticides Sciences** v.37, p. 179-194, 1993.

CURRAN, W. S. et al. Adjuvants for enhancing herbicide performance. **Agronomy Facts**, 37. Penn State College of Agricultural Sciences, p 1-5, 1999.

CZEPAK, C.; ALBERNAZ, K. C.; VIVAN, L. M.; GUIMARÃES, H. O.; CARVALHAIS, T. Primeiro registro de ocorrência de *Helicoverpa armigera* (Hübner) (Lepidoptera: Noctuidae) no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 43, n. 1, p. 110-113, 2013.

DINARDO-MIRANDA, L. L.; COELHO, A. L.; FERREIRA, J. M. G. Influência da época de aplicação de inseticidas no controle de *Mahanarva fimbriolata* (Stål) (Hemiptera: Cercopidae), na qualidade e na produtividade da cana-de-açúcar. **Neotropical Entomology**, v. 33, n. 1, p. 091-098, fev. 2004.

HAZEN, J. L. Adjuvants - terminology, classification, and chemistry. **Weed Technology**, v. 14, p.773-784, 2000.

HULBERT et al. Rainfastness and Residual Activity of Insecticides to Control Japanese Beetle (Coleoptera: Scarabaeidae) in Grapes. **Journal of Economic Entomology**, v. 104, n. 5, p. 1656-1664, oct. 2011.

HUNSCHE, M.; BRINGE, K.; SCHMITZ-EIBERGER, M.; NOGA, G. Leaf surface characteristics of apple seedlings, bean seedlings and kohlrabi plants and their impact on the retention and rainfastness of mancozeb. **Pesticide Management Science**, v. 62, p. 839 – 847, 2006.

LENZ, Giuvan et al . Drops spectra and leaflets age and its interaction with the area under disease progress curve of soybean rust. **Ciência Rural**, v. 42, p. 1528-1534, 2012.

MATUO, T. **Técnicas de aplicação de produtos fitossanitários**. Jaboticabal: FUNEP, 1990. 139 p.

McMULLAN, P. M. Utility adjuvants. **Weed Technology**, Champaign, v. 14, p. 792-797, 2000.

MULROONEY, J.E.; ELMORE C.D. Rainfastening of bifenthrin to cotton leaves with selected adjuvants. **Journal of Environmental Quality**, v. 29 p. 1863–1866, 2000.

MENDONÇA, C. G.; RAETANO, C. G.; MENDONÇA, C. G. Tensão superficial estática de soluções aquosas com óleos minerais e vegetais utilizados na agricultura. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. especial, p. 16-23, 2007.

MONTÓRIO, G. A. **Eficiência dos surfatantes agrícolas na redução da tensão superficial.** 2001. 70 f. Tese (Doutorado em Agronomia)-Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

OLIVEIRA, R. B. de. **Caracterização funcional de adjuvantes em soluções aquosas.** 2011. 134p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2011.

PALUMBO, J. C.; REYES, F. J.; CAREY, L.; AMAYA, A.; LEDESMA, L. Interactions Between Insecticides, Spray pH, & Adjuvants. Arizona College of Agriculture 2001 Vegetable Report. 2001. Disponível em: <http://ag.arizona.edu/pubs/crops/az1252/>. Acesso em 20/02/2015.

PENNER, D. Activator adjuvants. **Weed technology**, Champaign, v. 14, p. 785-791, 2000.

SHI, L. et al. The Influence of Triazophos Deposition on Rice Leaves by Adding Spray Adjuvants. **Scientia Agricultura Sinica**, v. 12, p. 4228-4233, 2009.

TADROS, T.F. **Applied Surfactants, Principles and Applications**, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim, Germany, 1 ed., 634p., 2005.

TANG, X.; DONG, J. LI, X. A comparison of spreading behaviors of Silwet l-77 on dry and wet lotus leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 325, p. 223-227, 2008.

TRACKER, J. R. M.; YOUNG, R. D. F. The effects of six adjuvants on the rainfastness of chlorpyrifos formulated as an emulsifiable concentrate. **Pesticide Science**, v. 55, p. 198–200, 1999.

WANG, C. J.; LIU, Z. Q. Foliar uptake of pesticides – Present status and future challenge. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 87, n. 1, p. 1-8, 2007.