

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

Roberto Costa Avila Neto

**MISTURAS, ADJUVANTES, DUREZA E PH DA ÁGUA INTERFEREM
NA APLICAÇÃO DE HERBICIDAS MIMETIZADORES DA AUXINA**

Santa Maria, RS

2021

Roberto Costa Avila Neto

Misturas, adjuvantes, dureza e pH da água interferem na aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Agrícola**.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Arrué Melo

Santa Maria, RS

2021

Avila Neto, Roberto Costa
Misturas, adjuvantes, dureza e pH da água interferem
na aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina /
Roberto Costa Avila Neto.- 2021.
80 p.; 30 cm

Orientador: Adriano Arrue Melo
Coorientador: André da Rosa Ulguim
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2021

1. 2,4-D 2. amina 3. colina 4. dicamba 5. tecnologia
da aplicação I. Melo, Adriano Arrue II. Ulguim, André da
Rosa III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo
autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca
Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, ROBERTO COSTA AVILA NETO, para os devidos fins e sob as penas
da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso
(Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias
objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente
referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi
apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau
acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração
poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras
consequências legais.

Roberto Costa Avila Neto

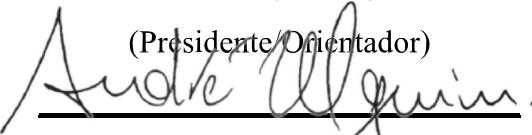
Misturas, adjuvantes, dureza e pH da água interferem na aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Agrícola**.

Aprovado em 28 de janeiro de 2021



Adriano Arrué Melo, Dr. (UFSM) - Videoconferência



(Presidente Orientador)

André da Rosa Ulguim, Dr. (UFSM) - Videoconferência

(Co-orientador)



Anderson Luis Nunes, Dr. (IFRS – Sertão) - Videoconferência

Santa Maria, RS

2021

AGRADECIMENTOS

A meus pais Orley Souza Gonçalves e Cleusa Maria de Fatima Avila, e meu irmão Orley Souza Gonçalves Junior por todo apoio por esse ciclo de dois anos.

A minha estagiária, amiga, colega de profissão e principalmente namorada e parceira de vida Geovana Facco Barbieri por toda a ajuda, apoio, amor e companheirismo em todos os momentos nesse mestrado, deixando fardos pesados cada vez mais leves.

Aos meus orientadores, amigos e principalmente exemplos, professores Adriano Arrué Melo e André da Rosa Ulguim, por todo o aprendizado, apoio e confiança para a condução desse projeto.

Ao professor Rafael Munhoz Pedroso pela amizade e ajuda nos trabalhos.

A todos os colegas de graduação do Grupo de Ensino e Pesquisa em Herbologia sem o apoio incansável sempre que eu precisei esse projeto não sairia do papel. E mil desculpas por perguntar demais. Muito obrigado por tudo!

Aos colegas de mestrado Eric Luchese e Lucas Cavalin pela convivência e coleguismo nas disciplinas.

Aos alunos de graduação e hoje colegas de profissão Cassiano Pigatto, Glauco Leães e Rosana Thomasi, muito obrigado pelo acolhimento e amizade nesse tempo, sempre me fizeram sentir em casa desde o primeiro dia.

As colegas de mestrado Anelise Lencina da Silva e Jaine Rubert sem a ajuda e discussões durante as manhãs e tardes meu mestrado não seria a mesma coisa.

Aos demais amigos, colegas e pessoas queridas que fiz em Santa Maria. Muito Obrigado pela convivência.

A Universidade Federal de Santa Maria e o programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola representado pelos professores e principalmente pela TAE Luciana Oliveira muito obrigado pelos serviços prestados.

A CAPES pela concessão da bolsa, essencial para a manutenção dos meus estudos.

Aos amigos e sempre chefes Bruno Moncks da Silva, Diego Fraga, Queli Ruchel e Renan Zandoná, muito obrigado pela convivência e amizade. Meu respeito e admiração profissional por vocês me ajudaram a admirar a ciência das Plantas Daninhas.

A todos os amigos e pessoas importantes não mencionadas aqui, muito obrigado por tudo.

RESUMO

Misturas, adjuvantes, dureza e ph da água interferem na aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina

AUTOR: Roberto Costa Avila Neto

ORIENTADOR: Adriano Arrué Melo

Com o advento das tecnologias Enlist® e Xtend® e consequentemente o aumento do uso dos herbicidas 2,4-D e dicamba. Novas informações sobre a tecnologia da aplicação desses compostos devem ser geradas, afim de assegurar uma aplicação correta, segura e eficiente. Ou seja, deve-se conhecer o impacto de práticas como a mistura com diferentes classes de pesticidas, uso de adjuvantes e o papel da qualidade da água na utilização desses herbicidas. Diante disso o objetivo desse trabalho foi estudar o papel da mistura entre herbicidas e pesticidas de diferentes classes na compatibilidade físico-químico da calda, espectro de gotas, do uso de adjuvantes na eficiência, aspectos químicos e espectro de gotas e da dureza e do pH no controle de plantas daninhas latifoliadas e em aspectos da tecnologia da aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina. Foram realizados três trabalhos entre os anos de 2018 e 2020 entre campo e casa de vegetação. Observou-se no geral a suscetibilidade da calda dos herbicidas 2,4-D e dicamba de alteração do pH seja por meios de mistura com outros pesticidas, adjuvantes ou por valor presente na água. Além disso, as características fisico-químico e espectro de gotas desses herbicidas podem ser alteradas. Também, no sistema de produção de culturas resistentes a herbicidas mimetizadores da auxina o uso de adjuvantes, o valor do pH e o tempo de preparo da calda podem ser fatores determinantes para o sucesso das estratégias de controle químico, devendo-se priorizar o momento da aplicação em conjunto com o preparo da calda e uso correto de adjuvantes. Contudo, no panorama atual de aumento do uso de herbicidas mimetizadores da auxina trazido pelo lançamento das tecnologias Enlist® e Xtend® essas informações são de grande importância para nortear o uso seguro e eficaz dessas ferramentas. Podendo evitar problemas operacionais, falhas de controle e também deriva.

Palavras-chave: 2,4-D, amina, colina, dicamba, tecnologia da aplicação.

ABSTRACT

Mixtures, adjuvants, water hardness and pH interfere with the application of auxin mimicking herbicides

AUTHOR: Roberto Costa Avila Neto

ADVISOR: Adriano Arrué Melo

With the launching of Enlist® and Xtend® technologies and, consequently, the increased use of the herbicides 2,4-D and dicamba, new information about the technology of the application of these compounds must be generated, in order to guarantee a correct, safe and efficient. Therefore, the objective of this work was to study the role of the mixture between herbicides and pesticides of different classes in the physico-chemical compatibility of the spray and droplet spectrum; the use of adjuvants in efficiency, chemical aspects and droplet spectrum; and hardness and pH in the control of broadleaved weeds, in aspects of the application technology of auxin-mimicking herbicides. Three works were carried out between the years 2018 and 2020 in field and greenhouse. Overall, we observed the susceptibility of the herbicides 2,4-D and dicamba to pH change, either by mixing with other pesticides, adjuvants or initial pH of the water. In addition, the physical-chemical characteristics and droplet spectrum of these herbicides can be changed depending on the mixture performed. Also, in the production system with crops resistant to auxin-mimicking herbicides, the use of adjuvants, the pH value of the water and the time of preparation of the syrup are determining factors for the success of chemical control strategies, and priority should be given to time of application together with the proper preparation of the syrup and correct use of adjuvants. Based on this, it is evident the need to know the impact of the mixture of 2,4-D and dicamba with different classes of pesticides and the use of adjuvants in the spray, in addition to the role of water quality in the use of these herbicides, since these factors affect the quality and efficiency of the application.

Keywords: 2,4-D, amine, choline, dicamba, application technology.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

Figura 1 - Linear regression analysis performed on pH variations among the auxin herbicides 2,4-D choline (■), 2,4-D amine (▲), and dicamba (●). Figure 1A presents equation 1 results (y-axis) and compares them to pH measured in auxin herbicide-free pesticides solutions (x-axis). Specific information regarding pH values for each treatment is provided on Table 3. Figure 1B A depicts pH variation of pesticides alone relative to values measured when these were mixed with auxin herbicides.....33

ARTIGO 3

- Figura 1 – Controle de *Ipomoea* spp. (■), *Bidens* spp. (▲) e *Amaranthus viridis* (●) aos 7 (A), 35 (B) dias após o tratamento (DAT) e massa da matéria seca da parte aérea aos 35 DAT (C), em relação ao tempo de preparo da calda.....69
- Figura 2 – Variação de pH da água com valor de 2,0 (▲), 6,0 (■) e 10,0 (●) quando não misturado com nenhum herbicida (A), dicamba (B), 2,4-D amina (C) e 2,4-D colina (D) em relação ao tempo de preparo da calda.....70
- Figura 3 – Efeito de dicamba no controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após a aplicação (DAT) e MMSPA g aos 21 DAT em relação ao tempo de preparo da calda.....71
- Figura 4 - Efeito de 2,4-D amina no controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após a aplicação (DAT) e MMSPA aos 21 DAT em relação ao tempo de preparo da calda. Aos 14 e 21 DAT interação significativa entre os valores de 2,0 (▲), 6,0 (■) e 10,0 (●).....72
- Figura 5 – Efeito de 2,4-D colina no controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após a aplicação (DAT) e MMSPA aos 21 DAT em relação ao tempo de preparo da calda. Aos 7 e 14 e MMSPA aos 21 DAT interação significativa entre os valores de 2,0 (▲), 6,0 (■) e 10,0 (●).....73
- Figura 6 – Controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após o tratamento (DAT) e redução de massa seca (MS) (%) (D) aos 21 DAT, em relação a níveis de dureza da água (PPM de CaCO₃).....74

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Tabela 1 - List of pesticides employed at the present work, and respective formulation types and use rates. Dicamba as well as 2,4-D choline and amine salts are the only auxin herbicides tested.....	34
Tabela 2 - Visual analysis of solution stability observed for either isolated or mixed pesticides. Presence (P) or absence (A) was scored for the following variables: flocculation (Flo), sedimentation (Sd), phase separation (Ps), lump formation (Lf), oil separation (Os), crystal formation (Cf), and foaming (Foa). Only treatments which resulted in the presence (P) of at least one of the variables assessed are shown in order to facilitate data visualization.....	35
Tabela 3 - Average pH values measured in solutions containing either distilled water (solvent) or isolated pesticides (column “Auxin herbicide-free”), or mixtures of these pesticides with either dicamba, and 2,4-D amine or choline salts (column “Plus auxin herbicide”).....	36
Tabela 4 - Surface tension (mN m^{-1}) values recorded at multiple combinations of isolated or mixed pesticides, as well as distilled water (solvent).....	37
Tabela 5 - Average droplet density (number of droplets cm^{-2}) values measured at multiple combinations of isolated or mixed pesticides, as well as distilled water (solvent).....	38
Tabela 6 - Volume median diameter (VMD, expressed in μm) values observed at multiple combinations of isolated or mixed pesticides, as well as distilled water (solvent).....	39

ARTIGO II

Tabela 1 - List of herbicides and adjuvants employed at the present work, and respective use rates.....	45
Tabela 2 - Average pH and surface tension values for multiple combinations between adjuvants and 2,4-D or dicamba herbicides.....	46
Tabela 3 - Droplet density and number, coverage, volumetric mean diameter (VMD) and mean diameter values obtained for 2,4-D and dicamba combinations with adjuvants.....	48
Tabela 4 - <i>Ipomoea</i> spp. control levels at 7, 14, and 21 after treatment (DAT) for multiple 2,4-D and dicamba combinations with adjuvants.....	49
Tabela 5 - Dry aboveground biomass (DAB) of <i>Ipomoea</i> spp. plants collected at 28 days after treatment (DAT) with multiple 2,4-D or dicamba combinations with adjuvants.....	50

ARTIGO III

Tabela 1 – Parâmetros da regressão linear para o herbicida dicamba em função de diferentes tempos de preparo da calda nas avaliações aos 7 e 35 dias após a aplicação (DAT) e a massa da matéria seca da parte aérea (MMSPA) aos 35 DAT.....	68
Tabela 2 - Parâmetros da regressão linear para os herbicida dicamba, 2,4-D amina e 2,4-D colina em diferentes tempo de preparo da calda nas avaliações aos 7, 14, 21 dias após a aplicação (DAT) e a massa da matéria seca da parte aérea (MMSPA) aos 21 DAT.....	68

SUMÁRIO

1	Introdução.....	10
2	Artigo I (Mixtures of 2,4-D and dicamba with other pesticides and their influence on application parameters).....	14
3	Artigo II (Adjuvant interference on spray solution properties of 2,4-D and dicamba herbicides and their efficacy for <i>Ipomoea</i> spp. Control).....	42
4	Artigo III (Efeito do pH e da dureza da água na eficiência de herbicidas auxínicos)	53
5	Discussão geral.....	75
6	Considerações finais.....	77
7	Referências.....	78

1. INTRODUÇÃO

A tecnologia RoundUp Ready® (RR), que confere a resistência de culturas de importância econômica como a soja (*Glycine max* (L.) Merril), algodão (*Gossypium hirsutum* L.) e o milho (*Zea mays* L.) ao herbicida glifosato foi a principal ferramenta para o manejo de plantas daninhas problema no Brasil e no mundo. Porém o uso consecutivo e indiscriminado, problemas como a resistência de plantas daninhas ao herbicida glifosato se tornaram comuns nas áreas do Brasil. Tendo como as espécies de maior importância no cenário mundial, como *Amaranthus palmerii* nos Estados Unidos e a buva (*Conyza spp.*) no Brasil (HEAP, 2020). Com o aumento recente da frequência dessas plantas daninhas, busca-se novas tecnologias para o manejo, como culturas resistentes a outros mecanismos de ação. Esses novos *traits* a serem lançados, baseiam-se principalmente no uso de herbicidas do grupo 4, do mecanismo de ação dos mimetizadores de auxina (HRAC, 2020). Herbicidas que controlam na sua maioria plantas de folha largas e são de grande importância para o manejo pré-semeadura de diversas culturas.

Nesse contexto foram lançadas no mercado as tecnologias Enlist™ e Xtend®, que conferem resistência aos herbicidas 2,4-D e dicamba, respectivamente, nas culturas da soja, algodão e de milho (GREEN & OWEN, 2011). Em aspecto geral, esses herbicidas atuam mimetizando a síntese de auxina na célula, um hormônio crucial para o desenvolvimento da planta (CHRISTOFOLLETTI et al, 2015). Após a ligação do herbicida a receptores de auxina, seu mecanismo de ação possui três fases: a fase de estimulação que possui um crescimento anormal e ativação metabólica; fase de inibição com crescimento atrofiado e outras respostas fisiológicas e depois fase de senescência com a morte da célula e consequentemente da planta (GROSSMANN 2009). Com a consolidação do uso dessas tecnologias, a utilização de herbicidas mimetizadores da auxina irá aumentar, fazendo-se de grande importância o conhecimento sobre fatores que afetam na eficácia e principalmente na tecnologia dessas moléculas. Fatores como misturas dessas novas formulações com outros tipos de pesticidas comumente utilizados, uso de adjuvantes e a qualidade da água empregada na aplicação.

Em situações de campo, a mistura de herbicidas com diferentes classes de pesticidas é muito utilizada, já que plantas daninhas, pragas e doenças incidem ao mesmo tempo na lavoura. A primeira preocupação na mistura entre pesticidas é a incompatibilidade física (PETTER et al, 2012). Que ocorre quando componentes de uma mistura separam-se em diferentes componentes, como sedimentos, flocos, espumas entre outros, dificultando principalmente a operação de pulverização (FISHEL, 2020). Além disso o uso de adjuvantes em herbicidas mimetizadores da auxina é bastante difundido, afim de reduzir deriva desses produtos em espécies não alvo, alteração do pH da calda, mudança no espectro de gotas e aumento da

eficiência herbicida. Adjuvantes que podem aumentar características como viscosidade da calda, densidade e diâmetro médio volumétrico, reduzem o risco de deriva de herbicidas (OLIVEIRA et al, 2015). Além de que, diminuem as perdas em herbicidas passíveis de volatilização (FERREIRA et al, 2020). Já em relação a eficiência, certos tipos de adjuvantes como os surfactantes, podem aumentar a absorção de herbicidas na planta, mudando a permeabilidade da cutícula (MIRGORODSKAYA et al, 2020).

Outro fator importante para uma aplicação eficiente de pesticidas é a qualidade da água. A água é o principal solvente utilizado na aplicação de pesticidas na agricultura. A aplicação desses produtos pode ser condicionada a diversos fatores, sendo eles ambientais, técnicos e tecnológicos. Dentre eles, a qualidade da água pode ser um dos principais condicionantes de uma aplicação eficaz ou ineficaz. Tem-se como qualidade da água a determinação dos seus níveis de dureza, pH ou turbidez. Mesmo possuindo estrutura simples, a água não é similar em todos ambientes. Quando há presença de altas concentrações de Ca^{++} e Mg^{++} na água, esta é chamada de água dura, sendo classificada em cinco tipos de acordo com a concentração de carbonato de cálcio: muito branca, branca, semi dura, dura e muito dura (CONCEIÇÃO, 2003). A dureza também pode interferir negativamente na qualidade da calda de alguns agrotóxicos, podendo ser prejudiciais à eficácia de produtos, formando compostos insolúveis no tanque de aplicação e reduzindo, por consequência, sua eficiência biológica (KISSMAN, 1998).

Outro importante fator para aplicação de pesticidas é o pH da calda. Alguns herbicidas possuem pKA, o potencial de dissociação de um herbicida ácido ou básico em relação ao pH do meio (SCHWARZENBACH, 1993). O glifosato e o 2,4-D são exemplos de herbicidas que possuem pKA e devem estar em um pH ideal entre 4 e 4,5 para total eficiência. Em linhas gerais, o pH da calda pode influenciar na degradação do produto por hidrólise, alterar a dissociação e absorção de herbicidas pela planta. O pH pode ainda influenciar o grau de dissociação de uma molécula, tornando-a assim mais ou menos lipofílica, afetando sua penetração através da cutícula cerosa das plantas no caso de herbicidas pós-emergentes. Além da qualidade da água utilizada, o pH da calda de um herbicida pode ser alterado pela mistura com outros pesticidas ou de adjuvantes.

Com a evolução da agricultura moderna no Brasil e escassez de recursos, toda a forma de estudo e projeto que visa o melhor uso dos recursos naturais é necessária. Deve-se entender melhor as interações entre pesticidas e agentes do ambiente como, por exemplo, a água, que possui diversas características que implicam diretamente sobre a agricultura. Diante disso, o objetivo desse trabalho é estudar a influência de misturas entre herbicidas do mecanismo de ação dos mimetizadores da auxina e pesticidas de diferentes classes na compatibilidade físico-

químico da calda, espectro de gotas (artigo I), do uso de adjuvantes na eficiência, aspectos químicos e espectro de gotas (artigo II) e da dureza e do pH no controle de plantas daninhas latifoliadas (artigo III).

2 ARTIGO CIENTÍFICO I (Artigo nas normas revista *International Journal of Pest Management*).

Mixtures of 2,4-D and dicamba with other pesticides and their influence on application parameters

Roberto Avila Neto – Federal University of Santa Maria. Department of Crop Protection
Corresponding author: roberto.aneto@hotmail.com ORCID: 0000-0001-6003-0998 LinkedIn:
<https://www.linkedin.com/in/roberto-avila-neto-ba648574/>

Adriano Arrué Melo - Federal University of Santa Maria. Department of Crop Protection
ORCID: 0000-0001-6868-4347

André da Rosa Ulguim – Federal University of Santa Maria. Department of Crop Protection
ORCID: 0000-0002-8850-4670

Rafael Munhoz Pedroso – São Paulo State University – Agriculture College “Luiz de Queiróz”
ORCID: 0000-0002-7611-6750

Geovana Facco Barbieri - Federal University of Pelotas. Department of Crop Protection
ORCID: 0000-0003-0692-0206

Eric Fernandes Luchese - Federal University of Santa Maria. Department of Crop Protection

Eduard Mroginski Leichtweiss - Federal University of Santa Maria. Department of Crop Protection

Abstract

Due to weed resistance to glyphosate, the advent of Xtend® and Enlist® technologies is expected to boost the use of auxin herbicides. This study examined the effects of two formulations of 2,4-D and dicamba in tank-mixtures with other pesticides on selected physico-chemical properties of the spray solution, such as stability and pH, of the droplet as well as some other characteristics, such as size in dropcard and surface tension. The research included two factors, factor A comprised the herbicides dicamba and 2,4-D amine and choline salts and a auxin herbicide-free treatment, while factor B were 12 pesticides commonly sprayed in Brazil. Stability and pH, surface tension and droplet parameters of the tank-mixtures were analyzed. No incompatibility was observed. Mixing dicamba with cletodim and haloxyfop resulted in pH values below 4.5. Auxin herbicides did not show pH buffering capacity, did not prevent pH changes when the pesticides of the trial added to the tank-mixtures. All mixtures affected surface tension of herbicides relative to the single solutions. The results can orient the correct use of auxin herbicides when other pesticides are needed, as the use of auxin herbicides will increase substantially following the adoption of dicamba and 2,4-D technologies in Brazil.

Keywords: synthetic auxin; tank-mixture; surface tension; pH; droplet spectra

Introduction

Due to weed resistance to glyphosate, the research and development of other tolerant crops to herbicide has emerged aiming to help farmers to manage troublesome weeds and avoid further yield losses. In this context, the advent of the new technologies Xtend® and Enlist®, engineered to provide resistance to the group 4 synthetic auxin herbicides 2,4-D and dicamba, respectively is expected to boost the use of auxin mimicking herbicides worldwide, replacing crops that have tolerance to glyphosate. These technologies allow for crop tolerance to dicamba (3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) and 2,4-D (2-(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid) herbicides, respectively (Beckie 2011). Even though applications of either of these herbicides

are carried out for the control of dicot weeds (Grossmann 2010), a number of monocot weeds exist whose responses to auxin herbicides resemble that of dicots, e.g. species in the Cyperaceae and Commelinaceae family.

These technologies constitute important tools for management of glyphosate-resistant weeds such as fleabane (*Conyza* spp.; syn. *Erigeron* spp.) and weed species in the *Amaranthus* genus, as well as glyphosate-tolerant species such as benghal dayflower (*Commelina benghalensis* L.), among many others (Frene et al. 2015, Botha et al. 2014). Moreover, such technologies introduced new herbicide formulations, such as diglycoamine (DGA) and N,N-Bis(3-aminopropyl) methylamine (BAPMA) dicamba salts, and 2,4-D's choline salt.

New dicamba formulations aim mainly at decreasing spray drift onto susceptible species, addressing concerns related to the health of non-soybean vegetation, especially other crops and trees, as well as human health and safety (Egan and Mortensen 2012; Sonoskie et al. 2015). Concomitantly, newly released formulations might also pose new challenges for proper pesticide applications, such as incompatibility issues while tank-mixing products. Spraying pesticide mixtures constitutes a key operation in any integrated pest management program.

Weeds, pathogens, and phytophagous arthropods have somewhat overlapping occurrences throughout season, which in turn favors the use of broad-spectrum and integrated pest control measures since targeting each pest alone would be financially unsound (Carvalho et al. 2017). However, various pesticides to the spray tank can inadvertently alter key tank-mixture physico-chemical properties (Petter et al. 2013). Such modifications can arise from products displaying physical incompatibility when mixed, resulting in different degrees of biological efficacy loss and operational issues, such as obstruction of nozzle tips and spray booth filters (Petter et al. 2012; Gazziero 2015). Other negative effects possibly arising from pesticide mixtures are related to chemical incompatibility among two or more products in the

tank-mixture, such as pH value alterations; these, in turn, can directly impact pesticide efficacy (Devkota and Johnson 2016).

Worryingly, Mueller and Steckel (2019b) reported increased dicamba volatilization when pH of tank-mixture drops to values below 5.0, whereas basic pH values have been shown to reduce efficacy of glyphosate and 2,4-D amine salt (Devkota and Johnson 2019), decreasing ammonium-glufosinate herbicide efficacy as well (Devkota and Johnson 2016). Pesticide mixtures can also change the spectrum of droplet sizes during spraying. For instance, adding s-metolachlor to dicamba, glyphosate or ammonium-glufosinate increased the overall number of fine droplets (Meyer et al. 2016).

Knowledge regarding possible modifications to the tank-mixture set forth by dicamba or 2,4-D amine and choline salts can be seen as key to ensure sustainable, scientifically-sound applications of these molecules. Overall we hypothesized that the mixture of two 2,4-D salts (amine and choline) and dicamba with pesticides used in crops in Brazil, do not show physical-chemical instability and change the profile of surface tension, pH, pH variation and spray variables collected by dropcards. Therefore, in the spotlight of new technologies launching, this study aimed at assessing the effects of two formulations of 2,4-D and dicamba in tank-mixture physico-chemical properties of the spray mixture, like stability and pH of the droplet, as well as some other characteristics like size in dropcard and surface tension resulting from mixing some of the mostly used herbicides for grass and broadleaf control, insecticides for bugs and worms, and fungicides to soybean rust.

Materials and methods

Experimental designs

Two separate laboratory trials were carried out at the Federal University of Santa Maria (UFSM) in 2019. All trials were conducted following a completely randomized design.

Treatments (Table 1) were arranged in a 4 x 13 factorial design, at which factor A comprised the auxin herbicides dicamba and 2,4-D amine and choline salts as well as a control (auxin herbicide-free treatment), whereas factor B consisted of 12 herbicides, fungicides, and insecticides commonly sprayed onto soybeans (*Glycine max* (L.) Merr.), plus a pesticide-free treatment. It should be noted that the untreated control consisted solely of spraying distilled water, which was used for mixing products, hence not receiving either auxin herbicides or other pesticides.

Preparation of experimental samples

Treatments samples were prepared using distilled water as solvent, and volumes raised to 0.5 L per individual treatment. Procedures reported by Fishel (2020) were followed whenever product mixing was required. Since mixtures of products constituted many of the treatment at the present work, an specific mixing order was followed according to the actual pesticide formulations in each treatment, as follows: WG (wettlabe granule) formulations were added first, if present, followed by SC (suspension concentrate), EC (emulsifiable concentrate), and SL (soluble concentrate) types of formulations. When present, adjuvants were added into mixtures after all other products had been properly added and mixed. Importantly, pesticides were evaluated at their labeled rates, and adjuvants used following label recommendations as well, when needed (Agrofit 2020).

Trial #1 Measurements, data collection and analysis

Trial #1 tests were carried out following recommendations published by the “Brazilian Association of Technical Standards” (acronym ABNT in Portuguese) in their widely-used work entitled “Agrochemicals and related products – evaluation of physico-chemical compatibility”. A slight adaptation to the treatment solution pH was made, as a solution pH of 6.1 was chosen rather than a pH of 7.0. Treatment mixture-related effects were scored as the presence (P) or

absence (A) of the following parameters: homogeneity, flocculation, sedimentation, phase separation, lump formation, oil separation, and formation of crystals and foam (ABNT 2014).

Measurements of pH values were performed upon proper pesticide mixture by assessing the same solutions utilized for tank-mixture stability evaluations. Measurements were taken using a hm-1072 digital pH meter (Highmed solutions, Sao Paulo/Brazil) which had been previously calibrated using solutions of known pH values. After measurements were taken, pH variations related to treatment mixtures were calculated employing equations 1 & 2 (below), as proposed by Mueller and Steckel (2019b):

$\text{pH variation} = \text{solution pH when containing exclusively an auxin herbicide} - \text{solution pH when auxin herbicide was mixed with another pesticide}$ (Equation 1)

$\text{pH variation} = \text{solution pH for mixture containing an auxin herbicide} - 6.1$ (pH of carrier water) (Equation 2)

Equation 1 thus reflects actual solution pH values for either one out of three different auxin herbicides employed at the present study (Table 1), subtracted by the pH of solutions when these were mixed with other pesticides. Equation 2, on the other hand, yields pH variation results for each pesticide by subtracting pH value of distilled water (used as solvent) from pH values calculated using equation 1, for each pesticide and auxin herbicide combination. Data were then adjusted and subject to linear regression analyses, according to Equation 3 below:

$$y = a + bx \quad (\text{Equation 3})$$

where y is the response variable (pH variation), and a , b , and x represent the y-intercept, slope, and pesticide pH values with or without the addition of auxin herbicides, respectively. Graphing and regression analyses were performed using SigmaPlot software 12.3 (Systat Software, Inc., San Jose, CA/USA).

Trial #2 Measurements, data collection and analysis

In the start of trial #2, 0.5 L of spray solution were prepared using distilled water as a solvent (pH 6.1) and pesticides added according to each treatment (Table 1). Pesticide application took place using a research track sprayer (DeVries Manufacturing, Inc., Hollandale, MN/USA) equipped with an XR 110015 flat-fan nozzle and calibrated to deliver 150 L ha⁻¹ at 200 kPa. During spraying of each treatment, three pieces of water-sensitive paper (dropcards) were placed along the spray chamber (replications). We use all the dropcards right in the middle of the boom path to avoid the reduced volume in the edges of the spray pattern of flat-fan nozzle. Upon spraying, these were subjected to analysis using Dropscope software (SprayX Inc.). The dropcards gave us these variables: droplet density (droplet cm⁻²) and volume median diameter (VMD, expressed in µm) were scored. Due to the surface tension and spread factor of certain treatments, the results collected by the dropcards may be biased. So, for better visualization of the results, we base the VMD results on the following scales.

Immediately after spraying, an aliquot 0.2 L was collected from each mixture treatment and taken to the laboratory for surface tension measurements. Surface tension measurement were performed in a Goniometer (DSA25 Drop Shape Analyzer, KRUSS GmbH, Hamburg, Germany) using the pendant drop technique (Stauffer 1965) with ten replications per treatment. The laboratory temperature at the moment the study was performed was 25 °C. Surface tension readings were then expressed in mN m⁻¹ (milliNewton per meter). Data were checked for violations of the assumptions of variance using Shapiro-Wilk's (normality) test and Bartlett's (homoscedasticity) test, and subjected to ANOVA using the easynova package on R (R Core Team, Vienna, Austria) (Arnhold et al. 2013). Treatment means were compared using Scott-Knott's test ($\alpha = 0.05$) when appropriate.

Results

Trial #1 tested for possible physico-chemical incompatibility issues upon mixing a number of pesticides to either 2,4-D or dicamba. Tables 2 and 3 present results regarding tank-mixture stability and solution pH, respectively, which were analyzed qualitatively by scoring for presence or absence of specific parameters. Results from Shapiro-Wilk's test and Bartlett's tests indicated no need for data transformation, and there was a significant interaction among variables tested. Variations of solution pH across treatments (Figure 1) adjusted well to the linear regression model used, as calculated R² values were 0.80 or higher.

Physico-chemical incompatibility

Visual analysis of tank-mixture stability indicated absence of many undesirable consequences of mixing pesticides in the spray tank (Table 2), such as flocculation, phase separation, lump formation, and oil separation. However, foaming was a common issue for either isolated or mixed pesticides, with the exception of the solution containing mancozeb alone. The 2,4-D choline salt as well as dicamba reacted with formulations containing either ammonium or diammonium glyphosate salts, evidenced by intense foam formation, which was also observed when 2,4-D amine salt was mixed with glyphosate (ammonium salt only).

All treatment mixtures containing the fungicide mancozeb (as well as the auxin herbicide-free mancozeb solution) experienced sedimentation (Table 2), highlighting the need for constant tank agitation as already noted in the product's label (Agrofit, 2020). However, no sedimentation was observed for all the other pesticides which were also available as WG formulations (such as glyphosate ammonium salt and azoxystrobin + benzovindiflupir).

Alteration of pH

Readings of pH taken from either single or mixture pesticide treatments ranged from 3.4 to 6.5 also, all glyphosate formulations exceeded the threshold pH value 5.0 except of those

containing ammonium salts, which could be unsuitable for tank-mixing with dicamba. (Table 3). However, it should be mentioned that none of the treatments caused pH to rise to values above 7.0. Meanwhile, in the present study, pH values measured in solutions containing only dicamba or 2,4-D formulations ranged from 5.6 to 5.9, indicating a slight decrease in pH resulting from adding these products, as distilled water pH was 6.1 prior to product addition. Acidity (pH) values of most isolated pesticides were within the range 5.7–6.3, and in most cases pH variation was close to zero when mixed with auxin herbicides. Solution pH for fungicides and insecticides ranged from 5.9 to 6.5 (Table 3), indicating that these altered pH values of the spray tank to a much lesser extent than did herbicides, either when solutions contained single products or mixtures with auxin herbicides. Overall, the lower the solution pH when auxin herbicides were present, the larger the positive value of pH variation when pesticides were mixed. Variations of pH were larger for mixtures containing 2,4-D regardless the herbicide salt.

Surface tension

Pesticide mixture treatments affected surface tension values differently (Table 4). Choline salt of 2,4-D displayed a 50% lower surface tension value relative to dicamba and 2,4-D amine salt in the absence of any other pesticides. Importantly, most treatments were found to cause a major decrease in surface tension values relative to distilled water. When not mixed with auxin herbicides, surface tensions varied widely among glyphosate formulations and salts, as treatments containing either isopropylamine + potassium salts or diammonium salt were the only ones to display similar surface tension values. These treatments as well as those containing isolated mancozeb or trifloxystrobin + prothioconazole showed the lowest values of surface tension among all tested products. Interestingly, when mixed with 2,4-D choline salt, all

glyphosate formulations had a further decrease in surface tension relative to auxin herbicide-free solutions.

Dropcards variables

Spraying distilled water-only resulted in low droplet density and large droplet sizes (Tables 5 and 6, respectively). Volume median diameter (VMD; Table 6) was thus highest at this treatment, followed by 2,4-D choline and further other auxin herbicides. Except for a treatment mixture containing dicamba and glyphosate isopropylamine salt (WG formulation), all other mixtures had significantly lower droplet density relative to isolated dicamba, which can be explained by a larger VMD observed in those treatments. Moreover, a decrease in droplet density was also observed when glyphosate (potassium salt) was mixed with either dicamba or 2,4-D choline salt. All auxin herbicides produced, in average, droplets between 257.9 and 293.4 μm , with slightly lower values for dicamba and 2,4-D amine relative to the choline 2,4-D salt. No difference was noticed among glyphosate formulations droplet size-wise in the absence of auxin herbicides.

Discussion

Physico-chemical incompatibility

Glyphosate-induced foaming can be a recurrent issue regardless of the actual formulation types involved. A similar study reported the foam forming when glyphosate isopropylamine salt was added into the tank-mixture (Maciel et al. 2010). Such effect, however, might not affect herbicide efficacy, but might inadvertently lead to operational issues while mixing the product. It is worth mentioning that both foaming and difficulties for dissolving pesticides in the tank-mixture treatments are common problems faced by nearly 70% of Brazilian farmers (Gazziero 2015).

Alteration of pH

Values of pH did not reach the value of 7.0, which could affect the overall efficacy of the auxin herbicides tested in the present study (Devkota and Johnson 2019; Devkota and Johnson 2020). Accordingly, the efficacy of dicamba as well as that of the 2,4-D + glyphosate mixture for the control of *Ambrosia trifida* L., *Conyza* spp., and *Amaranthus palmerii* S.Watson has been shown to reduce at pH values greater than 9.0. Knowledge regarding the actual value of pH in the tank-mixtures is widely recognized as a key issue to ensure, safe and efficient applications of synthetic auxin herbicides, especially dicamba. In the United States of America, spraying dicamba might require adjusting solution pH to values above 5.0 in order to decrease the likelihood of dicamba volatility (Witten 2019). By the literature previously cited, we found a possible increased dicamba volatility if this herbicide have been mixed with either glyphosate ammonium salt or the grass herbicides clethodim or haloxyfop-p-methyl (ACCase inhibitors), due to pH value lesser than 5.0. This should be considered in applications of theese herbicides thinkng on wide weed flora control with eudicots and monocots, in what sequential applications must be recommended.”

It is noteworthy that a pH value of 5.1 was measured in both glyphosate formulations containing a potassium salt formulation. Even if potassium salt formulation becomes the recommended glyphosate formulation for dicamba + glyphosate tank-mixing (Witten 2019) and in spite of a pH value narrowly above 5.0, such formulation might still increase volatility of diglycoamine (DGA) salt-based dicamba products (Mueller and Steckel 2019a). The pH value lesser of 5.0 observed for glyphosate formulations, containing ammonium salts which could be unsuitable for tank-mixing with dicamba (Witten, 2019), according found in the present study.

We compare the pH variation (y-axis) and them the pH measured in auxin-free pesticides solutions (x-asis). This approach allows for a clear visualization of how solution pH

varied when only auxin herbicides were present compared with pH values of their mixtures with the other pesticides, which adjusted well to a linear model. Negative pH variation occurred when the pH of mixtures was increased relative to pH measured in solutions containing only auxin herbicides. Conversely, pH variations yield large positive numbers when single pesticides displayed lower, more acidic pH values, as observed for glyphosate as well for the grass herbicides clethodim and haloxyfop-p-methyl. In these cases, variations were closer to 2.0 pH units or larger. For instance, an average pH value of 5.8 was measured in solutions containing only 2,4-D amine salt, but when this formulation was mixed with glyphosate ammonium salt (WG formulation), the final pH averaged 4.4. Applying equation 1 yielded a substantial tank-mixture pH variation of 1.4.

The efficacy of acaricides for the control of *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes) control as affected by spray tank pH at the moment of spraying, and the overall efficacy of the tested molecules was not altered even when spray tank pH was on the basic range (i.e. values greater than 7.0) (Prado et al. 2011). Similarly, spraying trifloxystrobin + tebuconazol or imidacloprid + beta-cyfluthrin using acidic spray tank mixture was did not affect their efficacy; as a result, no detrimental effects on wheat (*Triticum aestivum* L.) yields were observed relative to spraying at pH 6.5 (Stefen et al. 2017).

Dicamba-containing pesticide mixtures displayed a wide range of pH changes, with final pH values ranging from 3.7 to 6.5; as a comparison, a pH of 5.9 was measured in a solution containing only dicamba. Such pH variation is similar to results reported for dicamba BAPMA salt and remarkably similar to results with mixtures contained the DGA salt + adjuvant with VaporGrip® technology (Mueller and Steckel 2019b). Combined, these results suggest that the product itself might not present enough buffer capacity to prevent significant pH drops, which could lead to increased likelihood of dicamba volatility should spray-tank pH drop below 5.0 (Mueller and Steckel 2019a).

A similar trend was noticed regarding pH variation of pesticides alone (i.e. dissolved only in distilled water) relative to their mixtures with auxin herbicides. It should be emphasized that such linear regression analysis indicates that these auxin herbicides tend to display similar susceptibility to pH change when mixed with other pesticides, regardless of actual active ingredient or product formulation. The final pH values of the spray tank will thus largely depend on pH alterations set forth by additional products in the mixture. The literature is scarce regarding the optimum pH to be selected when spraying these products, and the results are centered around insect or disease control rather than spray tank alterations and possible issues while mixing products. Thus, this research can help farmers and consultants to decide about tank-mixtures with auxin herbicides to avoid losses for volatilization and drift as well as keep the efficacy for weed control.

Surface tension

Adding either dicamba or 2,4-D amine salt did not alter surface tension values of the distilled water base, as Silva-Matte et al. (2017) also observed in studies involving 2,4-D amine salt. Lower surface tension values might hasten pesticide penetration through the cuticle and increase active ingredient deposition, as has been shown for *Chenopodium album* L. and *Setaria viridis* L. P. Beauv. (Basi et al. 2012).

Fungicides employed at the present study scored lower surface tension values than did the tested insecticides, which could be related to the fact that fungicide solutions required the addition of adjuvants as per label recommendations (Agrofit 2020). Mixtures of 2,4-D choline salt and chlorantraniliprole or thiamethoxam + lambda-cyhalothrin promoted large drops in surface tension relative to their auxin herbicide-free counterparts. Lowering surface tension of insecticides prior to spraying might also positively affect their foliar absorption and molecule retention in the leaves. In a trial involving surface tension reducers (adjuvants), maize (*Zea*

mays L.) and wheat leaves had greater chlorantraniliprole insecticide amounts relative to the adjuvant-free treatments (Melo et al. 2015).

Dropcards variables

Dissolving pesticides into water tends to reduce droplet sizes relative to spraying of pure water (Creech et al. 2015). However, spraying auxin herbicides generally benefits from the use of coarse droplets ($>341\mu\text{m}$) in order to minimize movement onto susceptible vegetation (Alves et al. 2018), which could raise concerns related to human health and safety. However, it must be emphasized that nozzle tips employed at the present work do not normally produce a coarse spray, which might have contributed to these results. Similar nozzle tips are widely used by growers in Brazil, as evidenced by the fact that only 18% of the growers located at the state of Mato Grosso used nozzles which can produce a coarse spray (Chechetto et al. 2014). Even though VMD is not a key variable during systemic herbicide applications, such as those employed at this study, dicamba control of broadleaf weeds can be decreased using a coarse droplet compared to smaller droplet sizes (Butts et al. 2018). However, when spray drift potential as well as susceptibility of a wide range of plant species are taken into account (Oliveira et al. 2019), spraying with nozzle tips which produce a coarse droplet category must be prioritized (Hilz and Vermeer 2013).

General discussion

Results presented at this work can pave the way for safer, more efficient pesticide use for different purposes within agricultural settings. None of the tested mixtures resulted in physical incompatibility. Foaming was common across most pesticide mixtures, an issue which farmers also frequently deal with in the field. Spray tank pH values should be measured and adjusted for some pesticides to function properly, especially dicamba, as volatility can be

increased when solution pH is below 5.0. Importantly, none of the herbicides in this work were found to display significant pH buffering capacity. Furthermore, regardless of salt type, spraying only 2,4-D produced coarse droplets when this herbicide was mixed with either clethodim or haloxyfop-p-methyl herbicides, as well as with the fungicide mancozeb. Much lower surface tension values were recorded for 2,4-D choline salt relative to the amine salt or dicamba; however, surface tension values for the latter tended to approximate those of 2,4-D choline-containing solutions when other pesticides were present in the mixture.

Future work should focus on physiological responses of crops displaying tolerance to these herbicides as affected by pesticide mixtures – a frequent practice in Brazil and worldwide - as well as possible synergistic or antagonistic effects between mixed products on weed control. Studies involving possible adverse effects while mixing pesticides of different types, such as increased volatility and drift potential are necessary. No undesirable consequences from mixing pesticides - which could potentially affect use efficacy of insecticides and fungicides - were observed in the present study. Therefore, our results can orient proper use of auxin herbicides when mixing with other pesticides is needed, as their acreage is expected to increase substantially following the release of dicamba and 2,4-D tolerant crops in Brazil. For instance, lower surface tension values observed for 2,4-D choline salt might positively influence its weed control efficacy in the field relative to molecules carrying the amine salt. Information can also be used to decrease off-target movement associated with pH drop-induced increased dicamba volatility or undesirable droplet sizes during spraying.

Acknowledgements

We thank to the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for providing the scholarships for the students. In addition to the Federal University of Santa Maria (UFSM) and the Agricultural Engineering graduate program (PPGEA).

Disclosure statement

The authors do not have any conflict of interest.

Funding

This study was not financially supported by any agencies.

Data available statement

The data that support the findings of this study are openly available in “Portal de Periódicos CAPES” at <http://www.periodicos.capes.gov.br/>.

References

- ABNT. 2014. Brazilian Association of Technical Standards - ABNT. NBR 13875: 2014. Pesticides and the like - Evaluation of physical-chemical compatibility (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 13875:2014. Agrotóxicos e afins - Avaliação de compatibilidade físico-química). Rio de Janeiro. 12 p.
- Agrofit. 2020. Ministry of Agriculture, Livestock and Supply - General Coordination of Pesticides and Related Products / DFIA / DAS (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento–Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins/DFIA/DAS). Available on: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. [Accessed on: 24 April 2020]
- Alves GS, Kruger GR, Cunha JP. 2018. Spray drift and droplet spectrum from dicamba sprayed alone or mixed with adjuvants using air-induction nozzles. *Pesq Agropec Brasil*53 (6): 693-702.
- Basi S, Hunsche M, Noga G. 2013. Effects of surfactants and the kinetic energy of monodroplets on the deposit structure of glyphosate at the micro scale and their relevance to herbicide bio-efficacy on selected weed species. *Weed Res*. 53 (1): 1-11.

- Beckie HJ. 2011. Herbicide resistant weed management: focus on glyphosate. Pest Manag Sci.67 (9): 1037-1048.
- Botha GM, Burgos NR, Gbur EE, Alcober EA, Salas RA, Scott RC. 2014. Interaction of Glufosinate with 2,4-D, Dicamba, and Tembotrione on Glyphosate-resistant Amaranthus palmeri. J Exp Agric Int. 4 (4): 427-442.
- Butts TR, Samples CA, Franca LX, Dodds DM, Reynolds DB, Adams JW, Kruger GR. 2018. Spray droplet size and carrier volume effect on dicamba and glufosinate efficacy. Pest Manag Sci.74 (9): 2020-2029.
- Chechetto RG, Mota AAB, Antuniassi UR, Carvalho FK, Vilela CM, Arruda AC. 2017. Characterization of the application rate and spray nozzles used in the State of Mato Grosso (Caracterização da taxa de aplicação e pontas de pulverização utilizadas no Estado de Mato Grosso). Magistra 26 (1): 89-97.
- Creech CF, Henry RS, Fritz BK, Kruger GR. 2015. Influence of herbicide active ingredient, nozzle type, orifice size, spray pressure, and carrier volume rate on spray droplet size characteristics. Weed Technol. 29 (2): 298-310.
- Devkota P, Johnson WG. 2016. Glufosinate efficacy as influenced by carrier water pH, hardness, foliar fertilizer, and ammonium sulfate. Weed Technol. 30 (4): 848-859.
- Devkota P, Johnson WG. 2019. Influence of carrier water pH, foliar fertilizer, and ammonium sulfate on 2,4-D and 2, 4-D plus glyphosate efficacy. Weed Technol. 33 (4), 562-568.
- D
- Devkota P, Johnson WG. 2020. Efficacy of dicamba and glyphosate as influenced by carrier water pH and hardness. Weed Technol. 34 (1): 101-106.
- Fishel F.M. 2020. Tank mixing pesticides without Disasters. EDIS 2020(2). Available on: <https://journals.flvc.org/edis/article/view/117653> [Accessed on: 24 April 2020]

- Gazziero D. 2015. Mixtures of pesticides in tank, in Brazilian farms (Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil). *Planta Daninha* 33 (1): 83-92.
- Grossmann K. 2010. Auxin herbicides: current status of mechanism and mode of action. *Pest Manag Sci.* 66 (2): 113-120.
- Hilz E, Vermeer AW. 2013. Spray drift review: The extent to which a formulation can contribute to spray drift reduction. *Crop Prot.* 44: 75-83.
- Maciel CD, Guerra N, Oliveira Neto AM, Poletine JP, Bastos S, Dias NM. 2010. Static superficial tension of glyphosate and chlorimuron-ethyl tank mixtures with or without adjuvants (Tensão superficial estática de misturas em tanque de glyphosate+chlorimuron-ethyl isoladas ou associadas com adjuvantes). *Planta Daninha* 28 (3): 673-685.
- Melo AA, Usano-Alemany J, Guedes J, Hunsche M. 2015. Impact of tank-mix adjuvants on deposit formation, cuticular penetration and rain-induced removal of chlorantraniliprole. *Crop Prot.* 78: 253-262.
- Meyer CJ, Norsworthy JK, Kruger GR, Barber TL. 2016. Effect of nozzle selection and spray volume on droplet size and efficacy of Engenia tank-mix combinations. *Weed Technol.* 30 (2): 377-390.
- Mueller TC, Steckel LE. 2019. Dicamba volatility in humidomes as affected by temperature and herbicide treatment. *Weed Technol.* 33 (4): 541-546.
- Mueller TC, Steckel LE. 2019. Spray mixture pH as affected by dicamba, glyphosate, and spray additives. *Weed Technol.* 33 (4): 547-554.
- De Oliveira GM, Gandolfo MA., Oliveira RB., de Oliveira SM., Martins VA. 2019. Potential drift and injury of herbicides sprayed in a wind tunnel. *Engenharia Agrícola* 39 (1): 75-82.

- Petter FA., Segate D, Pacheco LP, Almeida FA, Alcântara Neto F. 2012. Physical incompatibility of herbicide and insecticide mixtures (Incompatibilidade física de misturas entre herbicidas e inseticidas). *Planta Daninha*, 30 (2): 449-457.
- Petter FA., Segate D, de Almeida FA, Neto FA, Pacheco LP. 2013. Physical incompatibility of mixing of insecticides and fungicides (Incompatibilidade física de misturas entre inseticidas e fungicidas). *Comunicata Scientiae* 4 (2): 129-138.
- Prado EP, Araújo DD, Raetano CG, Pogetto MH, Aguiar-Júnior HO, Christovam R.D. 2011. Effects of water hardness and pH in acaricide spray solutions on the control of *Brevipalpus phoenicis* on sweet orange fruit (Influência da dureza e potencial hidrogeniônico da calda de pulverização sobre o controle do ácaro-da-leprose em frutos de laranja doce). *Bragantia* 70 (2): 389-396.
- Sosnoskie LM, Culpepper AS, Braxton LB, Richburg JS. 2015. Evaluating the volatility of three formulations of 2,4-D when applied in the field. *Weed Technol.* 29 (2): 177-184.
- Silva-Matte SC, Costa NV, Pauly T, Coltro-Roncato S, Oliveira AC, Castagnara DD. 2014. Variability of breaking the surface tension of the droplet adjuvant (Aureo ®) as a function of local water catchment (Variabilidade da quebra da tensão superficial da gota pelo adjuvante (Aureo®) em função de locais de captação de água). *Agrarian* 7 (24): 264-270.
- Stauffer C.E. 1965. The measurement of surface tension by the pendant drop technique. *The journal of physical chemistry* 69 (6): 1933-1938.
- Stefen DL, Souza CA, Coelho CM. 2018. pH of water and tank mixture comprising growth regulator and agrochemicals in wheat. *J Exp Agric Int.* 19 (4): 1-11.
- Witten T. 2019. Understanding spray solution pH with Xtendimax with VaporGrip Technology. Available at: <https://monsanto.com/app/uploads/2019/03/UnderstandingSpray-Solution-pH-with-XtendiMax.pdf> [Accessed on: 23 April 2020]

Tables

Table 1. List of pesticides employed at the present work, and respective formulation types and use rates. Dicamba as well as 2,4-D choline and amine salts are the only auxin herbicides tested.

Active ingredient	Commercial product	Formulation ⁸	Rate
Herbicides			
2,4-D (amine salt)	U46 Prime [®]	SL	1.00 ¹
2,4-D (choline salt)	Enlist [®] Colex D [®]	SL	1.00 ¹
Dicamba (DGA ³ salt)	Aetectra [®]	SL	1.00 ¹
Glyphosate (IPA ⁴ + potassium salts)	Crucial [®]	SL	1.50 ¹
Glyphosate (potassium salt)	Zapp QI [®]	SL	1.50 ¹
Glyphosate (diammonium salt)	Roundup Original DI [®]	SL	1.50 ¹
Glyphosate (IPA salt)	Atanor 48 [®]	SL	1.50 ¹
Glyphosate (ammonium salt)	Nufosate WG [®]	WG	1.00 ¹
Clethodim ⁵	Poquer [®]	EC	0.50 ¹
Haloxyfop-p-methyl ⁶	Verdict R [®]	EC	0.50 ¹
Fungicides			
Trifloxystrobin+prothioconazole ⁷	Fox [®]	SC	0.40 ¹
Azoxystrobin+benzovindiflupir ⁶	Elatus [®]	WG	0.25 ²
Mancozeb	Unizeb Gold [®]	WG	2.50 ²
Insecticides			
Chlorantraniliprole	Premio [®]	SC	0.04 ¹
Thiamethoxam+lambda-cyhalothrin	Platinum Neo [®]	SC	0.25 ¹

¹L ha⁻¹; ²kg ha⁻¹; ³Diethylene glycolamine (*syn.* diglycoamine) salt; ⁴Isopropylamine salt; ⁵Veget'Oil[®] adjuvant added at 0.5% v/v; ⁶Assist[®] adjuvant added at 0.5% v/v; ⁷Aureo[®] adjuvant added at 0.5% v/v; ⁸Soluble concentrate (SL), water dispersible granules (WG), emulsifiable concentrate (EC), suspension concentrate (SC).

Table 2. Visual analysis of solution stability observed for either isolated or mixed pesticides. Presence (P) or absence (A) was scored for the following variables: flocculation (Flo), sedimentation (Sd), phase separation (Ps), lump formation (Lf), oil separation (Os), crystal formation (Cf), and foaming (Foa). Only treatments which resulted in the presence (P) of at least one of the variables assessed are shown in order to facilitate data visualization.

Treatments	Flo	Sd	Ps	Lf	Os	Cf	Foa
Glyphosate (diammonium salt)	A	A	A	A	A	A	P
Mancozeb	A	P	A	A	A	A	A
2,4-D choline+clethodim	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D choline+glyphosate (diammonium salt)	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D choline+glyphosate (ammonium salt)	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D choline+azoxystrobin+benzovindiflupir	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D choline+mancozeb	A	P	A	A	A	A	P
2,4-D amine+clethodim	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D amine+glyphosate (ammonium salt)	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D amine+azoxystrobin+benzovindiflupir	A	A	A	A	A	A	P
2,4-D amine+mancozeb	A	P	A	A	A	A	P
Dicamba+clethodim	A	A	A	A	A	A	P
Dicamba+glyphosate (diammonium salt)	A	A	A	A	A	A	P
Dicamba+glyphosate (ammonium salt)	A	A	A	A	A	A	P
Dicamba+azoxystrobin+benzovindiflupir	A	A	A	A	A	A	P
Dicamba+mancozeb	A	P	A	A	A	A	P

Table 3. Average pH values measured in solutions containing either distilled water (solvent) or isolated pesticides (column “Auxin herbicide-free”), or mixtures of these pesticides with either dicamba, and 2,4-D amine or choline salts (column “Plus auxin herbicide”).

Treatment	Auxin herbicide-free	Plus auxin herbicide		
		Dicamba	2,4-D amine	2,4-D choline
Distilled water (control)	6.1 ¹	5.9	5.8	5.6
Glyphosate (IPA ² +potassium salts)	5.0	5.1	5.1	5.1
Glyphosate (potassium salt)	5.1	5.1	5.1	5.1
Glyphosate (diammonium salt)	6.4	6.2	6.3	6.2
Glyphosate (IPA ² salt)	5.3	5.3	5.3	5.3
Glyphosate (ammonium salt) (WG)	4.3	4.3	4.4	4.4
Clethodim	3.4	3.8	4.5	4.3
Haloxyfop-p-methyl	3.5	3.7	4.4	4.3
Trifloxystrobin+prothioconazole	5.9	5.7	5.6	5.5
Azoxystrobin+benzovindiflupir	6.5	6.5	5.9	5.8
Mancozeb	6.2	6.2	6.0	5.8
Chlorantraniliprole	5.7	6.0	5.8	5.7
Thiamethoxam+lambda-cyhalothrin	5.8	5.8	5.8	6.3

¹Distilled water pH, which was used as solvent for all pesticides; ²Isopropylamine salt.

Table 4. Surface tension (mN m^{-1}) values recorded at multiple combinations of isolated or mixed pesticides, as well as distilled water (solvent).

Treatment	Auxin herbicide-free		Plus auxin herbicide				
	Dicamba	2,4-D amine	2,4-D choline				
Distilled water (control)	71.2 ¹	Aa ²	72.1	Aa	70.0	Ba	34.5 Cc
Glyphosate (IPA ³ +potassium salts)	32.0	Af	26.9	Ci	29.3	Bg	27.6 Cf
Glyphosate (potassium salt)	34.9	Ae	35.5	Af	33.3	Bf	34.1 Bc
Glyphosate (diammonium salt)	32.2	Af	29.6	Bh	30.2	Bg	27.7 Cf
Glyphosate (IPA ³ salt)	30.7	Af	28.4	Bh	28.9	Bg	26.6 Bf
Glyphosate (ammonium salt) (WG)	40.5	Ad	36.6	Be	38.4	Bd	29.1 Ce
Clethodim	40.4	Ad	37.2	Be	37.6	Bd	36.0 Bb
Haloxyfop-p-methyl	35.0	Be	43.8	Ad	34.6	Be	33.9 Bc
Trifloxystrobin+prothioconazole	31.1	Bf	35.0	Af	32.0	Bf	31.5 Bd
Azoxystrobin+benzovindiflupir	35.7	Ae	36.1	Af	36.0	Ae	35.5 Ab
Mancozeb	31.6	Af	32.2	Ag	30.6	Ag	30.6 Ad
Chlorantraniliprole	67.3	Ab	63.3	Bb	58.9	Cc	35.6 Db
Thiamethoxam+lambda-cyhalothrin	64.9	Ac	51.9	Bc	65.9	Ab	41.2 Ca
CV ⁴ (%)					4.7		

¹Distilled water surface tension, which was used as solvent for all pesticides; ²Values followed by the same upper-case letter within rows, and lower-case letter within columns are not statistically different according to Scott-Knott's test ($\alpha = 0.05$); ³Isopropylamine salt; ⁴Coefficient of variation.

Table 5. Average droplet density (number of droplets cm⁻²) values measured at multiple combinations of isolated or mixed pesticides, as well as distilled water (solvent).

Treatment	Auxin herbicide- free	Plus auxin herbicide					
		Dicamba		2,4-D amine		2,4-D coline	
Distilled water (control)	216.1 ¹	Cc ²	480.5	Aa	479.2	Aa	326.3
Glyphosate (IPA ³ +potassium salts)	419.4	Aa	313.9	Bb	361.7	Ab	295.5
Glyphosate (potassium salt)	361.3	Aa	344.8	Ab	366.9	Ab	326.5
Glyphosate (diammonium salt)	438.2	Aa	364.3	Ab	376.1	Ab	370.1
Glyphosate (IPA ³ salt)	391.0	Aa	300.7	Ab	327.3	Ac	318.9
Glyphosate (ammonium salt) (WG)	412.7	Aa	471.1	Aa	403.7	Ab	340.3
Clethodim	222.9	Ac	272.0	Ab	268.8	Ac	272.8
Haloxlyfop-p-methyl	249.0	Ac	281.4	Ab	277.0	Ac	293.7
Trifloxystrobin+prothioconazole	294.2	Ab	300.6	Ab	298.5	Ac	257.7
Azoxystrobin+benzovindiflupir	242.1	Ac	238.5	Ab	286.5	Ac	277.5
Mancozeb	295.5	Ab	274.9	Ab	324.2	Ac	252.3
Chlorantraniliprole	329.9	Ab	354.4	Ab	388.4	Ab	316.2
Thiamethoxam+lambda-cyhalothrin	294.3	Ab	345.3	Ab	323.1	Ac	331.0
CV ⁴ (%)						16.3	

¹Distilled water average droplet density in the absence of any pesticides; ²Values followed by the same upper-case letter within rows, and lower-case letter within columns are not statistically different according to Scott-Knott's test ($\alpha = 0.05$); ³Isopropylamine salt; ⁴Coefficient of variation.

Table 6. Volume median diameter (VMD, expressed in μm) values observed at multiple combinations of isolated or mixed pesticides, as well as distilled water (solvent).

Treatment	Auxin herbicide-free		Plus auxin herbicide					
	Dicamba	2,4-D amine	2,4-D choline					
Distilled water (control)	475.5 ¹	Aa ²	257.9	Cb	257.9	Cd	293.4	Bc
Glyphosate (IPA ³ +potassium salts)	283.9	Bc	328.8	Aa	318.7	Ac	318.7	Ac
Glyphosate (potassium salt)	288.3	Ac	288.3	Ab	293.4	Ad	303.5	Ac
Glyphosate (diammonium salt)	283.2	Ac	293.4	Ab	293.4	Ad	303.5	Ac
Glyphosate (IPA ³ salt)	278.2	Bc	328.8	Aa	293.4	Bd	323.7	Ac
Glyphosate (ammonium salt)	293.4	Bc	278.2	Bb	333.8	Ab	349.0	Ab
Clethodim	359.1	Bb	348.0	Ba	394.5	Aa	359.1	Ba
Haloxlyfop-p-methyl	359.1	Ab	323.7	Ba	374.3	Aa	379.4	Aa
Trifloxytrobin+prothioconazole	308.5	Ac	323.7	Aa	338.9	Ab	338.9	Ab
Azoxystrobin+benzovindiflupir	328.8	Ab	354.1	Aa	323.7	Ac	338.9	Ab
Mancozeb	333.8	Bb	333.8	Ba	384.4	Aa	369.2	Aa
Chlorantraniliprole	278.2	Bc	273.1	Bb	283.2	Bd	318.7	Ac
Thiamethoxam+lambda-cyhalothrin	303.5	Ac	303.5	Ab	288.3	Ad	288.3	Ac
CV ⁴ (%)					5.9			

¹Distilled water VMD in the absence of any pesticides; ²Values followed by the same upper-case letter within rows, and lower-case letter within columns are not statistically different according to Scott-Knott's test ($\alpha = 0.05$); ³Isopropylamine salt; ⁴Coefficient of variation.

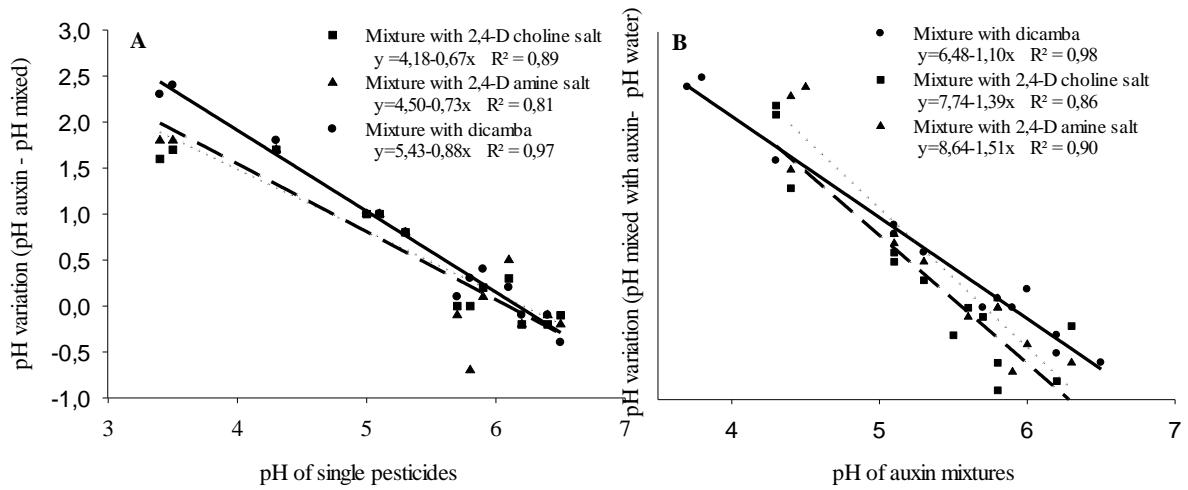
Figure

Figure caption

Fig. 1. Linear regression analysis performed on pH variations among the auxin herbicides 2,4-D choline (■), 2,4-D amine (▲), and dicamba (●). Figure 1A presents equation 1 results (y-axis) and compares them to pH measured in auxin herbicide-free pesticides solutions (x-axis). Specific information regarding pH values for each treatment is provided on Table 3. Figure 1B A depicts pH variation of pesticides alone relative to values measured when these were mixed with auxin herbicides.

3 ARTIGO CIENTÍFICO II (Artigo nas normas da revista *Bioscience Journal*).

Adjuvant interference on spray solution properties of 2,4-D and dicamba herbicides and their efficacy for *Ipomoea* spp. control

Interferência de adjuvantes nas propriedades de calda dos herbicidas 2,4-D e dicamba e sua eficácia no controle de *Ipomoea* spp.

Roberto Costa AVILA NETO¹; Adriano Arrué MELO²; André da Rosa ULGUIM²; Rafael Munhoz PEDROSO³; Geovana Facco BARBIERI⁴; Cassiano Salin PIGATTO⁴; Eric Fernandes LUCHESE⁵

1. Engenheiro Agrônomo, mestrando em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). roberto.aneto@hotmail.com; 2. Engenheiro Agrônomo, Doutor, Professor do Departamento de defesa fitossanitária, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM); 3. Engenheiro Agrônomo, Doutor, Professor do departamento de fitotecnia, Universidade do Estado de São Paulo (USP); 4. Engenheiro Agrônomo, mestrando em Fitossanidade, Universidade Federal de Pelotas (UFPel). 5. Engenheiro Agrônomo, mestrando em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

Abstract

Synthetic auxin herbicides constitute major alternatives for managing tough-to-kill weeds such as *Ipomoea* spp. Adjuvant use is known to positively affect the biological efficacy of pesticides by modifying key spraying solution and droplet properties. Determining to what extent the use of adjuvants could change spray solution parameters and affect synthetic auxin herbicides' efficiency for *Ipomoea* spp. control were the research goals. The study was conducted in two phases: laboratory and field, respectively. In the laboratory, the pH, the surface tension, and the resources of the herbicide drops were measured. In the field, weed control was evaluated. All adjuvants modified spray solution properties, lowering surface tension values. Most adjuvants decreased pH values as well as number and density of droplets due to an increase in droplet size. Regardless of adjuvant usage, *Ipomoea* spp. control levels rose more rapidly following 2,4-D spraying rather than dicamba, resulting in lower biomass accumulation when the former was used. Dicamba-containing treatments displayed slightly but significantly lower *Ipomoea* spp. control levels at the end of the evaluation period. Herbicide efficacy for *Ipomoea* spp. control was not improved upon the addition to the spray solution of any of the tested adjuvants. Adjuvant use altered spraying solution and droplet properties. 2,4-D spraying allowed for lower *Ipomoea* spp. biomass and greater control levels relative to dicamba, suggesting it might constitute a better option for *Ipomoea* spp. control. Even though herbicide efficacy was not improved with adjuvants, their use should still be considered given favorable spraying solution alterations, mainly with some alteration in droplet sizes despite the use of similar spray nozzles tips - maintaining weed control efficacy.

Keywords: MorningGlories; Auxin; pH; Surface Tension.

Resumo

Os herbicidas mimetizadores da auxina constituem alternativas importantes para o manejo de plantas daninhas de difícil controle, como *Ipomoea* spp. Sabe-se que o uso de adjuvante afeta positivamente a eficácia biológica dos pesticidas, modificando as principais propriedades da solução e do espectro de gotas da pulverização. Os objetivos desse trabalho foram determinar em que medida o uso de adjuvantes pode alterar os parâmetros da solução de pulverização e afetar a eficiência dos herbicidas mimetizadores da auxina para *Ipomoea* spp. Os estudos foram conduzidos em duas fases: em laboratório e em campo. Em laboratório foi avaliado o pH, tensão superficial e características das gotas dos herbicidas. Em campo foi avaliado o controle da planta daninha. Todos os adjuvantes modificaram as propriedades da solução de pulverização, diminuindo os valores de tensão superficial. A maioria dos

adjuvantes diminuiu os valores de pH, bem como o número e a densidade de gotas. Independentemente do uso de adjuvante, os níveis de controle de *Ipomoea* spp. aumentaram mais rapidamente após a pulverização com 2,4-D do que com o dicamba, resultando em menor acúmulo de biomassa quando o primeiro foi usado. Os tratamentos contendo dicamba apresentaram ligeiramente menor controle de *Ipomoea* spp. A aplicação de 2,4-D promoveu menor biomassa e maiores níveis de controle em relação ao dicamba de *Ipomoea* spp., sugerindo que possa constituir uma opção melhor de controle. Embora a eficácia do herbicida não tenha sido melhorada com adjuvantes, seu uso ainda deve ser considerado com alterações favoráveis da solução de pulverização, principalmente tamanhos de gotas em qualquer uso de pontas de pulverização - mantendo a eficácia do controle de plantas daninhas.

Palavras-chave: Corriola; Auxinas; pH; Tensão superficial.

1 INTRODUCTION

Synthetic auxins are an important class of herbicides, which reproduce the action of endogenous hormones naturally present in plants, albeit with more persistent and intense physiological effects (GROSSMANN 2010). The development and release of auxin-tolerant crops are expected to lead to the more frequent use of auxin herbicides in Brazil, where these are commonly used in pre-plant applications in association with glyphosate for improved control of glyphosate-tolerant or -resistant weeds (GREEN 2014; TAKANO et al., 2013).

Many weed species in the *Ipomoea* genus (Convolvulaceae) currently present management challenges to growers in Brazil and worldwide. These tough-to-kill weeds are commonly called “morning glories” and display annual life cycles and long, creeping stems (CAMPOS et al., 2009). Due to their natural tolerance to glyphosate, *Ipomoea* spp. chemical control requires the use of other herbicides. For instance, *Ipomoea triloba* L. control is more easily achieved with the synthetic auxin herbicide 2,4-D rather than glyphosate applications (CHAUHAN and ABUGHO, 2012) similarly, *Ipomoea lacunosa* L. can be properly managed via dicamba or 2,4-D applications (LEON et al., 2016).

Weed control levels achieved with auxin herbicides can be severely affected by the spraying technology utilized during applications. The addition of adjuvants such as methylated soybean oil to ¹⁴C-aminocyclopyrachlor has been shown to hasten the absorption of this auxin herbicide in *Albizia julibrissin* Durazz. Plants (KOEPKE-HILL et al., 2012). This demonstrates the potential for adjuvants to play a major role in increasing the biological efficacy of pesticides, especially herbicides. Some benefits resulting from adjuvant usage derive from processes taking place in the spraying tank-mix, such as pH and droplet size and quantity alterations, and reduction of surface tension (GIMENES et al., 2013; MELO et al., 2019).

Spraying solution pH can greatly impact pesticide efficacy. For instance, faster herbicide degradation in the tank-mix has been reported for bromoxynil and trifluralin herbicides when the spray solution pH is slightly above 7.0 (CHELME-AYALA et al., 2010). There can be, however, opposite responses as control of *Ambrosia trifida* L. and *Chenopodium album* L. achieved with saflufenacil applications has been shown to be improved when solution pH was around 9.0 (ROSKAMP and JOHNSON, 2013). Similarly, ammonium-glufosinate has been shown to control *A. trifida* more effectively and *Amaranthus palmeri* S. Watson. plants when spraying solution pH is in 9.0 too (DEVKOTA and JOHNSON, 2016), further demonstrating the importance of adjusting spray solution pH when dealing with herbicide molecules capable of acquiring charges (i.e. undergoing dissociation).

Adjuvant-induced changes in spray solution surface tension have also been shown to impact herbicide efficiency. Lower surface tension can improve herbicide spray wettability by reducing the contact angle between water droplets and leaves (COSTA et al., 2017; MELO et al., 2013). Interactions among adjuvants and herbicide molecules can impact other spraying mixture properties such as average droplet sizes, with direct implications on pesticide use and efficacy. Droplet size alterations might impair weed control efficiency of either systemic or contact herbicides, also leading to greater spray drift potential and damage to non-target organisms (BUTTS et al., 2018). Studies evaluating the efficacy of dicamba and 2,4-D herbicides sprayed at average droplet sizes ranging from 204 to 628 µm found a significant drop in control efficacy of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants when fine droplet sizes were used (e.g. 228 µm and below) (CREECH et al., 2016).

There is a pressing need for new studies to evaluate possible effects and interactions arising from the use of different adjuvants when mixed with either 2,4-D or dicamba herbicides. Such information has clear implications on decision-making made at the field level, as adjuvant usage can prove a key factor affecting 2,4-D and dicamba efficiency for weed control. The objective of this research study was to assess whether the addition of several adjuvants to either 2,4-D or dicamba herbicides can (a) modify spraying solution properties, such as surface tension, solution pH and droplet sizes, and (b) impact *Ipomoea* spp. control efficiency.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Laboratory studies: spray solution properties

The first phase of this study was conducted in research laboratories located at the Department of Plant Defense of the Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria RS, Brazil. In order to determine spray solution parameters of herbicide and adjuvant associations, several treatments were arranged in a 2x9 factorial scheme at which factor A consisted of 2,4-D and dicamba herbicides. Factor B was comprised of eight commercially available adjuvants and untreated control treatment, as indicated in Table 1.

Herbicide rates were chosen following recommendations for *Ipomoea grandifolia* L. control (BRAZIL'S MINISTRY OF AGRICULTURE, 2019). For each treatment (Table 1), 500 ml of solution were prepared using deionized water (pH 6.5); 200 ml were then used for measuring solution pH and surface tension. Measurements of the latter were taken in a Goniometer (DSA25 Drop Shape Analyzer, KRUSS GmbH, Hamburg, Germany) using the pendant drop technique (STAUFFER, 1964). Solution pH was measured using a hm-1072 portable digital pHmeter (Highmed Solutions, Sao Paulo, SP Brazil) following calibration with buffer solutions, as required; readings were taken on 100 ml of solution from each treatment.

Table 1. List of herbicides and adjuvants employed at the present work, and respective use rates.

Herbicides (Commercial products)	Active ingredient	Rate ¹ (g ae ha ⁻¹)
U-46 prime®	2,4-D	480
Atecta®	Dicamba	480
Adjuvants (Commercial products)	Active ingredient	Class
DASH®HC	Fatty acid esters+ alkoxylated alcohols- phosphate esters	Mineral oil
Li700®	Phosphatidylcholine + propionic acid	Multifunctional
NAFT®	Nitrogen	Multifunctional
Orobor®	Orange residue oil	Multifunctional
TA35®	Sodium Lauryl Ether Sulfate	Multifunctional
Extremo®	fatty acid methyl esters of vegetable oils	Antievaporant and tensoactive
Veget'Oil®	Fatty acid esters of vegetable origin	Vegetable oil
Silwet® L-77	Trisiloxane ethoxylate	Adhesive spreader

¹Acid equivalent.

The remaining amount of 300 ml per treatment was employed at trials aiming at assessing spray solution characteristics. To this end, treatments were applied using a bench-type track sprayer (DeVries Manufacturing, Hollandale, MN) equipped with XR 100015 flat-fan nozzles (Spraying Systems, Wheaton, IL) calibrated to deliver 150 L ha⁻¹ at 206 kPa. For each treatment (Table 1), three water-sensitive paper pieces were placed along the spraying chamber to collect aqueous droplets during the application. The evaluated characteristics were droplet density (number of droplets cm⁻²), number of droplets, mean droplet diameter (μm), and volumetric mean diameter (VMD, expressed in μm), as well as coverage (%). Analyses were performed using the software DropScope (SprayX Spraying Experts, Sao Carlos, SP Brazil).

2.2 Field studies: *Ipomoea* spp. control levels following 2,4-D and dicamba applications

Field trials were conducted at UFSM's Department of Plant Defense station. An additional treatment consisting of untreated control means, yielding a 2x9+1 factorial scheme (Table 1).

Experimental units consisted of 7.5 m² plots. Prior to treatment spraying, an application of sethoxydim at 184 g a.i. ha⁻¹ ensured plots were rid of grassy weeds. The remaining broadleaf weed flora was then characterized, and *Ipomoea* spp. prevailed as the most frequent and homogenous species with an average density of 4.8 plants m⁻²; these were chosen as targets for 2,4-D and dicamba herbicide applications.

Treatments (Table 1) were sprayed using a CO₂-pressurized backpack sprayer equipped with XR 100015 flat-fan nozzles calibrated to deliver 150 L ha⁻¹ at 206 kPa. At the time of spraying, *Ipomoea* spp. plants were at the 5-leaf growth stage. Percent weed control was then evaluated from 7 to 28 days after treatment (DAT) using a 0-to-100 scale, at which 0 indicates the absence of herbicide-induced symptoms, whereas 100 stands for plant death (FRANS, 1986). Aboveground biomass was harvested at 28 DAT from a 0.25 m² area randomly chosen at the corners of each plot; plant samples were taken to a hot air dryer at 60 °C. Upon reaching constant weight, dry aboveground biomass was determined for each sample, and results presented on a per square meter basis.

2.3 Experimental design and data analysis

Laboratory trials were conducted following a completely random design, whereas field studies followed a randomized complete block design. Surface tension measurements taken using the goniometer were replicated 10 times to ensure consistency of results and were expressed in mN m⁻¹. Three pieces of water-sensitive paper were used per treatment for measurements of droplet density, quantity, and size, as well as coverage, and constituted replications. Experimental units were replicated four times during field trials. Data were subject to analysis of variance (ANOVA) using the expdes.pt package on R (R Core Team, Vienna, Austria) (FERREIRA et al., 2014) and pooled in the absence of a significant treatment by run interaction. Treatment means were compared using Scott-Knott's test ($\alpha = 0.05$) when appropriate.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effects on spray solution and droplet properties

Analysis of data normality (Shapiro-Wilk test) and homogeneity (O'Neill-Matthews test) indicated no data transformation was required. Adjuvants affected spray solution and droplet parameters differently across treatments. Analysis of variance indicated a significant interaction between factor A (2,4-D and dicamba herbicides) and B (adjuvants) for surface tension values (Table 2). However, no significant AxB interaction was observed for droplet density, number, mean diameter, and volumetric mean diameter, as well as coverage.

3.1.1 Effects on spray solution pH

The addition of most adjuvants to the spray solution lowered average pH values (Table 2); products such as DASH® HC and Li700®, when mixed with dicamba, caused the pH to drop to values below 4.0. However, Extremo® and Silwet® L-77 adjuvants increased solution pH to values near or above 7.0. Given that the optimum pH values for 2,4-D applications range from 4 to 6 (DEVKOTA and JOHNSON, 2019). Some adjuvants could decrease weed control efficacy achieved by 2,4-D applications due to less-than-optimal spraying conditions. Such deleterious effect, however, was not observed at the present work, as presented in item 3.2. Literature is scarce regarding spray solution pH impacts on dicamba use and efficiency. Spraying dicamba when tank-mix pH drops below 5.0 is illegal since it increases its volatility (and hence drift) potential (MUELLER and STECKEL, 2019) suggesting that employing DASH® HC or Li700® in dicamba applications might require the use of additional products to increase spray solution pH.

Table 2. Average pH and surface tension values for multiple combinations between adjuvants and 2,4-D or dicamba herbicides.

Adjuvants	pH	Surface tension (mN m ⁻¹)
-----------	----	---------------------------------------

	Herbicides			
	2,4-D	Dicamba	2,4-D ¹	Dicamba
No adjuvant	5.8	5.9	70.05 Ba	72.17 Aa
DASH®HC	4.4	3.5	44.11 Ab	41.68 Bb
Li700®	4.2	3.9	36.98 Ad	37.09 Ac
NAFT®	5.6	5.8	41.29 Ac	42.82 Ab
Orobó®	5.6	5.8	30.32 Bf	32.28 Ad
TA35®	5.7	5.7	32.79 Ae	33.69 Ad
Extremo®	7.2	7.2	25.37 Ag	25.60 Ae
Veget’Oil®	5.7	5.7	30.78 Bf	33.51 Ad
Silwet® L-77	6.6	7.2	19.89 Bh	22.06 Af
CV (%)	-	-	4.78	

¹ Values followed by the same lower-case letter within columns and upper-case letters within lines are not statistically different according to Scott-Knott’s test ($\alpha = 0.05$).

3.1.2 Surface tension changes in response to adjuvant usage

Adding adjuvants to the spray solution significantly lowered its surface tension relative to the control solution, which was kept adjuvant-free throughout the trial (Table 2). Regardless of herbicide present in the mix, Silwet® L-77 caused the largest drop in surface tension, followed by Extremo®. Similar results can be found in the literature, as Silwet® L-77 also caused a large decrease in surface tension when added to glyphosate or saflufenacil herbicides (CASTRO et al., 2018). It should be noted that such decrease in surface tension caused by adjuvants could potentially increase the amount of pesticide active ingredient which gets retained at the foliage and improve its efficacy, as has been shown for the insecticide chlorantraniliprole when sprayed onto maize (*Zea mays* L.) plants (MELO et al., 2019). Accordingly, better retention of herbicide molecules onto the leaf surface could lead to greater weed control levels, since a lack of proper coverage is known to lead to poor weed control (BUTTS et al., 2018). It is also noteworthy the fact that DASH® HC caused a larger drop in surface tension when it was added to dicamba relative to 2,4-D-containing solutions; however, an opposite response was observed for Silwet® L-77, Orobó® and Veget’Oil® adjuvants (Table 2), indicating that responses are active ingredient-specific, demanding each case be carefully analyzed.

In some nozzles, such large drops in surface tension values set forth by adding adjuvants to the spray solution might cause an overall reduction in droplet sizes, which, in turn, is known to dictate drift potential onto non-target organisms, except for air injection nozzles, whose effect is the opposite (MOTA and ANTUNIASSI, 2013). Lowering interfacial tension knowingly promotes emulsification and eases droplet break-up, hence facilitating droplets rupture as they exit through the nozzle tip’s orifice (DE SCHAMPHELEIRE et al., 2009) potentially increasing drift losses and damage to non-target areas, which cannot be overlooked when auxin herbicides are sprayed. Therefore, choosing an adjuvant for auxin herbicide spraying represents an essential step to prevent an excessive decrease in surface tension values which could lead to large drift losses and decrease weed control efficacy.

3.1.3 Coverage and droplet density, number, and size

Coverage values ranged from 20.5 to 42.9%. Treatments containing 2,4-D had an overall larger droplet density and number, as well as coverage relative to treatments containing dicamba (Table 3). 2,4-D’s better coverage of water-sensitive paper might be related to its ability to lower surface tension values, suggesting the latter could effectively improve foliage coverage. Droplet density and number (Table 3) varied differently across adjuvant sources; however, most adjuvants were found to decrease mean droplet density and droplet numbers, as they caused an increase in mean droplet diameters relative to the adjuvant-free control treatment. Exceptions to this statement were treatments with Orobó®, TA35® and Extremo®, which scored similar values of droplet density and droplet numbers relative to

the control treatment. It should be noted, however, that the largest decrease in surface tension caused by Extremo® and Silwet® L-77 adjuvants could have increased the values of these variables by allowing for droplet coalescence to take place.

Adding DASH®HC and Veget’Oil® to the solution was found to cause the largest increase in droplet volumetric mean diameter (VMD; Table 3) across all treatments, producing extremely coarse and coarse droplet sizes, respectively. However, all other treatments produced droplet sizes that fall within the medium-size category according to the classification system developed by the “American Society for Agricultural and Biological Engineers” (HEWITT, 2008), as was also observed for the control treatment that was kept adjuvant-free throughout this trial. Accordingly, mean droplet diameters were also the largest when DASH®HC and Veget’Oil® were used relative to other treatments. Such larger droplet sizes, in turn, resulted in these adjuvants displaying the lowest number of droplets of all treatments (Table 3). Adding products to the spray solution mix is known to potentially alter droplet sizes. Adding ammonium sulfate and polymers to the spray solution have been shown to cause droplet size increases relative to the isolated dicamba application (Roskamp and Johnson, 2013). Overall, these results suggest that DASH®HC and Veget’Oil® could be used when larger droplets sizes are desired, which in turn is known to decrease drift losses – a major issue when dealing with auxin herbicide applications due to their potential damage to broadleaf crops in the surrounding areas.

Table 3. Droplet density and number, coverage, volumetric mean diameter (VMD) and mean diameter values obtained for 2,4-D and dicamba combinations with adjuvants.

Treatment	Droplet ¹ density (number of droplets cm ⁻²)	Number of droplets	Coverage (%)	VMD (μm)	Mean diameter (μm)
Herbicides					
2,4-D	380.50 a	1982.85 a	30.02 a	347.92 a	166.93 a
Dicamba	323.81 b	1689.52 b	26.87 b	337.81 a	167.68 a
Adjuvants					
No adjuvant	479.92 a	2552.00 a	27.28 b	257.99 e	141.35 d
DASH®HC	224.82 c	1195.00 c	42.87 a	637.50 a	235.60 a
Li700®	152.72 c	1666.33 b	28.61 b	341.46 c	166.70 c
NAFT®	328.65 b	1648.66 b	26.67 b	311.11 d	163.88 c
Orobora®	430.22 a	2289.33 a	28.62 b	278.23 e	151.69 d
TA35®	423.40 a	2161.33 a	27.84 b	275.69 e	151.24 d
Extremo®	452.09 a	2390.33 a	27.85 b	265.58 e	145.42 d
Veget’Oil®	152.72 c	813.33 c	20.51 c	419.87 b	193.51 b
Silwet® L-77	352.54 b	1809.33 b	25.95 b	298.46 e	156.33 c
CV (%)	19.97	20.08	11.31	7.23	11.31

¹ Values followed by the same lower-case letter within columns are not statistically different according to Scott-Knott’s test ($\alpha = 0.05$).

3.2 Efficacy of 2,4-D/dicamba-adjuvants associations for *Ipomoea* spp. Control

Analysis of variance indicated a significant AxB interaction for *Ipomoea* spp. control levels at 7, 14, and 21 DAT (Table 4), as well as dry aboveground biomass (Table 5). At 28 DAT, only the untreated control treatment had significantly lower *Ipomoea* spp. control levels (data not shown). Treatments containing 2,4-D were found to display greater percent control levels relative to those containing dicamba at 7 and 14 DAT (Table 4), indicating faster herbicidal action; however, albeit still significant, such differences decreased at 21 and 28 DAT.

Both control and dry aboveground biomass data (Tables 4 and 5, respectively) indicate that the use of adjuvants did not increase 2,4-D phytotoxicity in *Ipomoea* spp. plants. Most *Ipomoea* spp. control values were similar to the adjuvant-free treatment, as was the case for all dry aboveground biomass results following 2,4-D spraying, regardless of the addition of adjuvants to the solution mix. Therefore, differences in the spray solution and droplet properties caused by adjuvants did not seem to have impacted 2,4-D performance at the present study.

Table 4. *Ipomoea* spp. control levels at 7, 14, and 21 after treatment (DAT) for multiple 2,4-D and dicamba combinations with adjuvants.

Adjuvants	7 DAT				14 DAT				21 DAT			
					Herbicides							
	2,4-D ¹		Dicamba		2,4-D		Dicamba		2,4-D		Dicamba	
No adjuvant	63	Aa	43	Ba	98	Aa	67	Bb	99	Aa	88	Ba
DASH®HC	69	Aa	37	Ba	99	Aa	68	Bb	99	Aa	82	Bb
Li700®	62	Aa	30	Bb	98	Aa	70	Bb	98	Aa	88	Ba
NAFT®	62	Aa	38	Ba	99	Aa	76	Ba	99	Aa	87	Ba
Orobor®	57	Ab	33	Bb	99	Aa	75	Ba	99	Aa	83	Bb
TA35®	61	Aa	38	Ba	99	Aa	72	Ba	99	Aa	92	Ba
Extremo®	53	Ab	25	Bb	98	Aa	65	Bb	99	Aa	87	Ba
Veget’Oil®	53	Aa	25	Ba	98	Aa	65	Bb	99	Aa	83	Bb
Silwet® L-77	59	Ab	37	Ba	96	Aa	69	Bb	99	Aa	88	Ba
Factorial ²	47.29				84.19				92.91			
Untreated control	0				0				0			
CV (%)	11.6				6.94				4.28			

¹ Weed control values are percent control compared to untreated plants; values followed by the same lower-case letter within columns, and upper-case letter within lines are not statistically different according to Scott-Knott’s test ($\alpha = 0.05$). Upper-case letters are comparisons across evaluation dates only.

² Difference between the grand experimental average and the additional untreated control treatment, according to Scott-Knott’s test ($\alpha = 0.05$).

At 14 DAT, dicamba control of *Ipomoea* spp. plants was slightly better when NAFT®, Orobor®, and TA35 were added to it. Lower percent control values at 21 DAT were noticed when DASH®HC, Veget’Oil®, and Orobor® adjuvants were used; however, such differences disappeared at 28 DAT. Similarly, to 2,4-D, the use of adjuvants did not increase dicamba phytotoxicity onto *Ipomoea* spp. plants, in spite of any droplet size and surface tension alterations, mentioned previously. Due to its faster action, 2,4-D-containing treatments scored lower dry aboveground biomass values in comparison to treatments containing dicamba (Table 5). Among adjuvants, there were no observed differences when these were added to 2,4-D. However, adding Veget’Oil®, TA35®, and Li700® to dicamba was found to allow greater dry biomass accumulation relative to all other treatments, including the adjuvant-free control. Despite these differences, *Ipomoea* spp. control at 28 DAT (last evaluation date) following dicamba applications was similar across treatments. The efficient use of auxin herbicides for *Ipomoea* spp. control is knowingly dependent on applications taking place at the recommended growth stage (OSIPE et al., 2017). 2,4-D spraying onto adult developed *I. triloba* plants have been shown to lead to poor control levels, whereas the use of adjuvants could help increase control efficacy in those situations

(Campos et al., 2009). The addition of non-ionic surfactants and paraffin oil-based adjuvants to fomesafen and bentazon-containing tank-mixes, respectively, was found to improve broadleaf weed control when plants were sprayed at more advanced growth stages (BELLINDER et al., 2003). These results exacerbate the importance of choosing which adjuvant to add to herbicide tank-mixes, as some might present an alternative to modify spray solution and drop properties without causing loss of herbicidal efficacy, as shown at the present work.

Table 5. Dry aboveground biomass (DAB) of *Ipomoea* spp. plants collected at 28 days after treatment (DAT) with multiple 2,4-D or dicamba combinations with adjuvants.

Adjuvants	DAB 28 DAT (g m ⁻²)	
	Herbicides	
	2,4-D ¹	Dicamba
No adjuvant	28 Ba	63 Ab
DASH®HC	27 Ba	60 Ab
Li700®	34 Ba	94 Aa
NAFT®	45 Aa	47 Ab
Orobor®	34 Ba	67 Ab
TA35®	37 Ba	97 Aa
Extremo®	32 Ba	68 Ab
Veget’Oil®	52 Ba	88 Aa
Silwet® L-77	59 Aa	35 Ab
Factorial ²	54	
Untreated control	132	
CV (%)	27.99	

¹ Values followed by the same lower-case letter within columns and upper-case letters within lines are not statistically different according to Scott-Knott’s test ($\alpha = 0.05$).

² Difference between the grand experimental average and the additional untreated control treatment, according to Scott-Knott’s test ($\alpha = 0.05$).

4 CONCLUSIONS

All adjuvants employed at the present work caused a variety of modifications on spray solution properties such as its pH, also leading to lower surface tension values. Most adjuvants caused an overall decrease in number and density of droplets due to an increase in droplet diameter and volumetric mean diameter. The addition of adjuvants to 2,4-D or dicamba applications interfered with their herbicidal efficacy for *Ipomoea* spp. control. 2,4-D had a quicker effect on *Ipomoea* spp. control relative to dicamba, regardless of adjuvant usage, resulting in lower dry aboveground biomass accumulation when treatments contained 2,4-D rather than dicamba. However, dicamba-containing treatments displayed slightly lower *Ipomoea* spp. control levels at the end of the evaluation period following herbicide usage. Lastly, the efficacy of neither 2,4-D nor dicamba was improved when adjuvants were added to the spraying solution. Their use, however, should still be considered given the alterations that took place in the spraying solution, especially with a relation with the possible spray drift losses with this nozzle and adjuvants.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to recognize and thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES/Brazil) for providing financial aid and scholarships, and staff at the Department of Crop Protection (UFSM/RS, Brazil) for their help during field and lab work related to this project.

REFERENCES

- BELLINDER, R. R., and ARSENOVIC, M. and SHAH, D. A. and RAUCH, B. J. Effect of weed growth stage and adjuvant on the efficacy of fomesafen and bentazon. *Weed Science* [online]. December 2003, vol. 51, nº 6 [cited 2020-03-20], pp. 1016-1021. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/P2002-047>. ISSN 1550-2759.
- BUTTS, T. R. and SAMPLES, C. A., and FRANCA L. X. and DODDS D. M. and REYNOLDS D. B. and ADAMS J. W. and KRUGER G. R. Spray droplet size and carrier volume effect on dicamba and glufosinate efficacy. *Pest Management Science* [online]. March 2018, vol. 74, nº 9 [cited 2020-03-20], pp. 2020-2029. Available from Internet: <https://doi.org/10.1002/ps.4913>. ISSN 1526-4998.
- BRAZIL'S MINISTRY OF AGRICULTURE - AGROFIT, 2019. Available at http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Accessed on October 25, 2019.
- CAMPOS, L. H. F. and FRANCISCO, M. O. and CARVALHO, S. J. P. and NICOLAI, M. and CHRISTOFFOLETI, P. J. Susceptibility of *Ipomoea quamoclit*, *I. triloba* and *Merremia cissoides* to the Herbicides Sulfentrazone and Amicarbazone. *Planta Daninha* [online]. October/December 2009, vol. 27, nº 4 [cited 2020-03-20], pp. 831-840. Available from Internet: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-8358200900040002>. ISSN 1806-9681.
- CASTRO, E. B. and CARBONARI, C. A. and VELINI, E. D. and GOMES, G. L. G. C. and BELAPART, D. Influence of adjuvants on the surface tension, deposition, and effectiveness of herbicides on fleabane plants. *Planta daninha* [online]. September 2018, vol. 36 [cited 2020-03-14]. Available from Internet: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-83582018360100067>. ISSN 1806-9681.
- CHAUHAN, B. S. and ABUGHO, S. B. Threelobe Morningglory (*Ipomoea triloba*) Germination and Response to Herbicides. *Weed Science* [online]. April/June 2012, vol. 60, nº 2 [cited 2020-03-14], pp. 199-204. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/WS-D-11-00137.1>. ISSN 1550-2759.
- CHELME-AYALA, P. and EL-DIN, M. G. and SMITH, D. W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process. *Water Research* [online]. April 2010, vol. 44, nº 7 [cited 2020-03-14], pp. 2221-2228. Available from Internet: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.045>. ISSN 0043-1354.
- COSTA, L. L. and SILVA, H. J. and ALMEIDA, D. P. and FERREIRA, M. D. C. and PONTES, N. D. C. Droplet spectra and surface tension of spray solutions by biological insecticide and adjuvants. *Engenharia Agricola* [online]. March/April 2017, vol. 37, nº 2 [cited 2020-03-01], pp. 292-301. Available from Internet: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v37n2p292-301/2017>. ISSN 1809-4430.
- CREECH, C. F. and MORAES, J. G. and HENRY, R. S. and LUCK, J. D. and KRUGER, G. R. The Impact of Spray Droplet Size on the Efficacy of 2,4-D, Atrazine, Chlorimuron-Methyl, Dicamba, Glufosinate, and Saflufenacil. *Weed Technology* [online]. June 2016, vol. 30, nº 2 [cited 2020-03-14], pp. 573-586. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/WT-D-15-00034.1>. ISSN 1550-2740.
- DE SCHAMPHELEIRE, and M., NUYTTEENS, D. and BAETENS, K. and CORNELIS, W. and GABRIELS, D. and SPANOGHE, P. Effects on pesticide spray drift of the physicochemical properties of the spray liquid. *Precision Agriculture* [online]. October 2009, vol. 10, nº 5 [cited 2020-03-14], pp. 409-420. Available from Internet: <https://doi.org/10.1007/s11119-008-9089-6>. ISSN 1573-1618.
- DEVKOTA, P. and JOHNSON, W. G. Glufosinate Efficacy as Influenced by Carrier Water pH, Hardness, Foliar Fertilizer, and Ammonium Sulfate. *Weed Technology* [online]. October 2016, vol. 30, nº 4 [cited 2020-03-14], pp. 848-859. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/WT-D-16-00053.1>. ISSN 1550-2740.
- DEVKOTA, P. and JOHNSON, W. G. Influence of carrier water pH, foliar fertilizer, and ammonium sulfate on 2,4-D and 2,4-D plus glyphosate efficacy. *Weed Technology* [online]. August 2019, vol. 33, nº 4 [cited 2020-02-27], pp. 562-568. Available from Internet: <https://doi.org/10.1017/wet.2019.31>. ISSN 1550-2740.

- FERREIRA, E. B., and CAVALCANTI, P. P. and NOGUEIRA, D. A. ExpDes: An R Package for ANOVA and Experimental Designs. *Applied Mathematics* [online]. November 2014, vol. 5, nº 19 [cited 2020-03-14], pp. 2952-2958. Available from Internet: <https://doi.org/10.4236/am.2014.519280>. ISSN 2152-7393.
- FRANS, Richard.; et al. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N.D. (Ed.) Research methods in weed science. 3 ed. Champaign: Southern Weed Science Society, 1986. 37p.
- GIMENES, M. J., and ZHU, H., and RAETANO, C. G., and OLIVEIRA, R. B. Dispersion and evaporation of droplets amended with adjuvants on soybeans. *Crop Protection* [online]. February 2013, vol. 44, [cited 2020-03-14], pp. 84-90. Available from Internet: <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2012.10.022>. ISSN 0261-2194.
- GREEN, J. M. Current state of herbicides in herbicide-resistant crops. *Pest Management Science* [online]. January 2014, vol. 70, nº 9 [cited 2020-03-14], pp. 1351-1357. Available from Internet: <https://doi.org/10.1002/ps.3727>. ISSN 1526-4998.
- GROSSMANN, K. Auxin herbicides: Status of mechanism and mode of action. *Pest Management Science* [online]. January 2009, vol. 66, nº 2 [cited 2020-03-14], pp. 113-120. Available from Internet: <https://doi.org/10.1002/ps.1860>. ISSN 1526-4998.
- HEWITT, A. J. Droplet size spectra classification categories in aerial application scenarios. *Crop Protection* [online]. September 2008, vol. 27, nº 9 [cited 2020-03-16], pp. 1284-1288. Available from Internet: <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2008.03.010>. ISSN 0261-2194.
- KOEPKE-HILL, R. M. and ARMEL, G. R. and BROSNAN, J. T. and BREEDEN, G. K. and VARGAS, J. J., and MUELLER, T. C. Control of Silk Tree (*Albizia julibrissin*) with aminocyclopyrachlor and other herbicides. *Weed Science* [online]. September 2012, vol. 60, nº 3 [cited 2020-03-14], pp. 345-349. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/WS-D-11-00161.1>. ISSN 1550-2759.
- LEON, R. G. and FERRELL, J. A. and SELLERS, B. A. Seed Production and Control of Sicklepod (*Senna obtusifolia*) and Pitted Morningglory (*Ipomoea lacunosa*) with 2,4-D, Dicamba, and Glyphosate Combinations. *Weed Technology* [online]. March 2016, vol. 30, nº 1 [cited 2020-03-20], pp. 76-84. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/WT-D-15-00108>. ISSN 1550-2740.
- MELO, A. A., and HUNSCHE, M. and GUEDES, J. V. and HAHN, L. and FELTRIN, N. M. Study of the effects of adjuvants associated with insecticides on the physicochemical properties of the spray solution and characterization of deposits on wheat and maize leaves under simulated rain. *Engenharia Agrícola* [online]. May/June 2019, vol. 39, nº 3 [cited 2020-03-20], pp. 315-322. Available from Internet: <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v39n3p315-322/2019>. ISSN 1809-4430.
- MOTA, A. A. B. and ANTUNIASSI, U. Influência de adjuvantes no espectro de gotas de ponta com indução de ar. *Energia na Agricultura*, April 2013, vol. 28, nº 1 [cited 2020-07-21], pp. 01-05. Available from Internet: <https://doi.org/10.17224/EnergAgric.2013v28n1p01-05>. ISSN: 1808-8759
- MUELLER, T. C., and STECKEL, L. E. Spray mixture pH as affected by dicamba, glyphosate, and spray additives. *Weed Technology* [online]. August 2019, vol. 33, nº 4 [cited 2020-03-20], pp. 547-554. Available from Internet: <https://doi.org/10.1017/wet.2019.40>. ISSN 1550-2740.
- OSIPE, J. B., and OLIVEIRA JR, R. S. and CONSTANTIN, J. and TAKANO, H. K. and BIFFE, D. F. Espectro de controle de plantas daninhas com os herbicidas 2,4-D e dicamba associados ou não ao glyphosate. *Planta Daninha* [online]. September 2017, vol. 35, [cited 2020-03-20]. Available from Internet: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-83582017350100053>. ISSN 1806-9681.
- ROSKAMP, J. M., and JOHNSON, W. G. The Influence of Adjusting Spray Solution pH on the Efficacy of Saflufenacil. *Weed Technology* [online]. September 2013, vol. 27 [cited 2020-03-20], pp. 445-447. Available from Internet: <https://doi.org/10.1614/WT-D-12-00129.1>. ISSN 1550-2740.
- STAUFFER, C. E. The measurement of surface tension by the pendant drop technique. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. June 1965, vol. 69, nº 6 [cited 2020-03-21], pp. 1933-1938. Available from Internet: <https://doi.org/10.1021/j100890a024>. ISSN 1520-5215.
- TAKANO, H. K., and OLIVEIRA JUNIOR, R. S. O. and CONSTANTIN, J. and BIFFE, D. F. and FRANCHINI, L. H. M. and BRAZ, G. B. P. and RIOS, F. A. and GHENO, E. A. and GEMELLI, A. Effect of 2,4-D addition to glyphosate for difficult control weeds species. *Revista Brasileira de Herbicidas* [online]. February 2013, vol. 12, nº 1 [cited 2020-03-20], pp. 1-13. Available from Internet: <https://doi.org/10.7824/rbh.v12i1.207>. ISSN 2236-1065.

4 ARTIGO III (Artigo nas normas da Revista Brasileira de Herbicidas)**EFEITO DO PH E DA DUREZA DA ÁGUA NA EFICIÊNCIA DE HERBICIDAS
MIMETIZADORES DA AUXINA****EFFECT OF PH AND WATER HARDNESS ON THE EFFICIENCY OF AUXIN
MIMICKING HERBICIDES**

Resumo - A qualidade da água é uma das principais características para se ter uma aplicação eficiente e segura de pesticidas. Tem-se por qualidade da água, principalmente os níveis do pH e da dureza presentes na solução aquosa. Diante disso esse trabalho formula hipóteses de que o controle de plantas daninhas com os herbicidas 2,4-D sal amina, 2,4-D sal colina e dicamba responde a valores extremos de pH, tempo de preparo da calda e altos valores de dureza da água. Sendo assim, o objetivo foi avaliar a interação de diferentes níveis de pH da água e tempo de preparo da calda contendo os herbicidas 2,4-D sal amina, 2,4-D sal colina e dicamba no controle de *Ipomoea* spp., *Bidens* spp., *Amaranthus viridis* L. e dos níveis de dureza na água e sua influência no controle *Ipomoea* spp. Foram feitos 3 estudos em casa de vegetação avaliando o efeito da qualidade na água na eficiência no controle de plantas daninhas. No estudo 1 foi avaliado o tempo de preparo da calda em horas (0,2,6, 24 e 36) em relação a três níveis de pH (2,6 e 10) no efeito de dicamba. Já no estudo 2, também foi avaliado o tempo de preparo da calda em horas (0, 6, 12, 24 e 48) em relação aos mesmos três níveis de pH, porém avaliando efeito de dicamba, 2,4-D amina e colina para controle de *Ipomoea* spp. O estudo 3 foi avaliando níveis de dureza da água (0, 75, 125, 250, 500, 750 e 1000 ppm de CaCO₃) para o controle de *Ipomoea* spp. O pH da calda de 2,4-D dicamba e 2,-D amina mantém-se estável após 48 horas do preparo. Porém não interfere na eficiência de dicamba no controle de *Ipomoea* spp. Ainda, quanto maior o tempo entre o preparo da calda com os herbicidas 2,4-D amina e 2,4-D colina, e aplicação dos mesmos, maior é a perda de eficiência de controle de *Ipomoea* spp. O nível de dureza da água diminui o controle de herbicidas auxínicos em *Ipomoea* spp. Os resultados desse estudo obtém mais uma informação importante para a aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina na agricultura.

Palavras-chave: qualidade, acidez, 2,4-D, dicamba, tempo

Abstract - Water quality is one of the main characteristics to have an efficient and safe spraying of pesticides. Water quality is mainly due to the pH and hardness levels present in the aqueous solution. Therefore, this work formulates hypotheses that the weed control with the herbicides 2,4-D amine salt, 2,4-D choline salt and dicamba responds to extreme pH values, spray preparation time and high hardness values from water. Thus, the objective of this work was to evaluate the interaction of different levels of water pH and storage time of the spray containing the herbicides 2,4-D amine, 2,4-D choline and dicamba in the control of *Ipomoea* spp., *Bidens* spp., *Amaranthus viridis* L. and water hardness levels and their influence on *Ipomoea* spp. Three studies were carried out in a greenhouse evaluating the effect of water quality on efficiency in weed control. In trial 1, the time of preparation of the syrup in hours (0,2,6, 24 and 36) in relation to three pH levels (2,6 and 10) in the dicamba effect was evaluated. In Trial 2, the preparation time in hours (0, 6, 12, 24 and 48) was also evaluated in relation to the same three pH levels, but evaluating the effect of dicamba, 2,4-D amine and choline for control of *Ipomoea* spp. Trial three evaluated water hardness levels (0, 75, 125, 250, 500, 750 and 1000 ppm of CaCO₃) for the control of *Ipomoea* spp. The pH of the 2,4-D choline, dicamba and 2, -D amine solution remains stable after 48 hours of preparation. However, it does not interfere with the dicamba efficiency in the control of *Ipomoea* spp. Also, the longer the time between preparing the spray with the herbicides 2,4-D amine and 2,4-D choline, and applying them, greater the loss of control in *Ipomoea* spp. The level of water hardness decreases the control of auxin mimicking herbicides in *Ipomoea* spp. The results of this study obtain more information for the application of auxin mimicking herbicides in agriculture.

Keywords: quality, acidity, 2,4-D, dicamba, time

Introdução

A água é o principal veículo para aplicação de pesticidas na agricultura. Diante disso, o conhecimento de características físico-químicas é imprescindível para uma aplicação eficiente. Em relação a tecnologia da aplicação tem-se por qualidade da água principalmente os níveis de potencial hidrogeniônico (pH) e dureza (Queiroz et al, 2008). Em relação ao pH, a escala científica mede a concentração de íons livres de hidrogênio e hidroxila, formando meios ácidos e básicos, respectivamente (Nelson and Cox, 2018). Já para a dureza, a escala de medida é em níveis de concentração de carbonato de cálcio (CaCO_3) expressos em partes por milhão (ppm), podendo ser classificada como água muito branca ($<71,2$), branca ($71,2 - 142,4$), semi dura ($142,4 - 320,4$), dura ($320,4 - 534,0$) e muito dura (>534) (Queiroz et al, 2008).

O pH da água tem grande importância no momento da mistura de pesticidas podendo ter papel nos processos de degradação, solubilidade e eficiência de controle (Roskamp et al, 2013; Mudge et al, 2010; Devkota and Johnson, 2019). O pH da água pode interferir na eficiência de pesticidas, podendo também ser em função do tempo de preparo de calda, (Ramos e Durigan, 1999). Além disso, pode existir uma interação com o potencial de constante ácida (pK_a), que consiste no valor de pH no qual causa 50% de dissociação e associação de cada molécula com o meio (Nelson and Cox, 2018), com influência na absorção de herbicidas. Já a dureza da água, similar aos efeitos do pH, também pode influenciar na absorção e translocação de herbicidas, devido a reações entre as cargas negativas dos herbicidas e positivas dos minerais, gerando compostos insolúveis ou de difícil absorção (Hall et al, 2000).

O conhecimento das características químicas da água e suas interações com herbicidas é de extrema importância para evitar perdas de eficiência a campo. Principalmente para a utilização de herbicidas mimetizadores da auxina. Destaca-se a evolução na formulação de herbicidas auxínicos permitindo segurança no uso e reduzindo problemas de volatilização como os casos dos herbicidas 2,4-D e dicamba (Mueller and Steckel, 2019a; Sosnoskie et al, 2015).

Esses herbicidas assumem papel fundamental na agricultura moderna decorrente de novas tecnologias de culturas tolerantes aos mesmos como a soja (*Glycine max* (L.) Merr.) e o algodão (*Gossypium hirsutum* L.) (Meyer et al, 2019). Nesse cenário, a compreensão do efeito em plantas daninhas de difícil controle como as corriolas (*Ipomoea* spp.), picão-preto (*Bidens* spp.) e os carurus (*Amaranthus* spp.) são relevantes para evitar redução de produtividade nas culturas (Piccinini et al, 2019; Ruchel et al 2019). No sistema de produção atual, essas plantas daninhas apresentam-se importantes em decorrência da tolerância e resistência ao glifosato de plantas do gênero *Ipomoea* e de resistência a herbicidas para plantas do gênero *Amaranthus* e *Bidens* (Carneiro et al, 2020; Heap, 2020).

Com o lançamento dessas novas tecnologias de tolerância a herbicidas auxínicos e da necessidade de aliar a tecnologia de aplicação para obtenção de eficiência no campo, faz-se de grande importância o conhecimento dos efeitos da qualidade da água na aplicação de herbicidas auxínicos. Esse trabalho formula hipóteses de que o controle de plantas daninhas com os herbicidas 2,4-D sal amina, 2,4-D sal colina e dicamba responde a valores extremos de pH, tempo de preparo da calda e altos valores de dureza da água. Diante do exposto, o objetivo foi avaliar a interação de diferentes níveis de pH da água e tempo de preparo da calda contendo os herbicidas 2,4-D sal amina, 2,4-D sal colina e dicamba no controle de *Ipomoea* spp., *Bidens* spp., *Amaranthus viridis* L. e dos níveis de dureza na água e sua influência no controle *Ipomoea* spp.

Material e métodos

Foram conduzidos três estudos em casa de vegetação da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), entre o período de julho de 2018 a abril de 2019. Os estudos 1 e 2 visaram avaliar o efeito da interação entre pH da água e tempo de preparo da calda contendo os herbicidas 2,4-D amina, 2,4-D colina e dicamba e o estudo 3, avaliar o efeito do nível de dureza da água na eficiência desses herbicidas. Em todos os experimentos foram utilizadas as doses

recomendadas de bula dos herbicidas para controle de *Ipomoea grandifolia* (Dammer O'Donell, *Bidens* spp., *A. viridis*, (Agrofit, 2020), sendo de 480 gramas (g) de equivalente ácido (e.a) por hectare (ha^{-1}) de dicamba (Aetectra, BASF, Alemanha), 670 g e.a ha^{-1} para 2,4-D amina (U-46 Prime, Nufarm, Australia) e 456 g e.a ha^{-1} (Enlist Colex-D, Corteva Agriscience, Estados Unidos).

Estudos 1 e 2

No estudo 1, as unidades experimentais constaram de bandejas com capacidade para 5,5 L de solo, contendo as espécies *Ipomoea* spp., *Bidens* spp. e *Amaranthus viridis* L. dispostas em linhas lado a lado, espaçadas a 8 cm. Já para o estudo 2, as unidades experimentais constaram de vasos com capacidade de 0,3 litros de solo, contendo uma espécie por vaso. Em todos os estudos os tratamentos foram aplicados em câmera de aplicação automática (Modelo III, DeVries, Estados Unidos), com pontas do tipo leque XR 110015, calibradas para um volume de aplicação de 150 L ha^{-1} , pressão de trabalho de 30 psi e velocidade de deslocamento de 3,6 km h^{-1} .

O estudo 1 foi conduzido em esquema fatorial 3x5, em que o fator A constou de três níveis de pH da água (2, 6 e 10) e o fator B cinco intervalos entre o preparo da calda com o herbicida dicamba e a aplicação do mesmo, sendo eles: 0, 2, 6, 24 e 36 horas após o preparo. Para a alteração do pH da água em ambos os estudos foi utilizado ácido clorídrico (HCL) (Synth, Brasil) para acidificação de pH e com hidróxido de sódio (NaOH) (Synth Brasil) para alcalinização do pH, e a mensuração com pHmetro de bancada PG 1800 (Gehaka, Brasil). Para obtenção dos valores, o pHmetro foi mantido imerso na solução com água e mantido em agitação constante, sendo adicionado, concomitantemente, os reagentes HCL ou NaOH até a estabilização do pH desejado. Logo após a estabilização do pH foram misturados os herbicidas à calda de pulverização. A aplicação foi realizada quando as plantas daninhas apresentavam-se em estádio de 4 folhas expandidas.

O estudo 2 foi conduzido na forma de três experimentos separados para controle de *Ipomoea* spp. com os herbicidas 2,4-D amina, 2,4-D colina e dicamba. O delineamento utilizado foi similar ao do estudo anterior e o esquema fatorial 3x5, sendo o fator A três níveis de pH da água (2, 6 e 10) e o fator B cinco tempos após o preparo da calda herbicida (0, 6, 12, 24 e 48 horas após a mistura). A determinação do pH da calda e aplicação seguiram o descrito para o experimento 1, todavia, para o experimento 2 foi medido uma solução de pH 2 e pH 10 em branco para mensurar a variação em garrafa fechada. No presente estudo, as plantas de *Ipomoea* spp. estavam em estádio de 4 folhas expandidas no momento da aplicação.

Estudo 3

No experimento 3 foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC) com quatro repetições em esquema fatorial 3x7. O fator A constou de diferentes herbicida: 2,4-D amina, 2,4-D colina e dicamba. O fator B constou de sete níveis de dureza da água: 0, 65, 125, 250, 500, 750 e 1000 PPM (partes por milhão) de carbonato de cálcio (CaCO_3).

A alteração da dureza da água foi dada por metodologia semelhante proposta por Devkota e Johnson (2016), utilizando-se de uma mistura 3:1 de cloreto de cálcio (Cloreto de Cálcio Dihidratado P.A., Synth, Brasil) e sulfato de magnésio (Sulfato de Magnésio 7 H_2O P.A.-A.C.S., Synth, Brasil). A mensuração da dureza total deu-se pelo método 2340 (Apha, 1985), utilizando-se titulação colorimétrica com ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (E.D.T.A. Sal Dissódico 2 H_2O P.A., Synth, Brasil) como complexante e o preto de eriocromo T (Preto de Eriocromo -T P.A.-A.C.S, Synth, Brasil) como indicador. Foram usadas duas soluções bases para mensuração da dureza, uma de 1000 PPMs de CaCO_3 (Carbonato de cálcio P.A, Neon, Brasil), e outra com água destilada, verificando-se 0 PPM de dureza pelo método de titulação utilizado no experimento.

Variáveis analisadas

No estudo 1, foram feitas avaliação das variáveis de controle aos 7 e 35 dias após o tratamento (DAT) e da massa da matéria seca da parte aérea aos 35 DAT. Já para o experimento 2 e 3, foram feitas avaliação das variáveis de controle aos 7, 14 e 21 DAT e no experimento 2 a massa da matéria seca da parte aérea aos 21 DAT. Essas variáveis foram avaliadas em escala com comparação com a testemunha sem aplicação de herbicidas, na qual zero indica ausência de injúrias e 100% significa a morte das plantas (FRANS, 1972). No estudo 2, os valores de pH das soluções herbicidas em branco foram mensuradas aos 0, 6, 12, 24 e 48 horas após a mistura. Em todos os experimentos, após a última avaliação de controle, as plantas foram coletadas e secas em estufa por 72 horas a 60°C. No experimento 3, em seguida foi calculada a redução da massa da matéria seca da parte aérea (MMSPA) em relação a testemunha sem aplicação de herbicidas aos 21 DAT, expressa em porcentagem da redução de Matéria seca (MS) (%).

Análise estatística

Em todos os estudos as variáveis foram submetidas à análise da variância, normalidade (Shapiro-Wilk) e homogeneidade (O'Neill-Matthews) ambas com $p \leq 0.05$. No estudo 1 e 2 os níveis do fator A foram diferenciadas pelo cálculo do intervalo de confiança das médias e no fator B a análise complementar foi por regressão linear (Equação 1).

$$y = ax + b \quad \text{Eq.1}$$

onde: y = é a variável resposta (percentual de controle ou MMSPA), x = Horas após o preparo da calda, a o intercepto e b o coeficiente angular.

Já no experimento 3 foi utilizada regressão não linear do tipo logística (Equação 2).

$$y = \frac{a-c}{[1+(\frac{x}{ED_{50}})]^b} \quad \text{Eq.2}$$

onde: y = é a variável resposta (percentual de controle ou de redução de MMSPA) ; x = níveis de dureza em PPM de CaCO₃; e , a , ED₅₀ e b , os parâmetros da equação, sendo que a é a ponto máximo da curva, c o ponto mínimo, ED₅₀ é a dose que proporciona a redução de 50% de resposta da variável e b é a declividade da curva. Para melhor ajuste dos dados, o parâmetro

c foi limitado em 0. Para as análises estatísticas e para a confecção dos gráficos o software R (R Core team, 2020) e os pacotes ExpDes.pt (Ferreira et al, 2014), drc (Ritz et al, 2015) e ggplot2.

Resultados e discussão

Não foram necessárias transformações para ajuste de normalidade dos erros e homogeneidade das variâncias. No estudo 1 não foram encontradas interações entre o nível de pH de água e o tempo após a preparação da calda (tabela 1, figura 1). Porém houve diferença entre as espécies e a regressão linear foi significativa em todas as avaliações para a espécie de *Ipomoea* spp.. Já no estudo 2 (tab 2, figs 3,4,5 e 6) foram encontradas em algumas avaliações, interação entre os fatores para os herbicidas 2,4-D amina e 2,4-D colina. No estudo 3 foi verificada interação significativa para todas as variáveis testadas no experimento 3 (tab 3, fig 6).

Estudos 1 e 2

No estudo 1, aos 7 DAT (tab 1, fig 1A) observou-se menor sensibilidade de *Ipomoea* spp. para dicamba em relação as outras plantas daninhas utilizadas no experimento. Todavia, para o parâmetro de coeficiente linear b verificou-se queda no valor de controle para -0,56 em *A. viridis*, sendo maior que o das outras espécies. Já para última avaliação visual aos 35 DAT (tab 1, fig 1B) não houve significância para a regressão em *Bidens* spp. pois todos os valores de controle atingiram o 100 %. O mesmo ocorreu para *A. viridis* na MMSPA (tab 1, fig 1C), não evidenciando queda no controle em relação ao tempo de preparo do produto. Em âmbito geral quando houve significância para a regressão linear houve queda na variável de controle, devido aos valores negativos do parâmetro b da regressão para as avaliações visuais e positivos para a avaliação de MMSPA.

Já no estudo 2, para a variação no pH das caldas ao longo do tempo de mistura dos herbicidas (figura 2), quando não houve misturas (fig 2A) a solução manteve seus valores, no

caso de dicamba (figura 2B) houve grande variação em pH 2, alcançando valor acima de 5 nas 48 horas após a mistura. Já para 2,4-D amina e colina (figs 2C e 2D) não houve grande variação, mantendo o valor de pH. Conforme metodologia citada anteriormente a alteração do pH foi feita antes da adição do herbicida na calda, ou seja os herbicidas não foram capazes de alterar o pH da calda em relação ao valor original, evidenciando falta de poder tamponante do herbicida. De forma similar, a mistura de dicamba com diferentes fontes de água variando o pH, não é capaz tamponar os valores, sendo extremamente variável conforme o pH da fonte (Mueller e Steckel, 2019b).

Para dicamba (tabela 2, fig 3) não foi observada interação entre pH x tempo de preparo da calda. A interação encontrada para 2,4-D amina nas avaliações aos 14 e 21 DAT (tabela 2, fig 4B e 4C) evidencia maior queda de controle quando em pH 2 devido ao parâmetro *b* de -0,63 aos 14 DAT e sendo a única regressão significativa aos 21 DAT devido ser o único resultado que não chegou a 100% de controle em todos os níveis do tempo de preparo. Para a formulação de 2,4-D colina (tabela 2, fig 5), similarmente encontrou-se maior queda de controle quando a solução herbicida encontrava-se em pH 2, nas avaliações aos 14 DAT com o valor do parâmetro *b* de -0,63. Ainda, devido a sobreposição do erro padrão, não houve diferença na MMSPA aos 21 DAT para o tratamento em pH 2 e 6, porém ainda evidenciando maior aumento do que no pH 10. Cabe ressaltar que os menores valores de controle principalmente nos resultados com dicamba e 2,4-D amina nas 48 horas após o preparo da calda coincidiram com a maior variação de pH, reduzindo no caso de 10, ou aumentando de 2.

Em estudo semelhante visando comparar somente a influência de três valores de pH (4, 6,5 e 9) sobre o controle de *Ambrosia trifida* L., *Conyza canadensis* L. e *Amaranthus palmeri* S. Watson com a utilização de 2,4-D colina e 2,4-D colina + glifosato observou-se sempre o maior controle para o menor valor de pH (4), enquanto que não houve diferença para os outros valores (Devkota and Johnson, 2019). Além disso, o dicamba com características químicas

semelhantes aos herbicidas anteriores também teve controle reduzido quando o pH era neutro ou alcalino, para controle de *Chenopodium album* L. e *A. trifida* ((Devkota and Johnson, 2020)).

Já por exemplo, um herbicida também de caráter ácido fraco, porém não-sistêmico como o saflufenacil, tem redução do controle de *C. album* e da solubilidade enquanto pH mais ácido (Roskamp et al, 2013). Ou seja a resposta para a alteração do pH é extremamente variável.

A literatura para a relação tempo de preparo da calda x eficiência no uso de herbicidas é muito escassa, tendo somente um trabalho publicado na área. Nesse trabalho observou-se que a mistura comercial de 2,4-D + glifosato teve controle reduzido de *Panicum maximum* Jacq., já para ametrina e diuron não houve diferença na emergência de plantas daninhas (Ramos e Durigan, 1998; Ramos e Durigan, 1999). O efeito de redução de controle devido ao tempo de armazenamento e o pH do meio pode ter relação com o processo de hidrolise da molécula herbicida. Sabe-se que o efeito de flumioxazin para o controle de *Hidrylla verticillata* [L.f.] Royle em pH básico (>9) é reduzido, o que pode ser explicado pelo menor tempo de meia-vida do ingrediente ativo enquanto nesta condição (Mudge et al, 2010). Cabe ressaltar da diferença entre caráteres desses herbicidas, sendo 2,4-D um ácido fraco e flumioxaxin um herbicida não-ionizável. Todavia, o herbicida dicamba possui um pKa de 1,97, sendo menor que o de 2,4-D que situa-se em 2,73 (Senseman, 2007). Fato esse, que pode explicar não haver diferença entre valores de pH para dicamba, pois a água sempre esteve com valor maior que o pKa.

Estudo 3

Na avaliação aos 7 DAT, os valores máximos de controle foram até de 47 a 52% de acordo com o limite superior da regressão (tabela 3, fig 6). Já os valores de ED₅₀ variaram de 1344,48 a 1524,18 sendo o menor valor referente aos herbicidas 2,4-D amina e dicamba, respectivamente. Na avaliação aos 14 DAT, o controle máximo variou de 76 e 89% sendo que houve uma diferença entre os valores das formulações de 2,4-D, amina e colina com valores de 84,94 e 76,41, respectivamente. O valor de ED₅₀ de 2,4-D colina foi menor do que para 2,4-D

amina (1130,85 e 1266,46, respectivamente), já para dicamba não houve ajuste da regressão. Aos 21 DAT os valores do limite superior da curva evidenciaram controle acima de 95% para corriola, exceto para a concentração de 1000 PPM de CaCO₂, em que houve decréscimo de controle de 2,4-D colina, evidenciado pelos intervalos de confiança que não se sobrepueram com os demais herbicidas testados no experimento.

Em estudos semelhantes avaliando níveis de dureza para os herbicidas 2,4-D colina e dicamba + glifosato verificou-se de maneira geral que níveis de água muito dura (>300 ppm CaCO₂) reduzem o controle de *C. canadensis* e *A. trifida* respectivamente (Devkota and Johnson, 2019; Devkota and Johnson 2020). Além disso, quando avaliado o controle de *Digitaria insularis* Willd com glifosato em níveis de dureza entre 70 e 430 ppm CaCO₂ não houve redução na eficiência das formulações de sal de amônio e de potássio (Cunha et al, 2020). Resultados esses que podem servir de contraponto ao encontrado, já que o herbicida que mais teve seu controle reduzido aos 21 DAT foi a formulação amina de 2,4-D. Já em relação a herbicidas não-sistêmicos, saflufenacil não teve seu efeito afetado por nenhum nível de dureza em controle de *C. album*, já para glufosinato de amônio, houve redução linear de controle de *A. trifida* (Devkota and Johnson, 2016a; Roskamp et al 2013). A interação significativa evidencia resposta diferenciada dos herbicidas em relação ao nível de dureza (ppm CaCO₂⁻¹), além de que o ajuste na regressão não-linear (fig 1, tab 1) mostra respostas diferenciadas na relação herbicida x dureza do que o encontrada na literatura, sendo que em outros estudos utilizaram-se de regressão linear para avaliações (Devkota and Johnson, 2016a; Devkota and Johnson, 2016b; Devkota et al, 2016). Porém em vista aos resultados encontrados, o controle não é alterado em determinados níveis de dureza.

Todavia, cabe ressaltar que nos experimentos anteriormente citados, os autores destacam uma diferença na resposta de controle de *A.trifida*, *C. canadensis* e *C. album*, evidenciando uma resposta diferenciada na relação entre espécie testada, herbicida, pH e dureza

(Devkota and Johnson, 2019; Devkota and Johnson 2020). Porém para a utilização de glifosato, não houve grandes efeitos da dureza da água no controle de várias plantas daninhas (Soltani et al, 2011). Indicando que os resultados para verificar o nível de dureza e de pH da água podem ser extremamente variáveis e sua a resposta pode ter muita relação com herbicida, dose e espécie estudada conforme relatado na literatura. Além disso, mesmo a presença de água dura sendo rara em algumas regiões agrícolas do Brasil (João et al, 2010; Farias et al, 2013). Em países vizinhos da América do sul podem ser encontrados valores de até 500 ppm de CaCO₂ na Argentina e no Uruguai (Carrasco-Lettelier et al, 2013; Kahl et al, 2016).

Os resultados desse trabalho podem nortear estudos futuros na área de tecnologia da aplicação e devem ser acompanhados com um esforço público/privado para levantamento e pesquisa das características de qualidade da água utilizadas na aplicação de pesticidas. Pois ainda existe uma grande lacuna em relação a esse tipo de resultados no Brasil. Informação essa que é de grande importância e atualmente escassa para o agricultor. Além disso evidencia-se que o preparo da calda fitossanitária não deve ser feito com antecedência a utilização de herbicidas.

Conclusões

O pH da calda de 2,4-D dicamba e 2,-D amina mantém-se estável após 48 horas do preparo. Ainda o pH da calda não interfere na eficiência de dicamba no controle de *Ipomoea* spp. Quanto maior o tempo entre o preparo da calda com os herbicidas 2,4-D amina e 2,4-D colina, e aplicação dos mesmos, maior é a perda de eficiência de controle de *Ipomoea* spp. sendo essa perda mais pronunciada quando em pH ácido. O nível de dureza da água diminui o controle de herbicidas mimetizadores da auxina em *Ipomoea* spp.

Referências

- Agrofit. (2012). Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons
- Cunha, J. P., Palma, R. P., Oliveira, A. C. D., Marques, M. G., & Alvarenga, C. B. D. (2020). WATER HARDNESS AND pH IN THE EFFECTIVENESS OF GLYPHOSATE FORMULATIONS. Engenharia Agrícola, 40(4), 555-560.
- Carneiro, G. D. O. P., Castro, G. H. R., Costa, J. P., Silva, M. T. B., Silva, T. S., da Silva Teófilo, T. M., & da Silva Mendes, L. (2020). EFICÁCIA DE HERBICIDAS NO CONTROLE PÓS-EMERGÊNCIA DE CORDA-DE-VIOLA. Revista Brasileira de Herbicidas, 19(2), 666-1.
- Kahl, M., Puricelli, E., Niccia, E., San Román, L., Alanis, J., Hass, W., & Paraná, A. C. I. E. (2016). Relevamiento de la calidad de agua para uso en las aplicaciones agrícolas en la región centro-oeste de Entre Ríos.
- Devkota, P., Johnson, W. G. (2016). Glufosinate efficacy as influenced by carrier water pH, hardness, foliar fertilizer, and ammonium sulfate. Weed Technology, 30(4), 848-859.a
- Devkota, P., Johnson, W. G. (2016). Effect of carrier water hardness and ammonium sulfate on efficacy of 2,4-D choline and premixed 2,4-D choline plus glyphosate. Weed Technology, 30(4), 878-887.b
- Devkota, P., Spaunhorst, D. J., Johnson, W. G. (2016). Influence of carrier water pH, hardness, foliar fertilizer, and ammonium sulfate on mesotrione efficacy. Weed Technology, 30 617-628.
- Devkota, P., & Johnson, W. G. (2019). Influence of carrier water pH, foliar fertilizer, and ammonium sulfate on 2,4-D and 2,4-D plus glyphosate efficacy. Weed Technology, 33(4), 562-568.
- Farias, M. S., Schlosser, J. F., Casali, A. L., Frantz, U. G., & Rodrigues, F. A. (2014). Qualidade da água utilizada para aplicação de agrotóxicos na região central do Rio Grande do Sul. Agrarian, 7(24), 355-359.
- Green JM, Hale T (2005) Increasing the biological activity of weak acid herbicides by increasing and decreasing the pH of the spray mixture. Journal of ASTM International 2:62-71
- Hall, G. J., Hart, C. A., & Jones, C. A. (2000). Plants as sources of cations antagonistic to glyphosate activity. Pest Management Science: formerly Pesticide Science, 56(4), 351-358.
- João, J. H., Rosa, C. A. D. V. L., Neto, A. T., Picinin, L. C. A., Fuck, J. J., & Marin, G. (2011). Qualidade da água utilizada na ordenha de propriedades leiteiras do Meio Oeste Catarinense, Brasil. Revista de Ciências Agroveterinárias, 10(1), 9-15.
- Devkota, P., & Johnson, W. G. (2020). Efficacy of dicamba and glyphosate as influenced by carrier water pH and hardness. Weed Technology, 34(1), 101-106.
- Apha. (1985). Standard methods for the examination of water and wastewater. Apha.

- Frans RE (1972). Measuring plant responses. Southern Weed Science Society Research Methods in Weed Science.
- Ferreira, E. B., Cavalcanti, P. P., Nogueira, D. A. (2014). ExpDes: an R package for ANOVA and experimental designs. *Applied Mathematics*, 5(19), 2952.
- Meyer, C. J., & Norsworthy, J. K. (2019). Influence of weed size on herbicide interactions for EnlistTM and Roundup Ready[®] Xtend[®] technologies. *Weed Technology*, 33(4), 569-577.
- Mueller, T. C., & Steckel, L. E. (2019). Dicamba volatility in humidomes as affected by temperature and herbicide treatment. *Weed Technology*, 33(4), 541-546a.
- Mueller, T. C., & Steckel, L. E. (2019). Spray mixture pH as affected by dicamba, glyphosate, and spray additives. *Weed Technology* 33(4), 547-554b.
- Mudge, C. R., Haller, W. T., Netherland, M. D., & Kowalsky, J. K. (2010). Evaluating the influence of pH-dependent hydrolysis on the efficacy of flumioxazin for hydrilla control. *Journal of Aquatic Plant Management (JAPM)*, 48, 25.
- Piccinini, F., Machado, S. L. O., Martin, T. N., Kruse, N. D., Balbinot, A., & Guareschi, A. (2018). Interference of morning glory in soybean yield. *Planta Daninha*, 36.
- Ramos, H. H., & Durigan, J. C. (1998). Efeito do armazenamento da calda na eficácia de herbicidas aplicados em: I. pós-emergência. *Planta daninha*, 16(2), 175-185.
- Ramos, H. H., & Durigan, J. C. (1999). Efeito do armazenamento da calda na eficácia de herbicidas aplicados em pré-emergência (parte II). *Planta Daninha*, 17(1), 21-30.
- Ritz, C., Baty, F., Streibig, J. C., Gerhard, D. (2015). Dose-response analysis using R. *PloS one*, 10(12), e0146021.
- Roskamp, J. M., Turco, R. F., Bischoff, M., & Johnson, W. G. (2013). The influence of carrier water pH and hardness on saflufenacil efficacy and solubility. *Weed Technology*, 27(3), 527-533.
- Ruchel, Q., Agostinetto, D., Zandoná, R., Ulguim, A., Avila Neto, R., Fraga, D (2019). Competitive ability of soybean crops with C4 and C3 weeds. *International Journal of Agriculture and Environmental Research*, 5(5), 669-683.
- Senseman, S. A. (2007). *Herbicide handbook* (No. 632.954 W394h9). Lawrence, US: Weed Science Society of America.
- Sosnoskie, L. M., Culpepper, A. S., Braxton, L. B., & Richburg, J. S. (2015). Evaluating the volatility of three formulations of 2, 4-D when applied in the field. *Weed technology*, 29(2), 177-184.
- Soltani, N., Nurse, R., Robinson, D., & Sikkema, P. (2011). Effect of ammonium sulfate and water hardness on glyphosate and glufosinate activity in corn. *Canadian Journal of Plant Science*, 91(6), 1053-1059.

Table and figure

Tabela 1 – Parâmetros da regressão linear para o herbicida dicamba em função de diferentes tempos de preparo da calda nas avaliações aos 7 e 35 dias após a aplicação (DAT) e a massa da matéria seca da parte aérea (MMSPA) aos 35 DAT.

	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	SE ¹
7 DAT				
<i>Ipomoea</i> spp.	39,81	-0,43	0,82	0,03
<i>Bidens</i> spp.	58,65	-0,30	0,83	0,05
<i>Amaranthus viridis</i>	64,14	-0,56	0,81	0,06
35 DAT				
<i>Ipomoea</i> spp.	95,52	-0,33	0,93	0,06
<i>Bidens</i> spp.	ns	ns	ns	ns
<i>Amaranthus viridis</i>	100,34	-0,03	0,82	0,01
MMSPA				
<i>Ipomoea</i> spp.	0,37	0,02	0,91	0,02
<i>Bidens</i> spp.	0,31	0,01	0,92	0,002
<i>Amaranthus viridis</i>	ns	ns	ns	ns

ns regressão não significativa p>0,05 ¹ Erro padrão do parâmetro *b*

Tabela 2 - Parâmetros da regressão linear para os herbicida dicamba, 2,4-D amina e 2,4-D colina em diferentes tempo de preparo da calda nas avaliações aos 7, 14, 21 dias após a aplicação (DAT) e a massa da matéria seca da parte aérea (MMSPA) aos 21 DAT.

	<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	SE ²
7 DAT				
dicamba	41,29	-0,17	0,94	0,04
2,4-D amina	53,64	-0,36	0,97	0,02
2,4-D colina ¹ pH 2	50,76	-0,61	0,96	0,05
2,4-D colina pH 6	54,79	-0,27	0,92	0,05
2,4-D colina pH 10	54,37	-0,34	0,85	0,05
14 DAT				
dicamba	97,07	-0,31	0,94	0,03
2,4-D amina ¹ pH 2	96,02	-0,63	0,97	0,02
2,4-D amina pH 6	97,97	-0,31	0,94	0,02
2,4-D amina pH 10	99,53	-0,15	0,95	0,03
2,4-D colina ¹ pH 2	97,80	-0,62	0,91	0,06
2,4-D colina pH 6	100,05	-0,25	0,98	0,05
2,4-D colina pH 10	91,15	-0,25	0,37	0,06
21 DAT				
dicamba	99,91	-0,08	0,71	0,02
2,4-D amina ¹ pH 2	99,78	-0,07	0,69	0,01
2,4-D amina pH 6	ns	ns	ns	ns
2,4-D amina pH 10	ns	ns	ns	ns
2,4-D colina	ns	ns	ns	ns

	MMSPA 21 DAT			
dicamba	0,13	0,005	0,96	0,0005
2,4-D amina	0,14	0,01	0,98	0,0005
2,4-D colina ¹ pH 2	0,14	0,005	0,97	0,004
2,4-D colina pH 6	0,12	0,003	0,94	0,004
2,4-D colina pH 10	0,13	0,001	0,91	0,0004

¹ Interação significativa entre os fatores A e B ^{ns} regressão não significativa p>0,05 ² Erro padrão do parâmetro *b*

Tabela 3 – Parâmetros da regressão não-linear para os herbicidas 2,4-d amina, 2,4-D colina e dicamba aos 7, 14, 21 dia após a aplicação (DAT) e a redução da matéria seca (%) aos 21 DAT.

Herbicida	<i>a</i>	<i>b</i>	ED ₅₀	<i>p</i> (ED ₅₀)
7 DAT				
2,4-D amina	4,77	52,54	1344,48	<0,01
2,4-D colina	3,57	51,54	1334,18	<0,01
dicamba	4,31	48,49	1524,18	0,03
14 DAT				
2,4-D amina	0,61	84,94	1266,46	<0,01
2,4-D colina	5,22	76,41	1130,85	<0,01
dicamba	0,32	89,07	5418,68	0,21
21 DAT				
2,4-D amina	0,07	99,25	62095,08	0,72
2,4-D colina	19,31	95,71	1067,34	<0,01
dicamba	0,51	98,5	12107,44	0,60
Redução de MMSPA (%) 21 DAT				
2,4-D amina	3,08	67,22	840,48	<0,01
2,4-D colina	0,91	74,5	935,05	<0,01
dicamba	1,88	75,4	583,94	<0,01

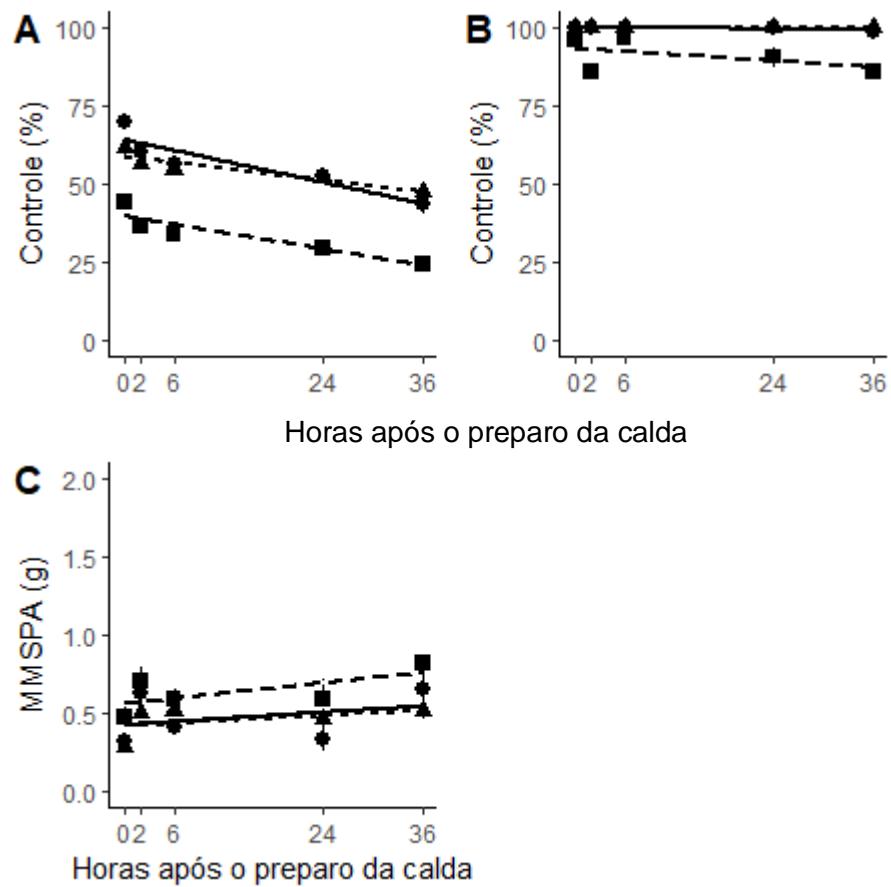


Figura 1 – Controle de *Ipomoea* spp. (■), *Bidens* spp. (▲) e *Amaranthus viridis* (●) aos 7 (A), 35 (B) dias após o tratamento (DAT) e massa da matéria seca da parte aérea aos 35 DAT (C), em relação ao tempo de preparo da calda.

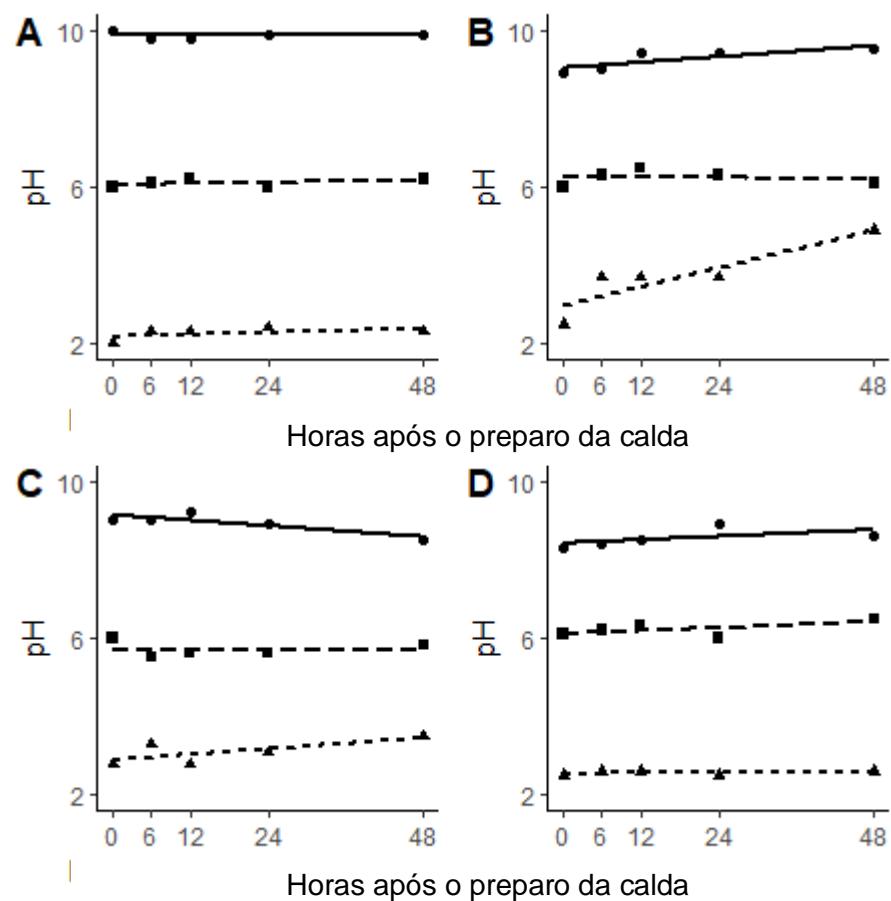


Figura 2 – Variação de pH da água com valor de 2,0 (▲), 6,0 (■) e 10,0 (●) quando não misturado com nenhum herbicida (A), dicamba (B), 2,4-D amina (C) e 2,4-D colina (D) em relação ao tempo de preparo da calda.

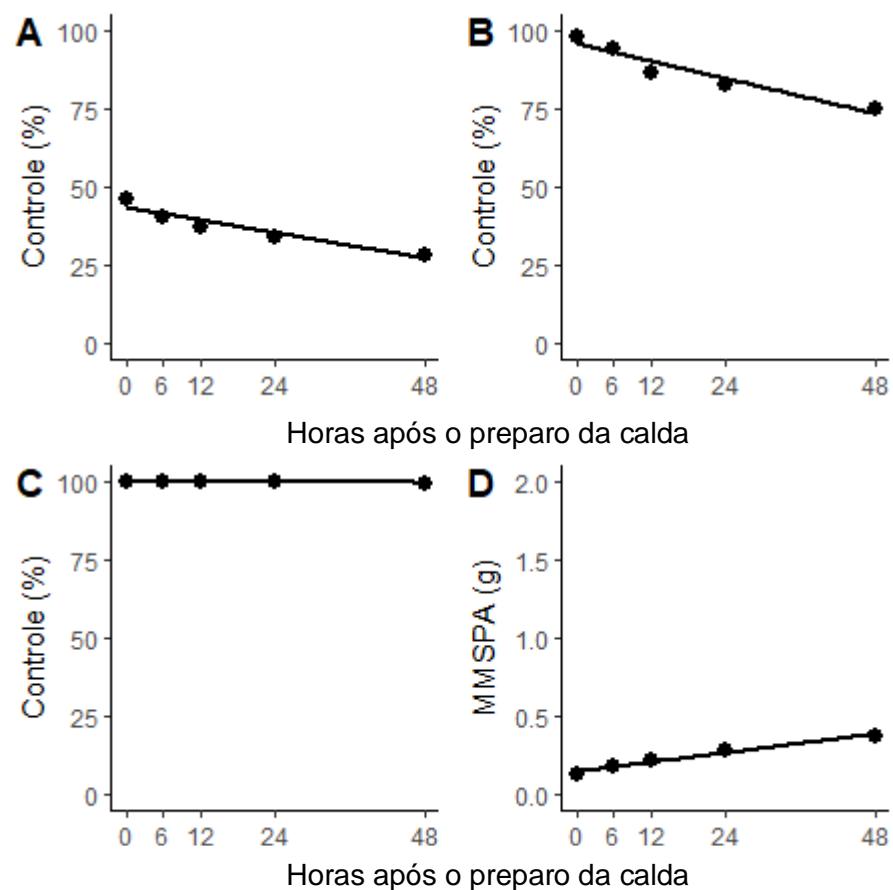


Figura 3 – Efeito de dicamba no controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após a aplicação (DAT) e MMSPA g aos 21 DAT em relação ao tempo de preparo da calda.

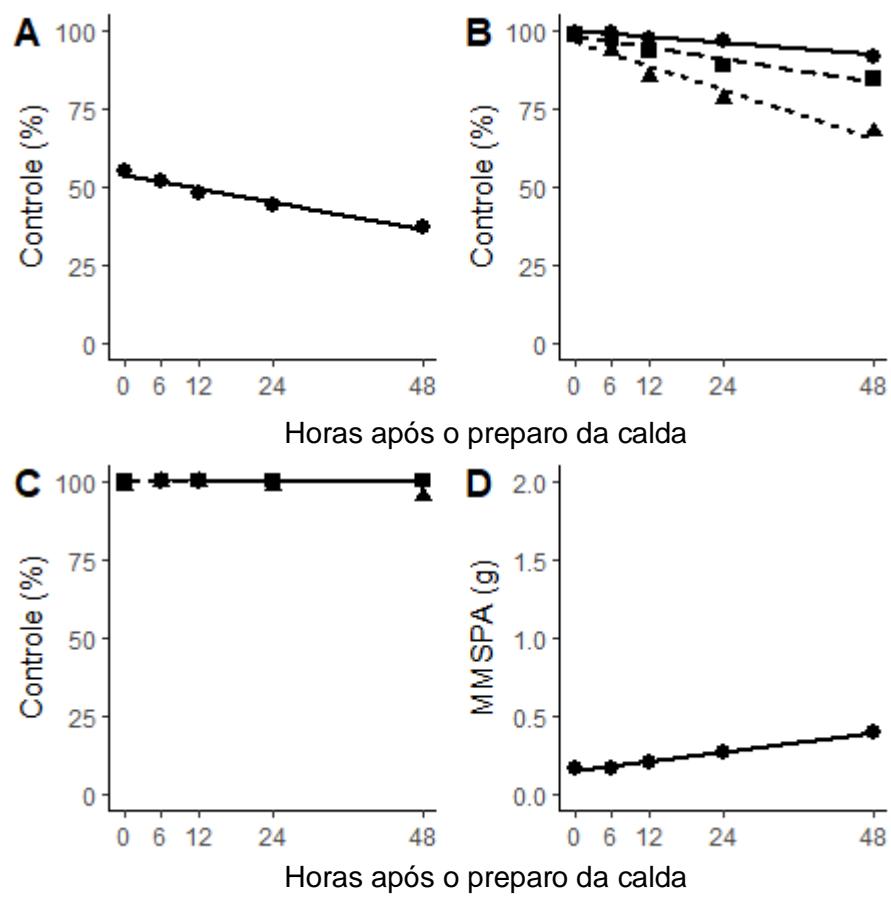


Figura 4 – Efeito de 2,4-D amina no controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após a aplicação (DAT) e MMSPA aos 21 DAT em relação ao tempo de preparo da calda. Aos 14 e 21 DAT interação significativa entre os valores de 2,0 (▲), 6,0 (■) e 10,0 (●).

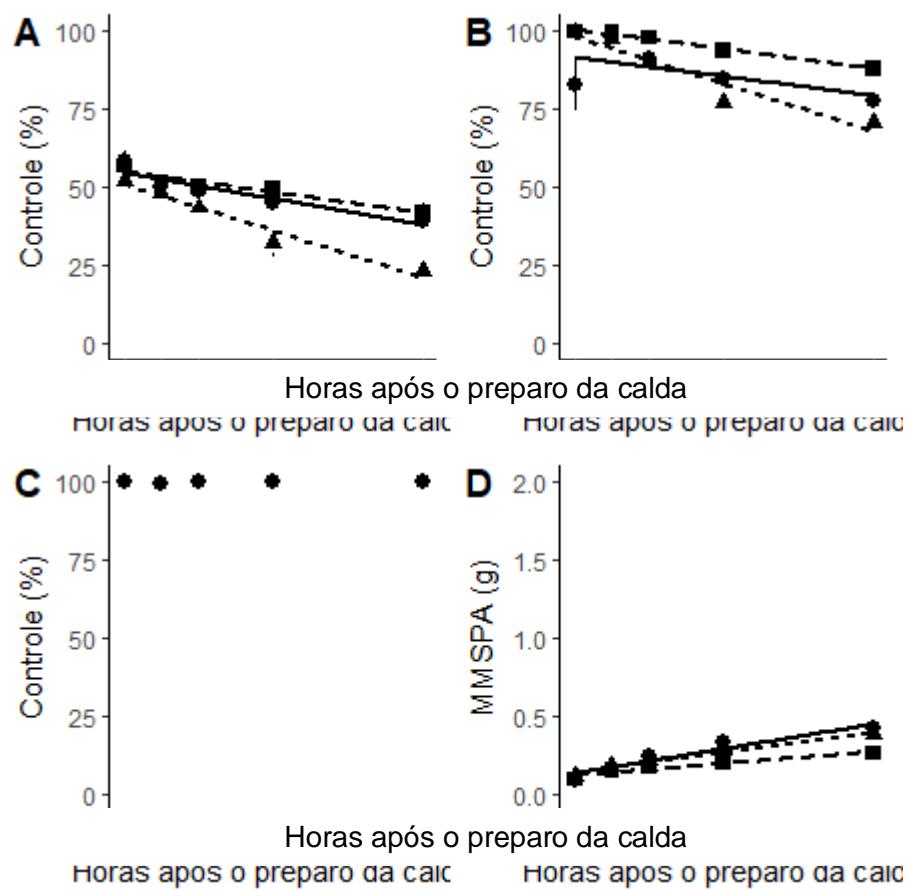


Figura 5 – Efeito de 2,4-D colina no controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após a aplicação (DAT) e MMSPA aos 21 DAT em relação ao tempo de preparo da calda. Aos 7 e 14 e MMSPA aos 21 DAT interação significativa entre os valores de 2,0 (▲), 6,0 (■) e 10,0 (●).

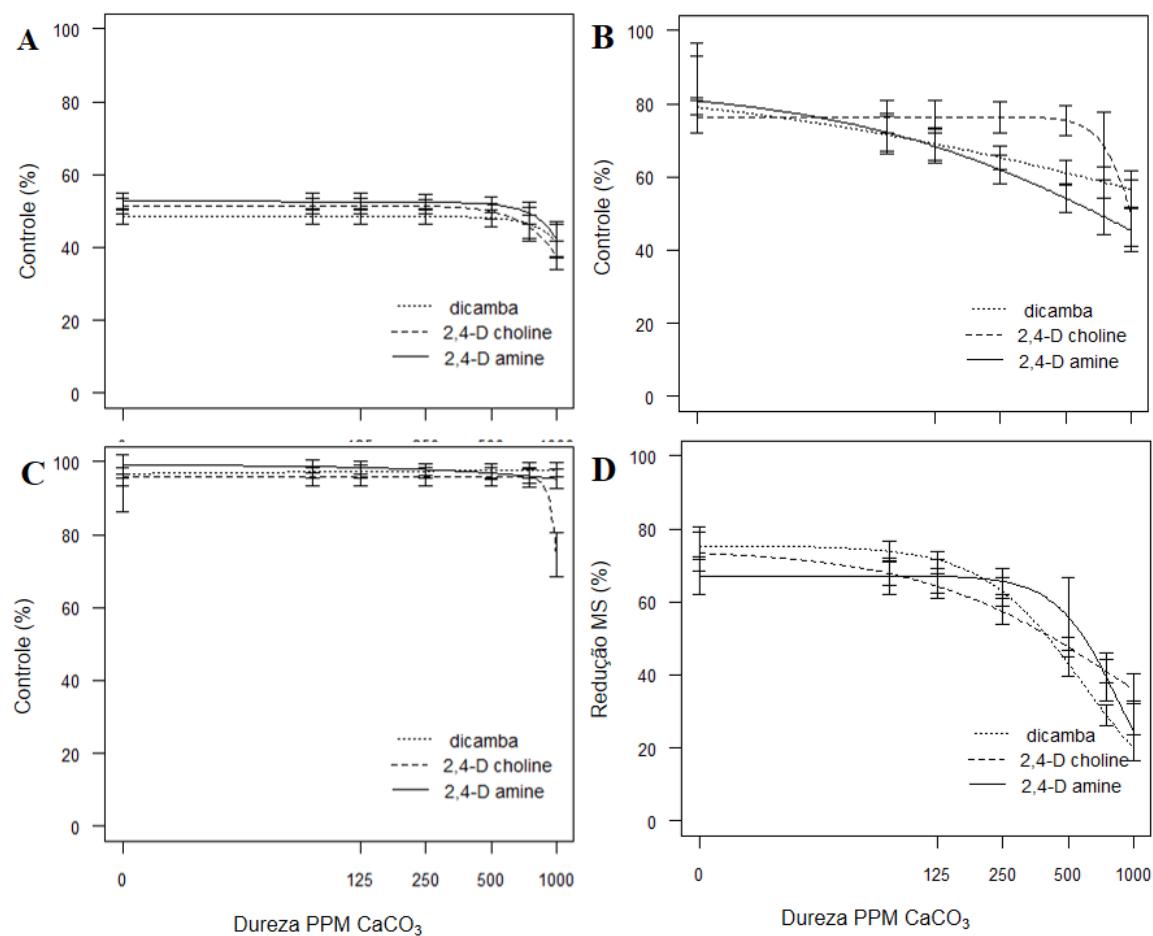


Figura 6 – Controle de *Ipomoea* spp. aos 7 (A), 14 (B) e 21 (C) dias após o tratamento (DAT) e redução de massa seca (MS) (%) (D) aos 21 DAT, em relação a níveis de dureza da água (PPM de CaCO₃).

5 DISCUSSÃO GERAL

Os dados contidos nos três artigos buscam informações sobre boas práticas na tecnologia da aplicação dos herbicidas 2,4-D e dicamba. Para os valores de pH tanto na mistura de adjuvantes quanto com outros pesticidas. No tocante ao herbicida dicamba, os adjuvantes DASH®HC, Li700®, e os herbicidas glyphosate (ammonium salt) (WG), clethodim, haloxyfop-p-methyl podem não ser recomendados para mistura. Pois quando na mistura o valor de pH situa-se abaixo de 5, não é recomendada a aplicação de dicamba (WITTEN, 2019). Alguns estudos procuraram confirmar a hipótese, do aumento da volatilidade de dicamba e seu efeito em soja nas misturas com outros produtos. Quando misturado com o adjuvante Li700® e os herbicidas saflufenacil e glyphosate, houve maior fitotoxicidade aparente na soja em atmosfera controlada, indo de encontro com baixos valores de pH obtidos nessa mistura (FERREIRA et al, 2020). Corroborando com outro estudo, que observou que misturando glyphosate ao dicamba, também ocorre aumento da volatilidade do herbicida, sendo mais pronunciado em temperaturas acima de 30 °C (MUELLER E STECKEL, 2019). A medida das variáveis de tamanho do espectro de gotas coletado pelos papeis hidrossensíveis foram semelhantes conforme os vários tratamentos.

Já em relação a variável de tensão superficial medida nos artigos I e II. Seja a mistura com qualquer tipo de pesticida ou adjuvante os valores de tensão superficial sempre se reduzem em relação ao tratamento somente com os herbicidas 2,4-D e dicamba. A redução de tensão superficial pode causar maior acúmulo de ingrediente ativo e um pesticida na folha (MELO et al, 2015), auxiliando na absorção da planta. Alguns adjuvantes capazes de reduzir a tensão superficial em valores similares ao encontrados em alguns adjuvantes e misturas (de 19 a 25 mN m⁻¹) tem a capacidade de aumentar a absorção e translocação de herbicidas sistêmicos (SINGH e SINGH, 2008) o que pode aumentar a eficiência em plantas daninhas de difícil controle. Como por exemplo aumentou a eficiência de saflufenacil em plantas daninhas como *Taraxacum officinale* Weber e *Convolvulus arvensis* L. (KNEZEVIC et al, 2009).

Já para o controle de plantas daninhas, observou-se pouca influência tanto do uso de adjuvantes quanto do pH da calda, porém infere-se que a dureza e o tempo de preparo da calda, até sua aplicação pode influir no controle de plantas daninhas de folha larga. No tocante ao uso de adjuvantes observe-se que em âmbito geral 2,4-D tem um controle melhor de *Ipomoea* spp. do que dicamba, em situação de campo. Já no artigo III os dois ingredientes ativos equivalerem-se em situação de casa de vegetação. Porém quando em pH ácido, Cabe ressaltar o importante papel de dicamba e 2,4-D no controle em pós-emergência de folhas largas resistentes a glifosato

(JOHNSON et al, 2010; SPAUNHORST e JOHNSON, 2017). Ainda, sabe-se a qualidade da água (pH e dureza) tem capacidade de reduzir a eficiência não só de herbicidas auxínicos mas também de outros mecanismos de ação como o glyphosate, glufosinato de amonio e mesotrione (DEVKOTA et al, 2016; SOLTANI et al, 2011).

Em aspecto geral, as informações geradas nesse trabalho auxilia aplicabilidade de boas práticas na tecnologia aplicação de herbicidas mimetizadores da auxina em pós-emergência nas culturas da soja, do algodão e do milho ajudando a diminuir uma lacuna de conhecimento na área. E ajudando a prevenir perdas de produtividade por incompatibilidade de calda, mudança indesejada no espectro de gotas, uso incorreto de adjuvantes e problemas na qualidade da água. Além disso, no contexto atual de ataques a utilização de herbicidas mimetizadores da auxina, parte de um preconceito intrínseco da iniciativa pública e privada com o uso de pesticidas, parte por falta do uso de boas práticas pelo agricultor. Cabe principalmente aos agentes da pesquisa pública e privada encaminhar com dados como melhor utilizar esses produtos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No artigo I, nenhuma mistura utilizada apresentou incompatibilidade com os herbicidas dicamba, 2,4-D sal de amina e 2,4-D sal de colina, demonstrando no geral apenas formação de espuma. Misturas de dicamba com os herbicidas inibidores da ACCase haloxyfop-p-methyl e clethodim reduzem o pH para abaixo de 4,5. Os herbicidas auxínicos utilizados nesse experimento não possuem nenhum tipo de ação tamponante para manter o pH nos mesmos níveis isolados quando em mistura. Todas as misturas afetam a tensão superficial dos herbicidas. Os valores de DMV foram na maioria de gotas médias, com alguns tratamentos variando para grossas.

No artigo II, todos os adjuvantes empregados trabalho causaram modificações nas propriedades da calda, como o pH, levando também a valores mais baixos de tensão superficial. A maioria dos adjuvantes causou uma diminuição geral no número e densidade de gotas. A adição de adjuvantes às aplicações de 2,4-D ou dicamba interferiu na eficácia herbicida para *Ipomoea* spp.. 2,4-D teve um efeito mais rápido em *Ipomoea* spp. controle em relação à dicamba, independentemente do uso de adjuvante, resultando em menor acúmulo de biomassa seca acima do solo quando os tratamentos continham 2,4-D em vez de dicamba. No entanto, os tratamentos contendo dicamba exibiram *Ipomoea* spp. níveis de controle no final do período de avaliação após o uso do herbicida. Por último, a eficácia nem do 2,4-D nem da dicamba foi melhorada quando os adjuvantes foram adicionados à solução de pulverização. Seu uso, no entanto, ainda deve ser considerado devido às alterações que ocorreram na solução de pulverização, especialmente tamanhos de gotas maiores, apesar do uso de pontas de bicos de pulverização semelhantes, reduzindo o risco de deriva para culturas de dicotiledôneas não-alvo - um grande problema quando se trata de herbicidas de auxina.

No artigo III o pH da calda de 2,4-D dicamba e 2,-D amina mantém-se estável após 48 horas do preparo. Ainda o pH da calda não interfere na eficiência de dicamba no controle de *Ipomoea* spp. Quanto maior o tempo entre o preparo da calda com os herbicidas 2,4-D amina e 2,4-D colina, e aplicação dos mesmos, maior é a perda de eficiência de controle de *Ipomoea* spp. sendo essa perda mais pronunciada quando em pH ácido. O nível de dureza da água diminui o controle de herbicidas auxínicos em *Ipomoea* spp.

7 REFERÊNCIAS

- CHRISTOFFOLETI, P. J; FIGUEIREDO, M. R. A. D; PERES, L. E. P; NISSEN; GAINES, T. Auxinic herbicides, mechanisms of action, and weed resistance: A look into recent plant science advances. **Scientia Agricola**, v. 72, n. 4, p. 356-362, 2015.
- CONCEIÇÃO, M. Z. Defesa vegetal: legislação, Normas e produtos fitossanitários. In: ZAMBOLIM, L.; CONCEIÇÃO, M. Z.; SANTIAGO, T. **O que engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de produtos agrotóxicos**. 2. ed. Viçosa: UFV/ANDEF, 2003. p. 1-68.
- DEVKOTA, P; SPAUNHORST, D. J; JOHNSON, W. G. Influence of carrier water pH, hardness, foliar fertilizer, and ammonium sulfate on mesotrione efficacy. **Weed Technology**, p. 617-628, 2016.
- FERREIRA, P. H. U; THIESEN, L. V; PELEGRINI, G; RAMOS, M. F. T; PINTO, M. M. D; DA COSTA FERREIRA, M. Physicochemical properties, droplet size and volatility of dicamba with herbicides and adjuvants on tank-mixture. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-11, 2020.
- FISHEL F.M. 2020. **Tank mixing pesticides without Disasters**. EDIS 2020(2). Available on: <https://journals.flvc.org/edis/article/view/117653> [Accessed on: 24 April 2020]
- GREEN, J. M; OWEN, M. D. K. Herbicide-resistant crops: utilities and limitations for herbicide-resistant weed management. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 11, p. 5819-5829, 2011.
- Heap, I. **The International Herbicide-Resistant Weed Database**. Online. 10 dez. 2020 . Disponível em: <www.weedscience.org> Acesso em: 10 dez. 2020
- HRAC. Herbicide Resistance Action Committee. **HRAC MODE OF ACTION CLASSIFICATION 2020 MAP**. Online. 10 dez. 2020 . Disponível em: <<https://hracglobal.com/tools/hrac-mode-of-action-classification-2020-map>> Acesso em: 10 dez. 2020
- JOHNSON, B; YOUNG, B; MATTHEWS, J; MARQUARDT, P; SLACK, C; BRADLEY, K; STECKEL, L. Weed control in dicamba-resistant soybeans. **Crop Management**, v. 9, n. 1, p. 1-23, 2010.
- KISSMANN, K.G. Adjuvantes para caldas em produtos fitossanitários. In: GUEDES, J. V. C & DORNELLES, S. B (org). **Tecnologia e segurança da aplicação de produtos fitossanitários: novas tecnologias**. Santa Maria: Departamento de defesa fitossanitária; Sociedade de Agronomia de Santa Maria, 1998. p. 39-51.

KNEZEVIC, S. Z; DATTA, A; SCOTT, J; CHARVAT, L. D. Adjuvants influenced saflufenacil efficacy on fall-emerging weeds. **Weed Technology**, v. 23, n. 3, p. 340-345, 2009.

MIRGORODSKAYA, A. B; KUSHNAZAROVA, R. A; LUKASHENKO, S. S; NIKITIN, E. N; SINYASHIN, K. O; NESTEROVA, L. M.; ZAKHAROVA, L. Y.. Carbamate-bearing surfactants as effective adjuvants promoted the penetration of the herbicide into the plant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 586, p. 124252, 2020.

MUELLER, THOMAS C.; STECKEL, LAWRENCE E. Dicamba volatility in humidomes as affected by temperature and herbicide treatment. **Weed Technology**, v. 33, n. 4, p. 541-546, 2019.

OLIVEIRA, R. B; ANTUNIASSI, U. R; GANDOLFO, M A. Spray adjuvant characteristics affecting agricultural spraying drift. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 1, p. 109-116, 2015.

PETTER, F. A; SEGATE, D; PACHECO, L. P; ALMEIDA, F. A; ALCÂNTARA NETO, F. Incompatibilidade física de misturas entre herbicidas e inseticidas. **Planta Daninha**, v. 30, n. 2, p. 449-457, 2012.

SCHWARZENBACH.R.P. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681p

SINGH, D; SINGH, M. Absorption and translocation of glyphosate with conventional and organosilicone adjuvants. **Weed Biology and Management**, v. 8, n. 2, p. 104-111, 2008.

SOLTANI, N; NURSE, R; ROBINSON, D; SIKKEMA, P. Effect of ammonium sulfate and water hardness on glyphosate and glufosinate activity in corn. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 91, n. 6, p. 1053-1059, 2011.

SPAUNHORST, D. J; JOHNSON, W. G. Variable tolerance among Palmer amaranth (*Amaranthus palmeri*) biotypes to glyphosate, 2, 4-D amine, and premix formulation of glyphosate plus 2, 4-D choline (Enlist Duo®) herbicide. **Weed Science**, v. 65, n. 6, p. 787-797, 2017.

WITTEN T. 2019. **Understanding spray solution pH with Xtendimax with VaporGrip Technology**. Disponível em:
<https://monsanto.com/app/uploads/2019/03/UnderstandingSpray-Solution-pH-with-XtendiMax.pdf> >Acesso em: 10 dez. 2020