

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

**Maiquel Pizzuti Pes**

**TRANSLOCAÇÃO DE DIAMIDAS EM SOJA E MILHO E EFEITO  
SOBRE *Helicoverpa armigera* (HÜBNER, 1808) E *Spodoptera frugiperda* (J.  
E. SMITH, 1797)**

**Santa Maria, RS  
2019**

**Maiquel Pizzuti Pes**

**TRANSLOCAÇÃO DE DIAMIDAS EM SOJA E MILHO E EFEITO SOBRE  
*Helicoverpa armigera* (HÜBNER, 1808) E *Spodoptera frugiperda* (J. E. SMITH, 1797)**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Agrícola**

Orientador: Prof. Dr. Jerson Vanderlei Carús Guedes

Santa Maria, RS  
2019

Pes, Maiquel

TRANSLOCAÇÃO DE DIAMIDAS EM SOJA E MILHO E EFEITO  
SOBRE *Helicoverpa armigera* (HÜBNER, 1808) E *Spodoptera*  
*frugiperda* (J. E. SMITH, 1797) / Maiquel Pes.- 2019.  
69 p.; 30 cm

Orientador: Jerson Vanderlei Carús Guedes

Coorientador: Márcio Antônio Mazutti

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2019

1. Diamidas antranílicas 2. Inseticidas 3. Translocação  
4. Lepidopteros I. Carús Guedes, Jerson Vanderlei II.  
Mazutti, Márcio Antônio 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.

---

© 2019

Todos os direitos autorais reservados a **Maiquel Pizzuti Pes**. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Pinheiro Machado, 2694, ap.802, Santa Maria, RS, Brasil, CEP: 97.050-600


Fone (55) 9 9978-9066; E-mail: maiquelpizzuti@gmail.com

**Maiquel Pizzuti Pes**

**TRANSLOCAÇÃO DE DIAMIDAS EM SOJA E MILHO E EFEITO SOBRE *Helicoverpa armigera* (HÜBNER, 1808) E *Spodoptera frugiperda* (J. E. SMITH, 1797)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Engenharia Agrícola**.

**Aprovada em 9 agosto de 2019.**



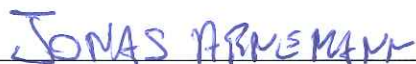
**Jerson Vanderlei Carús Guedes, Dr. (UFSM)**  
(Orientador/Presidente)



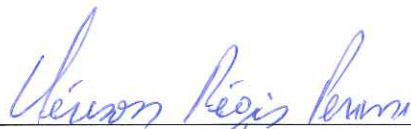
**Rubens Alex Fiorin, Dr. (NUFARM)**



**Fabio Maximiano de Andrade Silva, Dr. (FMC)**



**Jonas André Arnemann, PhD. (UFSM)**



**Clérison Régis Perini, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, RS  
2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Darca e José e ao meu irmão Marcelo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder saúde e por guiar meus passos.

Agradeço aos meus pais José e Darca pelo amor infinito que sempre me dedicaram, incentivando e apoiando sempre meus sonhos e meus objetivos. Que tantas e tantas vezes, privaram-se de momentos e do conforto em suas vidas para financiar meus estudos e para que nada faltasse. Pela compreensão da minha ausência nos 13 anos que estive longe de casa para poder chegar até este momento. Serei eternamente grato a eles.

Ao meu irmão Marcelo, pela amizade e carinho que sempre teve comigo, que mesmo longe, sempre esteve presente na minha vida compartilhando bons e maus momentos, pelos conselhos e pelas infinitas vezes quando precisei, sempre esteve disposto a me ajudar.

Um agradecimento especial aos meus avós Atilio Pizzuti, Amabile Pizzuti, Luciana Pes e Giacomo Pes (todos in memoriam) pelos ensinamentos, orações e pelo carinho que sempre tiveram comigo durante a sua estada aqui.

Agradeço aos meus padrinhos Terezinha Pes, Angela Pes e José Eduardo de Melo, pelo carinho, orações e boas energias que sempre mandaram para mim. Ao meu padrinho Vicente Pes (in memoriam) que partiu muito cedo, mas que sempre acreditou que o estudo era o melhor caminho para um homem ter uma vida melhor.

Quero agradecer meu orientador professor Dr. Jerson Carús Guedes, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa (LabMIP) durante a graduação e pela orientação durante o curso de mestrado e doutorado. Agradeço pelos seus ensinamentos e conselhos que me permitiram crescer como profissional e também como ser humano.

Agradeço a todos aos meus colegas de LabMIP-UFSM que me auxiliaram diversas vezes em meus experimentos, pela convivência diária e bons momentos que passamos juntos durante esses anos.

Quero agradecer aos meus colegas e amigos da Clínica Fitossanitária Maurício Stefanelo, Bruno Sari, Guilherme Augusti, Joelton Rodrigues, Giuvan Lenz, César Coradini, Fernando Sacol e ao professor Ivan Dressler pela amizade e conhecimentos compartilhados durante meu curso de graduação.

Um agradecimento especial aos amigos que fiz durante essa caminhada e que levarei para toda a vida Glauber Sturmer, Regis Felipe Stacke, Clérison Regis Perini, Luis Eduardo Curioletti, Leonardo Burtet, Oderlei Bernardi, Jonas Arnemann e Alexandre Swarowsky.

Aos meus colegas e amigos de apartamento Dauto Carpes e Cleber Batista pela amizade e parceria de muitos anos.

Um agradecimento especial ao meu amigo Adriano Arrué, que sempre esteve disponível e pronto a me ajudar quando precisei, sempre presente nos bons e maus momentos e ainda pelos muitos conselhos.

Quero agradecer especialmente a Regina Stacke pela amizade, companheirismo e o auxílio incansável durante a condução dos experimentos do presente trabalho.

Não poderia deixar de agradecer ao Prof. Dr. Dominic Reisig da North Caroline State University que abriu as portas do seu laboratório e tão bem me recebeu para que eu pudesse desenvolver meu trabalho.

Agradeço aos meus tios Marilene e Neri e meus primos Lucas e Luciano pelo suporte durante a minha caminhada na academia e pela amizade.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a empresa FMC pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer aos membros da minha banca Rubens Fiorin, Clerison Regis Perini, Jonas Arnemann e Fabio Maximiano de Andrade Silva.





“Cada sonho que você deixa para trás, é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.”

**Steve Jobs**

## RESUMO

### TRANSLOCAÇÃO DE DIAMIDAS EM SOJA E MILHO E EFEITO SOBRE *Helicoverpa armigera* (HÜBNER, 1808) E *Spodoptera frugiperda* (J. E. SMITH, 1797)

AUTOR: Maiquel Pizzuti Pes

ORIENTADOR: Jerson Vanderlei Carús Guedes

A caracterização da translocação de inseticidas em plantas é fundamental para otimizar a eficiência de controle e minimizar custos ao produtor. O presente trabalho apresenta dois artigos que tem como objetivos caracterizar a mobilidade dos inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole nas culturas do milho e da soja. O primeiro artigo intitulado “Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to maize as seed treatment and foliar spray to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)” relata o estudo da translocação de clorantraniliprole e ciantraniliprole, aplicados em tratamento de semente e via pulverização foliar na cultura do milho (VE e V3), para caracterizar a ação sistêmica de ambas as moléculas nas folhas emitidas após aplicação. A translocação de ambos inseticidas foi mensurada por meio da quantificação química em LC-MS/MS e bioensaios em laboratório com *S. frugiperda*. Clorantraniliprole e ciantraniliprole foram absorvidos e redistribuídos na planta de milho conferindo ação residual prolongada com controle satisfatório de *S. frugiperda*. O segundo artigo intitulado “Diamidas antranílicas: uma alternativa para o controle de lepidópteros no período de florescimento em soja Bt?” objetivou avaliar a mobilidade de clorantraniliprole e ciantraniliprole em plantas de soja após aplicação via tratamento de sementes e em pulverização foliar. Foram realizados ensaios em laboratório com *Helicoverpa armigera* e *S. eridania* juntamente com a quantificação química em LC-MS/MS, para mensurar a translocação de ambos os inseticidas. O movimento de clorantraniliprole e ciantraniliprole nas diferentes formas de aplicação ficaram evidentes nas plantas de soja, com os resultados de mortalidade de lagartas e da quantificação dos ingredientes ativos nos tecidos florais. Desta maneira, fica comprovado que as diamidas antranílicas são facilmente translocadas e são importantes para o manejo de lepidópteros que atacam flores da soja. As propriedades físico-químicas das diamidas antranílicas possibilitam a mobilidade de ambos os inseticidas via xilema, entretanto, a forma de aplicação e a espécie da planta são determinantes para que isto ocorra.

**Palavras-chave:** Clorantraniliprole. Ciantraniliprole. Controle químico. Movimento sistêmico. *Glycine max*. *Zea mays*.

## ABSTRACT

### TRANSLOCATION OF DIAMIDES IN SOYBEANS AND CORN AND ITS EFFECT ON *Helicoverpa armigera* (HÜBNER, 1808) AND *Spodoptera frugiperda* (J. E. SMITH, 1797)

AUTHOR: Maiquel Pizzuti Pes  
ADVISOR: Prof. Dr. Jerson Vanderlei Carús Guedes

Characterization of insecticide movements in plants is important to optimize control efficiency and minimize costs to grower. The present work provided two articles that aims to characterize the mobility of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in corn and soybean plants. The first article entitled as "Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to seed treatment and leaf spray to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)" assessed the movement of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied via seed treatment and foliar spray in maize (VE and V3), to characterize the systemic action of both molecules on the leaves emitted after application. The translocation of both insecticides was quantified in leaf tissues via chromatography technique (LC-MS/MS) and laboratory bioassays with *S. frugiperda*. Chlorantraniliprole and cyantraniliprole were absorbed and redistributed in the corn plant conferring prolonged residual action with satisfactory control of *S. frugiperda*. The second article entitled "Anthranilic diamides: an alternative to control of lepidoptera in Bt soybean during flowering?" aimed to evaluate the mobility of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in soybean plants after application through seed treatment and foliar spraying. Laboratory bioassays with *Helicoverpa armigera* and *S. eridania* and quantification of active ingredients in flower tissues via LC-MS/MS were accomplished. The movement of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in soybean plants at different forms of application were evident with the results of caterpillar mortality and quantification of active ingredients in floral tissues. Thus, proving that anthranilic diamides are easily translocated and are import for the management of lepidopteran pests that feed on soybean flowers. The physicochemical properties of anthranilic diamides allow the mobility of both insecticides via xylem, however, the form of application and the plant species are determinant for this translocation.

**Key words:** Chlorantraniliprole. Cyantraniliprole. Chemical control. Systemic movement. *Glycine max.* *Zea mays*.

## LISTA DE FIGURAS

### ARTIGO 1

- Figure 1. Application times and evaluation stages of chlorantraniliprole and cyantraniliprole insecticides in maize plants. ....41
- Figure 2. Mortality of *Spodoptera frugiperda* due to application of insecticides chlorantraniliprole and cyantraniliprole via seed treatment and foliar spray in stages VE and V3 in corn. Means with the same letter do not differ significantly by the Tukey test  $P = 0.01$ . In foliar spray are CHLO-FS\_25: chlorantraniliprole at 25 g ai; CYAN-FS\_50: cyantraniliprole at 50 g ai; CYAN-FS\_150: cyantraniliprole at 150 g ai; and in seed treatment are CHLO - ST: chlorantraniliprole; CYAN-ST: cyantraniliprole - ST; UTC: untreated.....42

### ARTIGO 2

- Figura 3. Avaliação dos efeitos A) acropetal dos inseticidas, com as gotas aplicadas na região basal das folhas, deixando a parte apical sem tratamento; e o efeito B) basipetal, com a deposição das gotas no ápice da folha, mantendo-se a região basal sem aplicação.49
- Figura 4. Ilustração do momento fenológico da aplicação dos inseticidas e período no qual foram coletadas as flores para avaliação da presença de inseticidas.....50
- Figura 5. Mortalidade de lagartas neonatas de *Helicoverpa armigera* alimentadas com flores de soja após a aplicação dos inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole, via pulverização foliar (PF) e tratamento de semente (TS).....57

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO 1

Table 1. Foliar concentration of active ingredient chlorantraniliprole applied in foliar spray and seed treatment for different leaves of maize plants. ....	43
Table 2. Foliar concentration of active ingredient cyantraniliprole applied via foliar spray and in seed treatment for different leaves of maize plants. ....	43

### ARTIGO 2

Tabela 3. Mortalidade de <i>Spodoptera eridania</i> em função da aplicação de clorantraniliprole e ciantraniliprole em diferentes partes das folhas de plantas da soja. ....	53
Tabela 4. Mortalidade de <i>Spodoptera eridania</i> em dias após a aplicação. ....	54
Tabela 5. Mortalidade de <i>Helicoverpa armigera</i> em função da aplicação de clorantraniliprole e ciantraniliprole, em diferentes partes das folhas de plantas da soja. ....	55
Tabela 6. Quantificação dos inseticidas nas flores de soja e massa das lagartas de <i>Helicoverpa armigera</i> que sobreviveram aos tratamentos inseticidas. ....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TS	Tratamento de Sementes
ST	Seed Treatment
FS	Foliar Spray
$K_{ow}$	Coeficiente de partição octanol-água
$pK_a$	Constante de dissociação eletrolítica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
<b>1.2.1 Inseticidas do grupo das diamidas</b> .....	<b>19</b>
<b>1.2.2 Translocação de agrotóxicos nas plantas</b> .....	<b>22</b>
1.3 OBJETIVOS .....	26
<b>2 ARTIGO 1</b> .....	<b>27</b>
<b>TRANSLOCATION OF CHLORANTRANILIPROLE AND CYANTRANILIPROLE APPLIED TO MAIZE AS SEED TREATMENT AND FOLIAR SPRAY TO CONTROL <i>Spodoptera frugiperda</i> (LEPIDOPTERA: NOCTUIDAE)</b> .....	<b>27</b>
<b>1 INTRODUCTION</b> .....	<b>28</b>
<b>2 MATERIAL AND METHODS</b> .....	<b>29</b>
<b>3 RESULTS</b> .....	<b>34</b>
<b>4 DISCUSSION</b> .....	<b>36</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>38</b>
<b>DIAMIDAS ANTRANÍLICAS: UMA ALTERNATIVA PARA O CONTROLE DE LEPIDÓPTEROS NO PERÍODO DE FLORESCIMENTO EM SOJA BT?</b> .....	<b>44</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>60</b>
<b>4 DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país agrícola, que apresenta aproximadamente 21% do seu Produto Interno Bruto (PIB) oriundo do agronegócio. No ano de 2018 a área cultivada com grãos foi de 62,48 milhões de hectares, da qual, apenas as culturas da soja (*Glycine max* (L.) Merrill) e do milho (*Zea mays* L.), foram responsáveis por ocupar mais de 80% da área total cultivada (CONAB, 2019). Um dos atuais desafios da agricultura é buscar o incremento da produtividade dessas culturas com a otimização dos recursos do meio e o uso e desenvolvimento de novas tecnologias, sem que haja a necessidade da expansão da área cultivada, tornando a agricultura um sistema mais sustentável.

A agricultura moderna é dinâmica e a cada nova safra, frequentemente se depara com problemas que limitam o potencial produtivo de grãos, como danos ocasionados pelo ataque de insetos-praga. O controle químico é considerado um dos pilares do Manejo Integrado de Pragas (MIP) e uma das principais estratégias utilizadas para o combate as pragas nas culturas agrícolas. A eficiência biológica de um inseticida pode ser influenciada por diferentes aspectos, dentre os quais, a capacidade de translocação do ingrediente ativo no interior do tecido vegetal, ou seja, atividade sistêmica (WU et al., 2019). A translocação é definida como a capacidade que uma determinada molécula apresenta após ser absorvida, de se mover do local de aplicação para outros tecidos da planta.

Moléculas com propriedade sistêmica são desejáveis no desenvolvimento de novos inseticidas, entretanto, atualmente esse tem sido um dos grandes desafios encontrados pelos pesquisadores na descoberta de novos agroquímicos (ZHANG et al., 2018). Tal propriedade, possibilita uma menor exposição do inseticida aos insetos benéficos e aos seres humanos. Inseticidas sistêmicos como via floema, possibilitam o controle de alguns insetos sugadores não controlados por meio de produtos de contato (WU et al., 2019). Além disso, permite um período mais prolongado de proteção das plantas, pois uma vez dentro dos tecidos vegetais, o ingrediente ativo será distribuído para novos órgãos emitidos após a pulverização foliar, como raízes, folhas, flores e frutos. Essa redistribuição do ingrediente ativo, poderá resultar num menor número de aplicações e conseqüentemente em um menor custo ao produtor.

Inseticidas com propriedades sistêmicas e de translocação via xilema e floema são incomuns. Os inseticidas vamidotiom e sulfona de aldicarbe são exemplos de inseticidas desenvolvidos no passado e com propriedade sistêmica, entretanto, com elevado grau de



toxicidade para mamíferos. Inseticidas do grupo químico dos neonicotinoides, tal como, tiametoxam, também demonstram atividade sistêmica via xilema e floema (TORRES; REGITANO, 2012). O spirotetramat é um dos raros inseticida recentes desenvolvidos e comercializado no mercado com ambimobilidade (BRUCK et al., 2009). A ação sistêmica está relacionada com as características físico-químicas da molécula, como  $\log K_{ow}$ ,  $pK_a$  e massa molecular (NORBERT, 2014).

As diamidas antranílicas são inseticidas com aproximadamente 10 anos no mercado com amplo espectro de ação sobre diferentes ordens de insetos-praga, sendo utilizadas em larga escala pelos produtores (SELBY; LAHM; STEVENSON, 2016). As características físico-químicas das moléculas clorantraniliprole e ciantraniliprole, juntamente com estudos já existentes, indicam que ambas as moléculas são capazes de se translocar no interior das plantas, principalmente quando utilizadas em tratamento de semente (BARRY et al., 2015; CHEN et al., 2015). Entretanto, a translocação dessas duas moléculas, varia de acordo com o método de aplicação, idade e a espécie da planta. Desta maneira, são raros os estudos realizados para as culturas da soja e do milho com clorantraniliprole e ciantraniliprole o que suporta e justifica o desenvolvimento do presente trabalho.

O trabalho é composto por dois artigos científicos. O primeiro artigo intitulado “Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to maize as seed treatment and foliar spray to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)”, teve objetivo avaliar a translocação clorantraniliprole e ciantraniliprole aplicados em tratamento de semente e via pulverização foliar na cultura do milho (VE e V3), para caracterizar a ação sistêmica de ambas as moléculas nas folhas emitidas após aplicação. O segundo artigo denominado “Diamidas antranílicas: uma alternativa para o controle de lepidópteros no período de florescimento em soja Bt?” objetivou avaliar a mobilidade de clorantraniliprole e ciantraniliprole em plantas de soja após aplicação via tratamento de sementes e pulverização foliar.

## 1.2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.2.1 Inseticidas do grupo das diamidas

As diamidas foram descobertas na década de 80, por meio de pesquisas conduzidas para o desenvolvimento de novos herbicidas que, levaram a produção de alguns análogos que além da ação herbicida apresentaram uma baixa atividade inseticida (JEANGUENAT, 2012). Em 1993 o centro de pesquisa japonês Nihon Nohyaku encontrou um composto com baixa atividade inseticida sobre lepidópteros da classe das benzenedicarboxamidas, que despertou a atenção dos pesquisadores pelos sintomas ocasionados sobre os insetos. Muitos estudos foram realizados para aumentar a atividade inseticida, melhorando a estabilidade da molécula e reduzindo a fitotoxicidade sobre as culturas (TOHNISHI et al., 2005; SEO et al., 2007).

Em 1998 foi descoberto e desenvolvido o primeiro produto da classe das diamidas derivado do ácido ftálico diamida pelas empresas Nihon Nohyaku e Bayer CropScience (JEANGUENAT, 2012; SATTELLE; CORDOVA; CHEEK, 2008), a flubendiamida, uma nova molécula com alta atividade inseticida sobre lepidópteros (TOHNISHI et al., 2005; SEO et al., 2007).

As diamidas são um grupo de inseticidas sintéticos relativamente recente, desenvolvido e introduzido no mercado em meados de 2008 (LIU et al., 2010). Este grupo é classificado pelo Comitê de Ação à Resistência de Inseticidas (IRAC) como o grupo 28 (Moduladores do Receptor de Rianodina) (DUPONT, 2008). Compostos deste grupo, podem ser uma estratégia eficiente no programa de Manejo Integrado de Pragas (MIP). O MIP preconiza a rotação de inseticidas com modos de ação distintos, para auxiliar na redução do desenvolvimento de insetos resistentes (LAHM; CORDOVA; BARRY, 2009).

Os inseticidas do grupo das diamidas atuam nos canais receptores de rianodina (RyRs), que ficam localizados no retículo sarcoplasmático das células dos músculos e no retículo endoplasmático de células não musculares. Os RyRs são responsáveis pela regulação intracelular dos níveis de cálcio para a contração muscular (CORONADO et al., 1994). O nome RyRs vem de um inseticida natural denominado rianodina, extraído e isolado de caules e raízes da planta *Ryania speciosa* Vahl., na década de 40 (EDWARDS; WEIANT; SLOCOMBE, 1948).

As diamidas ligam-se aos RyRs fazendo com que os canais de cálcio permaneçam abertos, levando a uma liberação descontrolada dos níveis de cálcio das células, resultando na contração muscular e conseqüentemente paralisia dos músculos (TEIXEIRA; JOHN, 2013). Em consequência disto, os insetos quando intoxicados pelas diamidas, apresentam sintomas como paralisia muscular, rápida parada alimentar, letargia e morte (LAHM et al., 2005).

Após a prospecção do ácido ftálico diamida, ocorreu a descoberta das diamidas antranílicas, uma segunda classe de inseticidas (SATTELLE; CORDOVA; CHEEK, 2008). As diamidas antranílicas ligam-se em um local do receptor distinto das rianodinas. Esta classe possui uma baixa toxicidade a mamíferos possivelmente pela diferença existente entre os RyR presentes em insetos e mamíferos. Estudos comparativos com células de mamíferos, demonstraram que as diamidas antranílicas apresentam uma seletividade na ordem de 500 vezes superior para os RyRs presentes em insetos quando comparados aos RyRs presentes nos mamíferos (CORDOVA et al., 2006).

Com base nos estudos foram desenvolvidos, dois novos inseticidas, o clorantraniliprole e em seguida o ciantraniliprole (SELBY et al., 2013) (Figura 1). Ambos expressam atividade inseticida mais ampla quando comparados a flubendiamida, controlando não apenas lepidópteros, como também, coleópteros, dípteros e isópteros (LAHM; CORDOVA; BARRY, 2009). O clorantraniliprole é um potente ativador dos receptores de rianodina, possuindo como característica, uma alta atividade inseticida e baixa toxicidade para mamíferos. Clorantraniliprole pode contaminar o inseto pelo contato, ingestão e também ação ovicida. Após a contaminação o inseto rapidamente cessa alimentação, para de se locomover, morrendo no período de um a três dias (DUPONT, 2008).

Clorantraniliprole	Ciantraniliprole
Massa molecular: 483,2 g/mol Log K <sub>ow</sub> : 2,76 Pka: 10,88 Fórmula estrutural	Massa molecular: 473,7 g/mol Log K <sub>ow</sub> : 1,94 Pka: 8,8 Fórmula estrutural

Figura 1 - Características Físico-químicas dos inseticidas do grupo das diamidas antranílicas. Fonte: The Pesticide Manual (p.175-176) e Pesticide residues in food 2013 (p. 362-363).

Clorantraniliprole tem registro para uso em inúmeras culturas ao redor do mundo incluindo, milho, girassol, batata, canola, soja, frutíferas entre muitas outras. Apresenta atividade inseticida sobre uma gama de lepidópteros (*Spodoptera exigua*, *Plutella xylostella*, *Helicoverpa zea*, *Ostrinia nubilalis*, etc.) bem como, outros insetos mastigadores (DUPONT, 2008). Clorantraniliprole apresenta baixo risco às populações de inimigos naturais (parasitoides e predadores) como, *Orius insidiosus* (Heteroptera: Anthocoridae), *Amblyseius swirskii* (Arachnida: Phytoseiidae) e *Eretmocerus eremicus* (Hymenoptera: Aphelinidae) (DUPONT, 2008; GRADISH et al., 2010). Também apresenta baixíssima toxicidade a polinizadores como *Bombus impatiens* (Hymenoptera: Apidae) (GRADISH et al., 2010).

Ciantraniliprole é a segunda geração de inseticidas da classe das diamidas antranílicas. Os produtos comerciais formulados com ciantraniliprole foram desenvolvidos e comercializados pelas empresas DuPont e Syngenta Crop Protection (FOSTER et al., 2012). Ciantraniliprole é o primeiro inseticida da classe das diamidas comercializado que possui um espectro de ação mais amplo, sobre insetos sugadores e mastigadores das ordens Lepidoptera, Hemiptera, Coleoptera, Diptera e Thysanoptera (LEGOCKI; POŁEĆ; ŻELECHOWSKI, 2008; SATTELLE; CORDOVA; CHEEK, 2008; FOSTER et al., 2012).

O maior espectro de ação de ciantraniliprole, quando comparado a clorantraniliprole pode estar relacionado às diferenças físico-químicas existentes entre as moléculas. Propriedades como menor  $\log K_{ow}$  e maior solubilidade em água são importantes indicadores da mobilidade dos compostos dentro das células em plantas (SELBY et al., 2013). Neste contexto, ciantraniliprole possui uma maior solubilidade em água e um menor  $\log K_{ow}$  (1,94), em relação ao clorantraniliprole  $\log K_{ow}$  (2,86), o que pode explicar seu movimento translaminar dentro dos tecidos foliares e absorção pelas raízes translocando-se para a parte aérea da planta via xilema (SELBY et al., 2013; FOSTER et al., 2012).

### **1.2.2 Translocação de agrotóxicos nas plantas**

O processo de translocação de produtos em plantas é complexo e pouco entendido em decorrência do grande número de variáveis relacionadas. Fatores como a variabilidade da morfologia e fisiologia de plantas, bem como, as propriedades físico-químicas das moléculas são alguns desses fatores que dificultam o entendimento (TRAPP, 2004).

Após a entrada do produto na planta, a translocação pode ocorrer de duas maneiras, por meio do transporte simplástico ou apoplástico. O movimento apoplástico ocorre em curtas distâncias nos espaços intercelulares, à medida que, a longas distâncias ocorre pelos traqueídios que compõe os vasos do xilema. Já o movimento simplástico é realizado a curtas distâncias entre as células pelos plasmodesmas e a longa distâncias pelas células do floema (EDGINGTON, 1981). Os produtos que apresentam uma translocação tanto via xilema, como via floema são denominados de ambimóveis ou de fluxo bidirecional (EDGINGTON; PETERSON, 1977).

A penetração de um agrotóxico pelas raízes e a sua translocação, está relacionada com a concentração do mesmo na solução do solo e com a taxa de transpiração da planta (BRIGGS et al., 1977). Shone; Bartlett; Wood (1974) descrevem isto, como fator de concentração da raiz, obtido pela relação entre a concentração do agrotóxico nas raízes e a concentração na solução do solo. A concentração do agrotóxico na solução do solo depende da sua solubilidade em água e também do coeficiente de partição entre octanol e água ( $K_{ow}$ ) (BRIGGS et al., 1977). O coeficiente de partição  $K_{ow}$  é responsável pela determinação da polaridade ou da lipofilicidade de um produto (TORRES, 2009).

Para Crowdy (1972) a absorção e o movimento sistêmico do produto na planta estão relacionados a uma determinada lipofilicidade, sendo os compostos muito polares ou muito lipofílicos pouco translocados. Segundo Briggs; Bromilow e Evans (1982) as células que constituem as raízes possuem um carácter lipofílico, como consequência, as mesmas, retêm os compostos com maiores lipofilicidade ( $K_{ow} > 4$ ). A endoderme presente na raiz é uma barreira a qual os produtos necessitam atravessar para entrar na planta e só então serem translocados, entretanto, a endoderme possui baixa permeabilidade a compostos muito lipofílicos ( $K_{ow} > 4$ ) ou muito polares ( $K_{ow} < 0$ ), desta maneira os agrotóxicos que possuem um  $K_{ow}$  próximo a 2 são mais eficientemente translocados. De acordo com Bromilow et al. (1990) o movimento de uma molécula através da membrana plasmática esta relacionado com as propriedades de  $\log K_{ow}$  e  $pKa$ . Desta maneira, é possível compreender o comportamento e a translocação da molécula nos vasos condutores do xilema e do floema (Figura 2).

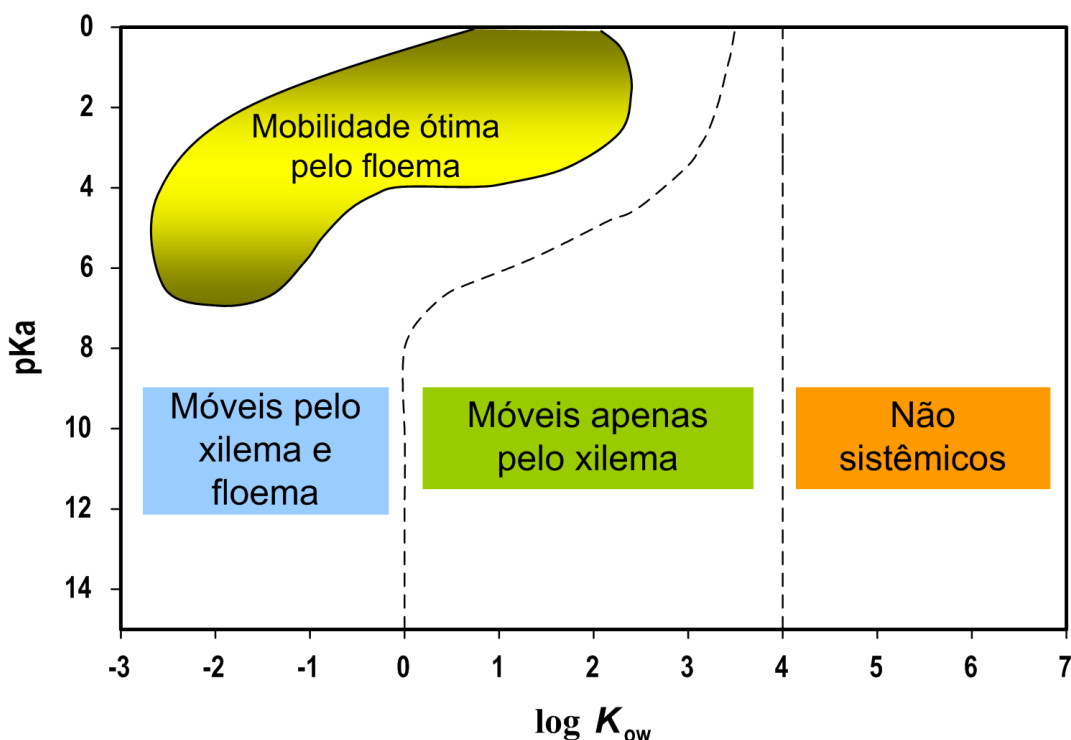


Figura 2 – Relação entre as propriedades  $pKa$  e  $\log K_{ow}$  como indicativo da capacidade de translocação de moléculas em plantas. Adaptado de Bromilow et al. (1990). Fonte: Oliveira R. S. et al., (Eds.), *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*, p.236, 2011.

Grande parte dos produtos translocados via floema são herbicidas que apresentam função ácida e tem um  $K_{ow}$  entre 1 e 3, já a maioria dos inseticidas são muito lipofílicos com valores de  $K_{ow}$  entre 4 e 6, portanto não são sistêmicos (EDGINGTON, 1981). Entretanto, alguns compostos como é o caso dos inseticidas neonicotinoides e de alguns carbamatos,

como metomil e oxamil que são conhecidos também pelas suas propriedades sistêmicas (BRUCK et al., 2009). O inseticida e nematicida oxamyl, possui translocação via floema, tendo em vista que, quando aplicado em pulverização foliar apresenta controle sobre nematoides que atacam o sistema radicular das plantas (BROMILOW, 1987).

A mobilidade de agrotóxicos no floema é fundamental, pois estes pulverizados sobre as folhas são distribuídos para outros órgãos da planta apenas via floema. As características físico-químicas dos compostos para uma maior mobilidade no floema estão relacionadas com uma lipofilicidade intermediária no qual o  $\log K_{ow}$  esteja entre 1 e 3 e um  $pK_a$  entre 3 e 6 (KLEIER, 1988).

O movimento de oxamil e de outros produtos via floema pode ser explicado pela teoria da permeabilidade intermediária. Compostos que apresentam, apenas mobilidade via xilema, podem entrar livremente no floema por difusão, todavia somente as moléculas que possuem taxa de permeabilidade limitada pela membrana, são retidas no floema, para serem translocadas a longas distâncias. Substâncias com taxas de permeabilidade rápida, entram e saem rapidamente, tanto do floema como do xilema. Em decorrência do fluxo de água no xilema ser mais elevado do que no floema, grande parte das moléculas se movem apenas no xilema (TYREE; PETERSON; EDGINGTON, 1979).

Outra explicação, foi proposta por Crisp e Larson (1982) após observar que compostos que continham na sua composição uma função carboxila, possuíam mobilidade no floema, chamada de hipótese do ácido fraco. Os mesmos, sugeriram que carreadores específicos reconhecem o grupo carboxílico e assim carregam os ácidos fracos nos vasos do floema. Neste contexto, outra explicação para a hipótese do ácido fraco está relacionada ao pH geralmente mais elevado das células do floema ( $pH=8$ ), em comparação com as células circundantes. As moléculas de ácidos não-dissociados difundem-se livremente através da membrana plasmática, em virtude do pH do floema ser mais elevado, as substâncias são ionizadas, desta maneira ânions polares são incapazes de se difundirem novamente através da membrana plasmática ficando retidos nos vasos do floema (GOLDSMITH, 1977).

A translocação de agrotóxicos no floema também é relacionada a teoria da armadilha iônica, a qual aprisiona os compostos com carácter de ácidos fracos ( $pK_a < 5$  e  $\log K_{ow} < 3$ ) no interior das células após a entrada dos mesmos. Desta maneira, os compostos ficam impedidos de retornarem para os vasos do xilema, conseqüentemente ocorre, desta forma, a translocação do produto no floema (CARVALHO, 2013).

Essa teoria indica que produtos que se comportam como ácido fraco no espaço extracelular ou nos vasos do xilema, predominantemente ocorrem na forma não-iônica, desta maneira, o agrotóxico possui maior facilidade para atravessar a membrana plasmática e entrar no interior das células e/ou no floema. Uma vez no interior da célula ou do floema, locais em que o pH é básico, a molécula dissociasse adquirindo um carácter apolar ou hidrofílico. Desta maneira, pelo fato da membrana plasmática possuir um carácter polar, o produto não consegue atravessar a membrana pela baixa afinidade, ficando retido e sendo translocado no floema (CARVALHO, 2013).

Os inseticidas sistêmicos absorvidos pelas folhas, são teoricamente transportados para as demais partes da planta principalmente pelo floema (GIROLAMI et al., 2009). No entanto para alguns inseticidas, observa-se também uma mobilidade acropetal e translaminar, como relatado Barry et al. (2015) que estudaram o movimento do inseticida ciantraniliprole após aplicação foliar em plantas de *Lycopersicon esculentum* (tomate) *Gossypium hirsutum* (algodão), *Cucurbita pepo* (abóbora) e *Brassica oleracea* (couve). Os autores observaram que ciantraniliprole apresentou mobilidade via xilema, bem como, translocação acropetal nas folhas e movimento translaminar, ou seja, a capacidade de translocar-se da face adaxial para a face abaxial da folha.

A sistemicidade do inseticida clorantraniliprole em plantas de *Abutilon theophrasti* (juta-da-china) foi estudada por (CHEN et al., 2013). Os autores investigaram a sistemicidade de clorantraniliprole após a pulverização foliar do inseticida, bem como também, por meio da aplicação na solução hidropônica. Concluíram que clorantraniliprole pode ser translocado de forma ascendente apenas via xilema, todavia não tem translocação via floema para plantas de *A. theophrasti*. Comparando a absorção e a translocação de dois inseticidas do grupo das diamidas, clorantraniliprole e flubendiamida aplicados em parte aérea em plantas de *Oryza sativa* (arroz) (CHEN et al., 2015). Concluíram que clorantraniliprole possui absorção e translocação apenas ascendente na planta, enquanto o inseticida flubendiamida não apresenta.

Após a absorção do inseticida pelas raízes ou pelas folhas da planta, o mesmo pode ser translocado via xilema ou floema para diferentes órgãos que não tenham recebido o produto (AAJOURD et al., 2008). Esta característica é uma das vantagens da utilização de um inseticida sistêmico quando comparado a um inseticida não móvel (DIECKMANN et al., 2010). A propriedade de mobilidade do inseticida, possibilita que o mesmo possa chegar até as flores como relatado por Aajoud et al. (2008) que confirmou a presença do inseticida fipronil em flores de girassol, aplicado via tratamento de sementes.



Do ponto de vista do manejo de insetos-praga, tendo em vista o hábito alimentar de alguns insetos, a chegada do inseticida até as flores é crucial para evitar perdas na produção. Como exemplo destaca-se a lagarta *Helicoverpa armigera* que ataca e consome órgãos reprodutivos das culturas como botões florais, flores, pólen e também legumes (CZEPAK et al., 2014).

### 1.3 OBJETIVOS

1. Avaliar e caracterizar a translocação dos inseticidas clorotraniliprole e ciantraniliprole aplicados via pulverização foliar e tratamento de semente na cultura do milho.
2. Estudar a translocação acropetal e basipetal de clorotraniliprole e ciantraniliprole em folhas de soja.
3. Avaliar e caracterizar a translocação de clorotraniliprole e ciantraniliprole aplicado em pulverização foliar e em tratamento de semente no período de floração (R1) na cultura da soja.

## 2 ARTIGO 1

Artigo nas normas da Pest Management Science (PMS), ISSN 1526-4998, Qualis A1

**Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to maize as seed treatment and foliar spray to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)**

Running title: Diamides mobility on maize plants

Maiquel P. Pes<sup>1\*</sup>, Adriano A. Melo<sup>1</sup>, Regina S. Stacke<sup>1</sup>, Renato Zanella<sup>1</sup>, Clérison R. Perini<sup>1</sup>,  
Jerson V. Carús Guedes<sup>1</sup>

### Abstract

**BACKGROUND:** translocation of chemical insecticide in the plant could enhance control of *Spodoptera frugiperda*; however, it depends on a complex relationship between the plant, environment, and physicochemical properties of molecules. Chlorantraniliprole and cyantraniliprole were applied via seed treatment and foliar spray in maize (VE and V3) to characterize the systemic action of both molecules in leaves issued after application.

**RESULTS:** chemical quantification in LC-MS/MS and bioassays with *S. frugiperda* confirmed absorption and upward translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole by xylem to new leaves. Both insecticides translocated to leaves of maize plants when applied via seed treatment, causing mortality of larvae up to stage V6. However, translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole from sprayed leaves to new leaves was not observed,

---

<sup>1</sup> Department of Plant Protection, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil

\* Correspondence to: MP Pes, Department of Plant Protection, Federal University of Santa Maria (UFSM), Roraima avenue 1000, Santa Maria, Rio Grande do Sul 97105-900, Brazil. E-mail: maiquelpizzuti@gmail.com

25 regardless of the stage of application. Increased dose of cyantraniliprole did not influence  
26 translocation of the product in plant tissues.

27

28 **CONCLUSION:** application of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in seed treatment is  
29 an important alternative for integrated pest management. Absorption capacity and  
30 redistribution of chlorantraniliprole and cyantraniliprole throughout the plant confer  
31 prolonged residual action with satisfactory control of *S. frugiperda*.

32

33 **Keywords:** anthranilic diamides; systemicity; *Zea mays*; seed treatment; foliar application

34

## 35 **1 INTRODUCTION**

36 Insecticide translocation in plants is crucial for insect pest control, as it allows  
37 insecticide to be homogeneously distributed, reach plant organs and be used as a food source  
38 by the insect<sup>1</sup>. This feature may aid in the management of difficult to control insect pests,  
39 such as the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith, 1797) (Lepidoptera:  
40 Noctuidae), in corn. This pest remains and feeds inside the corn whorl, hindering its control  
41 by foliar spray<sup>2</sup>. The use of chemicals with systemic features may be an important strategy in  
42 this pest management.

43 Diamides were developed about 10 years ago and are classified in group 28 by the  
44 Insecticide Resistance Action Committee (IRAC), acting as modulators of ryanodine  
45 receptors<sup>3</sup>. Since the beginning of their commercialization, diamides have been an alternative  
46 widely used<sup>4</sup> in pest management in various cultures, reaching roughly US\$ 1 billion  
47 marketed in the year 2016<sup>5</sup>. Chlorantraniliprole and cyantraniliprole are molecules that belong  
48 the group of anthranilic diamides, with register for seed treatment and spraying on plant  
49 shoots<sup>6</sup>. Chlorantraniliprole was the first anthranilic diamide developed and marketed, with  
50 wide action on lepidopterans<sup>7</sup> and other chewing insects<sup>5</sup>. On the other hand, cyantraniliprole

51 is part of the second generation<sup>8</sup> with a broader action spectrum on lepidopterans, dipterans,  
52 coleopterans, hemipterans and thysanopterans<sup>9</sup>.

53 Physicochemical characteristics, such as water solubility and Log Pow<sup>10</sup>, are important  
54 for translocation of the active ingredient in the plant<sup>11</sup>. Physicochemical properties of  
55 chlorantraniliprole and cyantraniliprole allow upward movement of both molecules through  
56 xylem, especially when applied via seed treatment or in the soil, near the root system<sup>5</sup>.  
57 Cyantraniliprole has lower Log Pow and higher solubility in water, compared to  
58 chlorantraniliprole<sup>12,8</sup>. This feature provides greater mobility of cyantraniliprole in the plant<sup>5</sup>.

59 The upward movement of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied in seed  
60 treatment via xylem was demonstrated in soybean plants for control of *Spodoptera frugiperda*  
61 in laboratory bioassays<sup>13</sup>. Effective control of pests, including *Ostrinia nubilalis*<sup>6</sup>, *Delia*  
62 *platura*<sup>6</sup> and *Diatraea saccharalis*<sup>17</sup>, were observed in field experiments with soil application  
63 and in seeds treatment with chlorantraniliprole and cyantraniliprole. Translaminar and  
64 acropetal movements were also observed for cyantraniliprole applied in foliar spray<sup>10</sup>.  
65 Translocation of this insecticide can be influenced by several factors, namely environmental  
66 conditions, physiological conditions, plant age, and plant species<sup>14</sup>. Corn is one of the most  
67 important crops worldwide; however, translocation of anthranilic diamides in this grass is  
68 little known. This study aimed to characterize and quantify the translocation of  
69 chlorantraniliprole and cyantraniliprole insecticides in corn plants, applied via seed treatment  
70 and foliar spray in different phenological stages.

71

## 72 **2 MATERIAL AND METHODS**

73

### 74 **2.1 Corn plants and insecticides**

75 We used corn plants (*Zea mays* L.) conventional variety P1921 without Bt protein  
76 expression. The plants were cultivated in 5-L polyethylene pots, filled with a 30% substrate

77 mixture (Mecplant) and 70% soil, kept in a greenhouse (photoperiod 14:8h;  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$   
78 RH), until they reached the desired phenological stage. Irrigation was performed daily,  
79 keeping the soil constantly in the field capacity. For application in seed treatment (ST),  
80 chlorantraniliprole (Dermacor<sup>®</sup>, DuPont, USA) was used at a dose of 45 g a.i. for each 60,000  
81 seeds and cyantraniliprole (Fortenza<sup>®</sup>, Syngenta, Switzerland) at a dose of 150 g a.i. per 100  
82 kg of seed. The insecticides used for aerial spray were chlorantraniliprole (Premio<sup>®</sup>, DuPont,  
83 USA) at the dose of 25 g a.i./ha<sup>-1</sup> and cyantraniliprole (Benevia<sup>®</sup>, DuPont, USA) at 50 g  
84 a.i./ha<sup>-1</sup> and 150 g a.i./ha<sup>-1</sup>.

## 85 **2.2 Caterpillars of *S. frugiperda***

86 Caterpillars of *S. frugiperda* used in the experiments were obtained from a rearing of  
87 the Laboratory of Integrated Pest Management (LabMIP-UFSM). The caterpillars were kept  
88 in the rearing room (photoperiod 16:8h;  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$  RH) and fed an artificial diet up to  
89 96 h before infestation, after which they were treated with corn leaves for acclimatization.

90

## 91 **2.3 Application of treatments**

### 92 **2.3.1 Seeds treatments**

93 Chlorantraniliprole (dose of 45 g a.i. per 60,000 seeds) and cyantraniliprole (150 g a.i.  
94 dose per 100 kg of seed) was dosed with a micropipette and applied to corn seeds in plastic  
95 bags containing 500 grams of seeds. Soon after, the bags were shaken manually until the  
96 seeds had uniform coverage. The seeds were kept in the dark until sowing in the pots. Each  
97 treatment comprised four replicates, with ten plants for each replicate.

98

### 99 **2.3.2 Foliar spray**

100 Foliar spray of chlorantraniliprole (dose of 25 g a.i./ha<sup>-1</sup>) and cyantraniliprole (doses of  
101 50 g a.i./ha<sup>-1</sup> and 150 g a.i./ha<sup>-1</sup>) were performed in stages VE and V3 (Figure 1). The

102 insecticides were applied in a spray chamber (Generation III Spray Booth, Minnesota, USA)  
103 equipped with fan-type tip (XR 110.01, Teejet, USA), with 30 psi of pressure, 3.6 km h<sup>-1</sup>  
104 velocity and volume of 100 L/ha<sup>-1</sup>. The pots were covered with plastic bags to prevent  
105 chlorantraniliprole and cyantraniliprole from reaching the soil at the time of spray and being  
106 absorbed by plant roots. After application and drying of leaf surface, the plastic bags were  
107 removed, the plants were then returned to the greenhouse and kept under controlled  
108 conditions (photoperiod 14:8h; 25±2<sup>0</sup>C; 75±5% RH) during the assessments. Each treatment  
109 was composed of four replicates, with ten plants per replicate.

110

#### 111 **2.4 Bioassays with *Spodoptera frugiperda***

112 Caterpillars of *S. frugiperda* were fed corn leaves issued after application via seed  
113 treatment or foliar spray. In the experiments with ST, caterpillars were fed on leaves from  
114 stages V1, V2, V3, V4, V5 and V6. For foliar spray in stage VE, caterpillars were fed on  
115 leaves of stages V1, V2 and V3 and for spray in V3, caterpillars were fed on leaves V4, V5  
116 and V6. Fully expanded leaves were removed from the plants and supplied whole to the  
117 caterpillars until stage V3. For V4, V5 and V6 stages, due to the size, leaves were divided into  
118 three parts using scissors in the transverse direction: base, middle and apex of the leaf.  
119 Therefore, all leaf parts were sectioned.

120 The leaves were placed individually in polyethylene pots of 100 ml containing a 2-mm  
121 layer of 2.5% water-carrageenan mixture to keep the turgidity of the leaf tissue during  
122 evaluation. Corn leaves were separated from the water-carrageenan mixture by a filter paper  
123 disc. Subsequently, each pot received a caterpillar of *S. frugiperda* in L3 stage. Each  
124 treatment consisted of four replicates, each replicate consisted of 10 caterpillars distributed  
125 individually in each pot, totaling 40 caterpillars per treatment. The pots were kept in a room

126 with controlled environment (photoperiod 14:10h;  $26\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$  RH). Dead caterpillars  
127 were counted four days after infestation.

128

## 129 **2.5 Sampling of corn leaves**

130 To quantify insecticides applied via ST, leaves in stages V1, V2, V3, V4, V5 and V6  
131 (Figure 1) of corn plants were collected individually. The first, second and third leaves (V1,  
132 V2 and V3) (Figure 1) of each plant were collected separately to evaluate the presence of  
133 insecticides after foliar spray in stage VE. We collected separately the fourth, fifth, and sixth  
134 leaves (V4, V5 and V6) of the plants after insecticide application in stage V3. All leaves were  
135 placed in plastic bags and stored in Ultrafreezer (Model U360) at  $-80^{\circ}\text{C}$ .

136

## 137 **2.6 Samples preparation**

138 The leaves were lyophilized (Lyophilizer SL-404/B) for 24 h until complete removal  
139 of water. The leaves were ground in a knife mill (Model SKU: SP227-01) for 1 min, until a  
140 fine powder was obtained. For extraction, the QuEChERS original method with modifications  
141 was used in which 0.3 g of sample was weighed on a precision scale and placed in Falcon  
142 tube (CRAL – Articles for Laboratory Ltda.). In each Falcon tube containing a leaf sample,  
143 we added 1 mL of acetonitrile and a package of the original QuEChERS Kit (Bond Elut –  
144 Agilent Technologies). The sample was shaken for 1 min in vortex and then centrifuged  
145 (Eppendorf 5810 R centrifuge) for 3 min at 3400 rpm. Afterward, we collected 1 ml of the  
146 supernatant solution, which was shaken in vortex for 30.0 seconds along with 0.3 g of  $\text{MgSO}_4$   
147 (Synth), 0.05 g of primary secondary amine (PSA) (Agilent Technologies), and 0.004 g of  
148 graphite carbon (Sigma-Aldrich). The samples were centrifuged again for 3 min at 3400 rpm  
149 and then 1 mL of the supernatant was removed and filtered in Aura MT Syringe Filter, PTFE,  
150 Hydrophilic, 0.45 Pore Size, 25 mm Diameter and taken for chromatographic analysis.

151

152 **2.7 Quantification of Chlorantraniliprole and Cyantraniliprole in LC-MS/MS**

153 Chlorantraniliprole and cyantraniliprole were quantified analytically using a liquid  
154 chromatography system coupled to mass spectrometry in tandem mode (LC-MS/MS) model  
155 Varian 320-MS (Walnut Creek, USA). The equipment consisted of a 212-LC quaternary  
156 pump, column oven with a degassing system, ProStar 410 automatic sampler and a detector  
157 triple MS 320-MS quadrupole (TQ) with API source, using electrospray ionization mode.  
158 Software Varian Workstation 6.9.2 (Walnut Creek, USA) was used to collect the data.  
159 Chromatographic separation was performed in a column (Pursuit XRS Ultra C18 (100 x 2  
160 mm, 2.8  $\mu\text{m}$  particle size) of Agilent (Santa Clara, USA). The column was kept at 30°C with  
161 an injection volume of 10  $\mu\text{L}$ . The mobile phase was an aqueous solution of formic acid 0.1%  
162 and acetonitrile 0.1% of formic acid in isocratic elution mode with flow rate 0.15  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .  
163 The conditions used in the detector were: ionization source temperature 150°C; desolvation  
164 temperature 250°C; nebulizing gas pressure ( $\text{N}_2$ ) at 20 psi; pressure of desolvation gas ( $\text{N}_2$ ) at  
165 40 psi; and collision gas pressure (Ar) 1.8 mTorr. The active ingredients were analyzed using  
166 positive ionization mode (ESI+), generating molecular ions  $[\text{M} + \text{H}]^+$  with  $m/z$  483.9 for  
167 chlorantraniliprole and 475 for cyantraniliprole . For chlorantraniliprole, the ion fragments  
168  $483.9 > 286$  and  $483.9 > 452.5$  were used for quantification and confirmation, respectively.  
169 For cyantraniliprole, the ion fragment  $475 > 285.7$  was used for quantification and  $475 >$   
170  $443.8$  for confirmation. For quantification, analytical curves were prepared with standard  
171 solutions for each active ingredient within the linear range ( $r^2 \geq 0.99$ ) and by interpolation of  
172 peaks integration referring to the analytes of choice in the curves, the result was expressed in  
173  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

174 The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the active ingredients were  
175 estimated using the signal-to-noise ratio method. The LOD was defined as the lowest  
176 concentration that the analytical signal could be reliably differentiated with a 3:1 signal-to-



177 noise ratio. The LOQ was determined as the lowest peak concentration that produced a 10:1  
178 signal-to-noise ratio (SANTE 2015). For chlorantraniliprole, the corresponding values were  
179 LOD: 0.075 mg a.i. kg<sup>-1</sup> and LOQ: 0.250 mg a.i. kg<sup>-1</sup>. The corresponding values for  
180 cyantraniliprole were LOD: 0.150 mg a.i. kg<sup>-1</sup> and LOQ: 0.500 mg a.i. kg<sup>-1</sup>.

181

## 182 **2.8 Experiment design and statistical analysis**

183 The experiment design was completely randomized to evaluate insect mortality. The  
184 ANOVA was performed for each of the leaves evaluated, and mortality was corrected by the  
185 control treatment. The means of all treatments were compared by the Tukey test ( $P = 0.01$ )  
186 with Sisvar<sup>®</sup> software version 5.6. The chemical quantification data were analyzed separately  
187 for each active ingredient. For both insecticides, factor A refers to the form of application and  
188 dose used, while factor D refers to the leaf evaluated.

189

## 190 **3 RESULTS**

### 191 **3.1 Bioassays on *Spodoptera frugiperda***

192 The treatments with insecticides showed differences in the mortality of *S. frugiperda*  
193 when applied in seed treatment (ST) and foliar spray (VE and V3), with a difference in  
194 concentration of active ingredients in the leaves, according to the type of application.  
195 Chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied via ST were translocated to all the new leaves  
196 evaluated, resulting in significant mortality of *S. frugiperda* (Figure 2). Plants sprayed in VE  
197 and V3 and with leaves collected in stages V3 and V6 (Figure 1), showed no significant  
198 difference in caterpillar mortality in relation to the control. This result demonstrates that  
199 chlorantraniliprole and cyantraniliprole were present in the leaf tissues in very small amount  
200 or were not translocated from treated leaves to leaves V3 and V6.

201 All treatments with insecticides applied via ST or foliar spray in VE resulted in high  
202 mortality of *S. frugiperda* for leaf V1. However, for leaves V2 and V3, the application of  
203 chlorantraniliprole (25 g a.i./ha<sup>-1</sup>) and both doses of cyantraniliprole (50 and 150 g a.i./ha<sup>-1</sup>)  
204 resulted in significantly lower mortality of caterpillars for leaf V3. The best results for  
205 cyantraniliprole and chlorantraniliprole applied in ST, when the insecticides were translocated  
206 upward in the plant to leaves V2 and V3, resulting in the same control level and in significant  
207 mortality of *S. frugiperda*.

208 Chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied via ST and foliar spray in stage V3  
209 resulted in high mortality of caterpillars to leaf V4, with similar control regardless of the dose  
210 and the type of application used. The results of leaf V5 showed that a higher dose of leaf  
211 cyantraniliprole (150 g a.i./ha<sup>-1</sup>) and chlorantraniliprole applied via ST resulted in a  
212 significant increase in caterpillar mortality, between 80 and 75%, respectively. The other  
213 treatments differed from the control; however, with low mortality of caterpillars varying  
214 between 35 and 45%.

215 The results for leaf V6 demonstrate that, despite foliar application in V3 (greater leaf  
216 area), chlorantraniliprole and cyantraniliprole did not result in a significant mortality, with  
217 results equal to the control. However, the same active ingredients when applied in ST affected  
218 caterpillar mortality even 30 days after application. This confirms the long residual effect of  
219 anthranilic diamides on the control of *S. frugiperda*, when applied in ST.

220

### 221 **3.2 Quantification of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in leaves**

222 There was significant interaction for chlorantraniliprole and cyantraniliprole between  
223 the application form and leaves collected in the different stages. Data on foliar application of  
224 chlorantraniliprole in stage VE show that the active ingredient concentration reduced over  
225 time, resulting in non-detection of the product in leaves of stage V3. The same occurred when  
226 chlorantraniliprole was applied by foliar spray in stage V3 and the product was not detected in

227 the leaf V6. However, when chlorantraniliprole was applied via seed treatment, all leaves  
228 showed product concentration, confirming the absorption and translocation capacity of this  
229 active ingredient to new leaves when applied via ST (Table 1)

230 Cyantraniliprole was tested at different doses via foliar application in VE and V3,  
231 which resulted in a higher concentration of the active ingredient in leaves V1 and V4 for the  
232 highest dose (Table 2). However, when applied in stage VE, the insecticide was not detected  
233 in leaves of stage V3. When sprayed at V3, cyantraniliprole at the highest dose was detected  
234 in leaves all evaluated characterizing the stages V4, V5 and V6. In application via ST,  
235 cyantraniliprole was detected in all the leaves collected and evaluated (V1-V6), which  
236 confirms absorption, translocation, and permanence of the active ingredient in the plant  
237 tissues.

238

#### 239 **4 DISCUSSION**

240 Anthranilic diamides were detected in tissues that did not receive direct exposure of  
241 application, such as seed treatment and foliar spray in stages VE and V3, prior to leaf  
242 collection. Detection and mortality of caterpillars in bioassays characterizes translocation of  
243 chlorantraniliprole and cyantraniliprole in corn plant tissues, such as in leaves V1-V6. This  
244 insecticide translocation confers protection against pests to maize plants.

245 The physicochemical features of molecules allowed absorption of active ingredients  
246 by plant roots and later transportation to all leaves. Entry and translocation of anthranilic  
247 diamides have already been reported in bean<sup>6</sup> and rice<sup>16</sup> plants when applied in the sowing  
248 groove and seed treatment. The issuing of new leaves and cycle advancement reduced  
249 mortality of caterpillars, because of concentration reduction of active ingredients in leaves.  
250 However, even at low concentrations, chlorantraniliprole and cyantraniliprole caused pest  
251 mortality, characterizing residual effect throughout the evaluations until V6. The long-lasting

252 residual action has already been reported for chlorantraniliprole and cyantraniliprole in the  
253 control of *D. platura* and *O. nubilalis*<sup>6</sup>. The results also showed that insecticide translocation  
254 increased mortality of caterpillars when applied in seed treatment, even at lower  
255 concentrations compared to foliar spray. Possibly, mobility was provided with the entry of  
256 insecticides into leaf tissues.

257 Mobility and translocation capacity as well as redistribution of the active ingredient  
258 from treated to untreated tissues are essential to reduce damage and manage pests that are  
259 difficult to control, such as *S. frugiperda*, as it survives inside the corn plant whorl, hindering  
260 chemical control by foliar spray. Anthranilic diamides applied in ST may be an alternative for  
261 insect pest management and reduction of production costs<sup>6</sup>. However, the amount of active  
262 ingredient needed for control varies according to species and age. *S. frugiperda* requires a  
263 higher dose of cyantraniliprole than chlorantraniliprole, because LC<sub>50</sub> of cyantraniliprole for  
264 *S. frugiperda* is approximately six times greater than for chlorantraniliprole<sup>5</sup>. Thus as  
265 neonates larvae requires a lower amount of active ingredient than older stages.

266 Insecticides applied by foliar spray were not detected on all leaves issued after spray.  
267 This means that possibly the active ingredients are not mobile via phloem. Chlorantraniliprole  
268 proved to be absorbed and translocated upward in soybean plants only when applied to stems  
269 or sprayed throughout the plant. This application of leaves and petioles did not result in  
270 mortality of caterpillars fed new leaves issued, confirming the hypothesis that  
271 chlorantraniliprole is translocated only via xylem<sup>4</sup>. However, our results showed that  
272 chlorantraniliprole and cyantraniliprole, even when applied through plant spray, were not  
273 translocated from treated to new leaves in maize. Possibly, the presence of leaf sheaths in  
274 maize plants hinders absorption of the active ingredient, preventing it from reaching the  
275 vascular system of the xylem. Therefore, insecticide translocation is not only related to  
276 physicochemical features of the molecule or environmental conditions, but also to plant  
277 species and its features at the time of application.

278           Detection of both insecticides in the leaves issued after the application is related to the  
279 morphological features of corn plants in issuing leaves simultaneously. At both application  
280 times (VE and V3), leaves V1 and V4 were issued and expanded causing the interception of  
281 insecticides at the time of spraying, as in field applications. Preliminary studies show that  
282 when only the third leaf was exposed to insecticides with the rest of the plant covered,  
283 mortality of caterpillars fed with leaves issued after application (V4, V5 and V6) was not  
284 significant, confirming that detection of insecticides was not related to ingredient  
285 translocation. In addition, the results showed that foliar application and increased doses did  
286 not influence mobility of active ingredients in the plant. The lack of translocation of the  
287 insecticides from leaves treated to new leaves when sprayed via foliar, show that a new  
288 application is necessary in a short time for can maintain the plants protected against the  
289 caterpillars.

290           Knowledge about the behavior of active ingredients in maize plants is crucial for  
291 choosing the best management strategy for pest control. Foliar application and seed treatment  
292 proved that both insecticides are mobile only via xylem and depend mainly on the application  
293 method used. The use of anthranilic diamides in seed treatment is an important alternative for  
294 the management of *S. frugiperda* in corn, resulting in a longer control action, reducing the  
295 number of foliar applications of insecticides, as well as costs of control and impact on other  
296 species and the environment.

297

## 298 **REFERENCES**

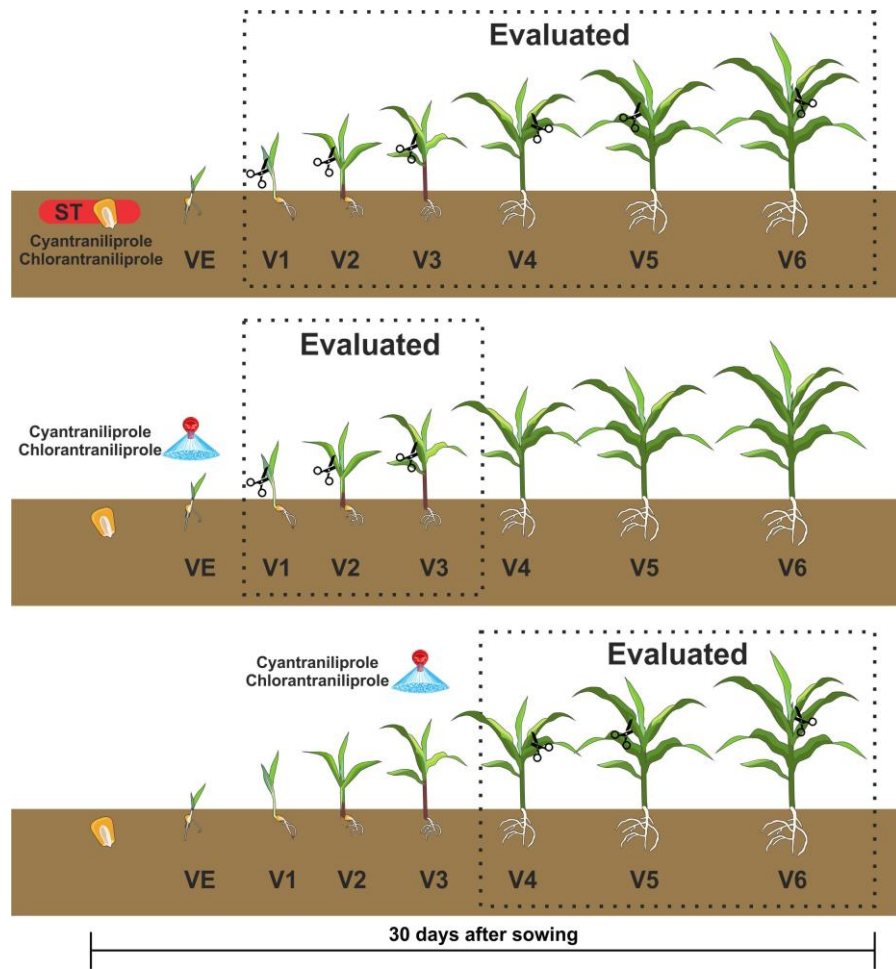
299

300 1 de Boer GJ and Satchivi N, Comparison of translocation properties of insecticides versus  
301 herbicides that leads to efficacious control of pests as specifically illustrated by isoclast™  
302 active, a new insecticide, and arylex™ active, a new herbicide, in *Retention, Uptake, and*  
303 *Translocation of Agrochemicals in Plants. ACS Symposium Series*, ed. by Myung K,

- 304 Satchivi NM, Kingston CK. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 75-93  
305 (2014).
- 306 2 Carvalho RA, Omoto C, Field LM, Williamson MS and Bass C, Investigating the Molecular  
307 Mechanisms of Organophosphate and Pyrethroid Resistance in the Fall Armyworm  
308 *Spodoptera frugiperda*. *Plos one* **8**: e62268 (2013).
- 309 3 (IRAC) Insecticide Resistance Action Committee. 2017. IRAC mode of action classification  
310 scheme. Version 8.2 [Online]. <http://www.irc-online.org/documents/moa-classification/>  
311 (acesso julho de 2017).
- 312 4 Adams A, Gore J, Catchot A, Musser F, Cook D, Krishnan N and Irby T, Residual and  
313 Systemic Efficacy of Chlorantraniliprole and Flubendiamide Against Corn Earworm  
314 (Lepidoptera: Noctuidae) in Soybean. *J Econ Entomol* **109**:2411-2417 (2016).
- 315 5 Selby TP, Lahm GP and Stevenson TM, A retrospective look at anthranilic diamide  
316 insecticides: discovery and lead optimization to chlorantraniliprole and cyantraniliprole.  
317 *Pest Manag Sci*, **73**:658-665(2016).
- 318 6 Schmidt-Jeffris RA, Nault BA, Anthranilic Diamide Insecticides Delivered via Multiple  
319 Approaches to Control Vegetable Pests: A Case Study in Snap Bean. *J Econ Entom* **109**:1–  
320 10 (2016).
- 321 7 Lahm GP, Cordova D, Barry JD, New and Selective ryanodine receptor activators for insect  
322 control. *Bioorg Med Chem* **17**:4127–4133 (2009).
- 323 8 FAO. Pesticide residues in food 2013. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues.
- 324 9 Foster SP, Denholm I, Jean-LucRison, Portillo HE, Margaritopoulis J and Slater R,  
325 Susceptibility of standard clones and European field populations of the green peachaphid,  
326 *Myzus persicae*, and the cotton aphid, *Aphis gossypii* (Hemiptera:Aphididae), to the novel  
327 anthranilic diamide insecticide cyantraniliprole, *Pest Manag Sci* **68**:629–633 (2012).
- 328 10 Barry JD, Portillo HE, Annan IB, Cameron RA, Clagg DG, Dietrich RF, Watson LJ,  
329 Leighty RM, Ryan DL, McMillan JA, Swain RS and Kaczmarczyk RA, Movement of

- 330 cyantraniliprole in plants after foliar applications and its impact on the control of sucking  
331 and chewing insects. *Pest Manag Sci* **71**:395-403 (2014).
- 332 11 Zhang Y, Lorsbach BA, Castetter S, Lambert WT, Kister J, Wang NX, Klinttinch CJR,  
333 Roth J, Sparks TC and Loso MR, Physicochemical property guidelines for modern  
334 agrochemicals. *Pest Manag Sci* **74**:1979-1991 (2018).
- 335 12 Tomlin CDS, *The Pesticide Manual: A World Compendium*. 1457 pages 20<sup>o</sup> edição. Ed.  
336 Hardback.
- 337 13 Thrash B, Adamczyk JJ, Lorenz JG, Scott AW, Armstrong JS, Pfannenstiel R, Taillon N,  
338 Laboratory evaluations of lepidopteranactive soybean seed treatments on survivorship of  
339 fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae) larvae. *Flor Entomol* **96**:724–728 (2013).
- 340 14 Cloyd RA, Bethke JA, Cowles RS, *Systemic Insecticides and Their Use in Ornamental*  
341 *Plant Systems. Floriculture and Ornamental Biotechnology* **5**: 1-9 (2011).
- 342 15 Pihlström T, Fernández-Alba AR, Gamón M, Poulsen ME, Lippold R, Anastassiades,  
343 SANTE Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation  
344 Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed. Safety of the Food Chain  
345 Pesticides and biocides. Almeria, Spain: European Commission Document  
346 SANTE/11945/2015. (2015)
- 347 16 Sidhu J K, Hardke JT, Stout MJ, Efficacy of dermacor-x-100® seed treatment against  
348 *Diatraea saccharalis* (Lepidoptera: crambidae) on rice. *Flor Entomologist* **97**: 224-232  
349 (2014).
- 350
- 351
- 352
- 353
- 354
- 355

356



357

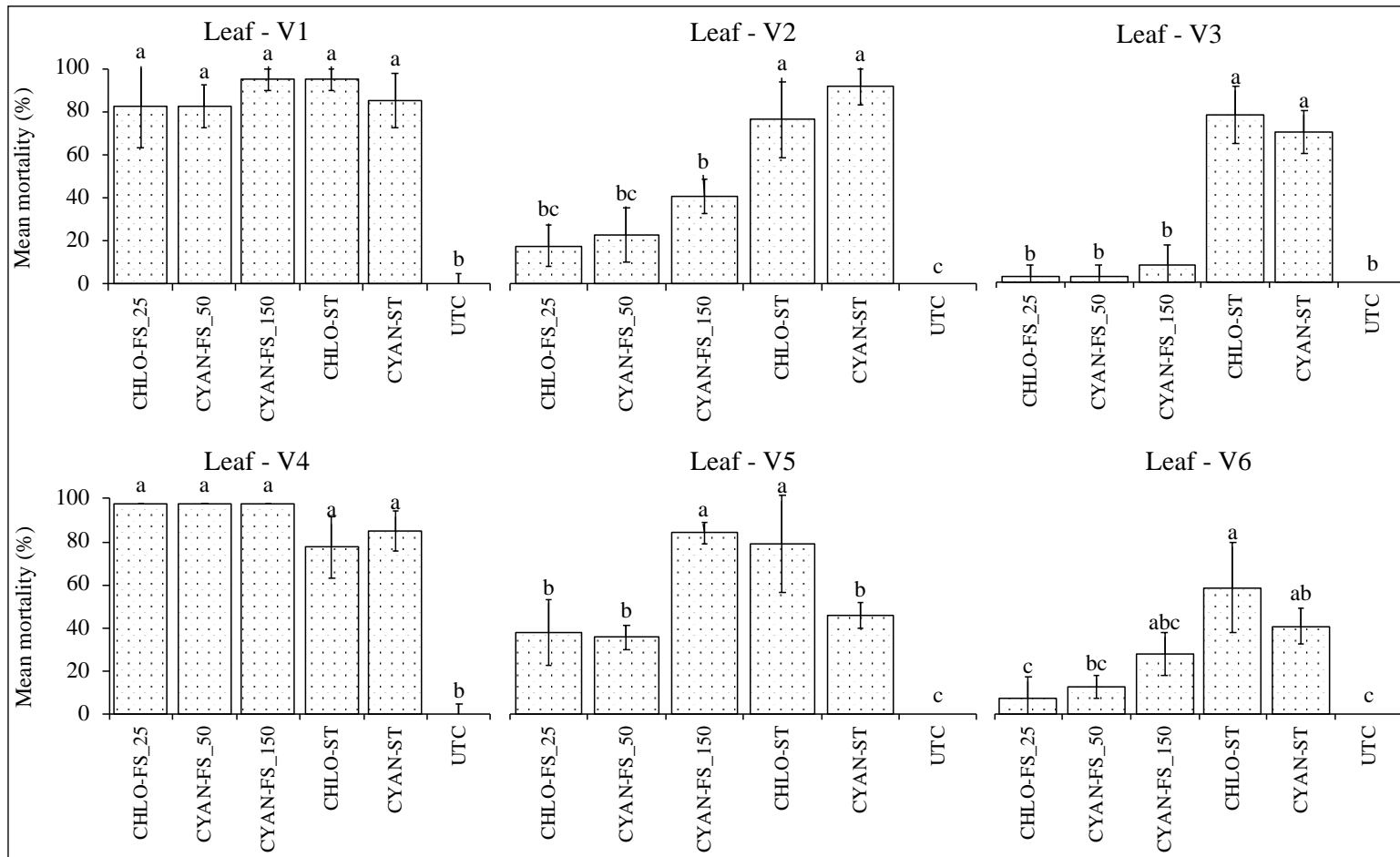
358 **Figure 1.** Application times and evaluation stages of chlorantraniliprole and cyantraniliprole

359 insecticides in maize plants.

360

361





362

363

**Figure 2.** Mortality of *Spodoptera frugiperda* due to application of insecticides chlorantraniliprole and cyantraniliprole via seed treatment and

364 foliar spray in stages VE and V3 in corn. Means with the same letter do not differ significantly by the Tukey test  $P = 0.01$ . In foliar spray are

365 CHLO-FS\_25: chlorantraniliprole at 25 g ai; CYAN-FS\_50: cyantraniliprole at 50 g ai; CYAN-FS\_150: cyantraniliprole at 150 g ai; and in seed

366 treatment are CHLO - ST: chlorantraniliprole; CYAN-ST: cyantraniliprole - ST; UTC: untreated.

367 **Table 1.** Foliar concentration of active ingredient chlorantraniliprole applied in foliar spray  
 368 and seed treatment for different leaves of maize plants.

Treatment	Dose (g a.i.)	Application type	Leaves (mg a.i./kg <sup>-1</sup> )					
			V1	V2	V3	V4	V5	V6
<b>VE X</b> Chlorantraniliprole	25	Foliar <sup>c</sup>	0.46 ± 0.08	<sup>a</sup> bA	0.43 ± 0.06	aA <sup>b</sup>	0.0 ± 0.0	aB
<b>ST</b> Chlorantraniliprole	45	ST <sup>d</sup>	0.69 ± 0.04	aA	0.37 ± 0.07	aB	0.07 ± 0.0	aC
CV (%)	14.60							
<b>V3 X</b> Chlorantraniliprole	25	Foliar	6.00 ± 0.53	aA	0.93 ± 0.16	aB	0.0 ± 0.0	aC
<b>ST</b> Chlorantraniliprole	45 <sup>f</sup>	ST	0.07 <sup>e</sup> ± 0.0	bA	0.07 ± 0.0	bA	0.14 ± 0.09	aA
CV (%)	19.56							

369 <sup>a</sup> Means with the same lower case letter in the same column do not differ significantly (Tukey  $P = 0.01$ ); <sup>b</sup> Means  
 370 with the same uppercase letter on the same row do not differ significantly (Tukey  $P = 0.01$ ); <sup>c</sup> Insecticide applied  
 371 via foliar spray; <sup>d</sup> Insecticide applied via seed treatment; LOD<sup>e</sup> – Limit of Detection (mg/kg): Chlorantraniliprole:  
 372 LOD = 0.075; <sup>f</sup> Milligrams of active ingredient for every 60,000 seeds.

373

374 **Table 2.** Foliar concentration of active ingredient cyantraniliprole applied via foliar spray and  
 375 in seed treatment for different leaves of maize plants.

Treatment	Dose (g a.i.)	Application type	Leaves (mg a.i./kg <sup>-1</sup> )					
			V1	V2	V3	V4	V5	V6
<b>VE X</b> Cyantraniliprole	50	Foliar <sup>c</sup>	2.66 ± 0.18	<sup>a</sup> bA	1.73 ± 1.58	aA <sup>b</sup>	0.0 ± 0.0	aA
<b>ST</b> Cyantraniliprole	150	Foliar	26.94 ± 6.42	aA	4.74 ± 0.38	aB	0.0 ± 0.0	aB
Cyantraniliprole	150 <sup>f</sup>	ST <sup>d</sup>	6.03 ± 0.76	bA	1.83 ± 0.11	aAB	0.64 ± 0.07	aB
CV (%)	42.13							
<b>V3 X</b> Cyantraniliprole	50	Foliar	9.02 ± 1.86	bA	0.82 ± 0.02	aA	0.0 ± 0.0	aA
<b>ST</b> Cyantraniliprole	150	Foliar	71.59 ± 11.72	aA	2.94 ± 0.35	aB	0.27 ± 0.17	aB
Cyantraniliprole	150	ST	0.15 ± 0.0	bA	0.15 ± 0.0	aA	0.15 ± 0.0	aA
CV (%)	44.04							

376 <sup>a</sup> Means with the same lower case letter in the same column do not differ significantly (Tukey  $P = 0.01$ ); <sup>b</sup> Means  
 377 with the same uppercase letter on the same row do not differ significantly (Tukey  $P = 0.01$ ); <sup>c</sup> Insecticide applied  
 378 via foliar spray; <sup>d</sup> Insecticide applied via seed treatment; LOD<sup>e</sup> – Limit of Detection (mg/kg): Cyantraniliprole:  
 379 LOD = 0.15; <sup>f</sup> Milligrams of active ingredient per 100 kg/seed.

### 3 ARTIGO 2

Artigo nas normas da Pesquisa Agropecuária Tropical (PAT), e-ISSN 1983-4063, Qualis B1

#### **Diamidas antranílicas: uma alternativa para o controle de lepidópteros no período de florescimento em soja Bt?**

#### RESUMO

O entendimento da translocação de diamidas antranílicas em plantas de soja pode auxiliar no manejo de pragas ao longo do ciclo da cultura. A mobilidade dos inseticidas, clorantraniliprole e ciantraniliprole em plantas de soja, foi avaliada utilizando-se lagartas como bioindicadores e pela quantificação química em LC-MS/MS. Bioensaios com *H. armigera* e *S. eridania* de primeiro instar, foram conduzidos para caracterizar o movimento acropetal e basipetal de ambos inseticidas nas folhas da soja. Um segundo experimento utilizando diferentes métodos de aplicação, via tratamento de semente e pulverização foliar combinados com bioensaios utilizando neonatas de *H. armigera* e análise química em LC-MS/MS foram utilizados para a detecção dos ingredientes ativos nas flores da soja. Ambos os inseticidas provaram translocação acropetal nas folhas da soja, entretanto, apenas ciantraniliprole provou movimento basipetal. A mobilidade de clorantraniliprole e ciantraniliprole em plantas de soja nas diferentes formas de aplicação ficaram evidentes com os resultados de mortalidade de lagartas e da quantificação dos ingredientes ativos nos tecidos florais.

**PALAVRAS-CHAVE:** clorantraniliprole, ciantraniliprole, *Helicoverpa armigera*, *Spodoptera eridania*, translocação.

## 26 ABSTRACT

27 Understanding the translocation of anthranilic diamides in soybean plants may support the  
28 pest management throughout the crop period. The mobility of insecticides, chlorantraniliprole  
29 and cyantraniliprole in soybean plants was evaluated using caterpillars as bioindicators and by  
30 chemical quantification in LC-MS/MS. 1st instar *H. armigera* and *S. eridania* bioassays were  
31 conducted to characterize the acropetal and basipetal movement of both insecticides on  
32 soybean leaves. A second experiment using different application methods via seed treatment  
33 and leaf spraying combined with bioassays using *H. armigera* neonates and chemical analysis  
34 in LC-MS/MS were used to detect the active ingredients in soybean flowers. Both insecticides  
35 proved acropetal translocation in soybean leaves, however, only cyantraniliprole proved  
36 basipetal movement. The mobility of chlorantraniliprole and cyantraniliprole in soybean  
37 plants within different forms of application were evident with the results of caterpillar  
38 mortality and the quantification of active ingredients in the floral tissues.

39

40 KEYWORDS: chlorantraniliprole, cyantraniliprole, *Helicoverpa armigera*, *Spodoptera*  
41 *eridania*, translocation.

42

## 43 INTRODUÇÃO

44 A soja *Glycine max* (L.) Merrill (Fabaceae: Phaseoleae) é cultivada em diversas  
45 regiões do mundo, incluindo o Brasil que atualmente é o segundo maior produtor do grão  
46 (USDA 2018). A cada safra significativas perdas econômicas são frequentemente observadas  
47 pelo ataque de insetos-praga na cultura da soja. Muitos desses insetos são lepidópteros, que  
48 atacam a cultura ocasionando desfolha e consumindo órgãos reprodutivos (Sosa-Gómez et al.  
49 2014). Relatada no ano de 2013 no Brasil, a lagarta *Helicoverpa armigera* (Hübner)  
50 (Lepidoptera: Noctuidae) (Czepak et al. 2013) ataca todas as fases de desenvolvimento da

51 planta. Entretanto, se alimenta preferencialmente de órgãos reprodutivos como botão floral,  
52 legumes e grãos (Guedes et al. 2013, Rogers & Brier 2010) podendo ocasionar significativas  
53 perdas de rendimento (Stacke et al. 2018). Algumas lagartas do gênero *spodoptera*, tais como,  
54 *Spodoptera cosmioides* (Walker) e *S. eridania* (Stoll) também são potencialmente causadoras  
55 de danos em flores e legumes da soja (Hoffmann-campo et al. 2000).

56 A introdução e liberação comercial para o cultivo de plantas de soja Bt, tem sido uma  
57 alternativa importante para o controle e manejo de lepidópteros que atacam a cultura da soja  
58 (Yano et al. 2016). Entretanto, os níveis de expressão de proteínas Bt durante o ciclo de  
59 desenvolvimento das plantas varia nas folhas, havendo uma redução significativa no período  
60 de antese (Yu et al. 2013). Assim, é recomendada a pulverização foliar com inseticidas como  
61 alternativa para o manejo de lepidópteros em soja Bt (Irac 2017). Os inseticidas do grupo das  
62 diaminas antranílicas, clorantraniliprole e ciantraniliprole, são um dos mais utilizados no  
63 controle de insetos-praga desde da sua introdução no mercado (Adams et al. 2016).

64 Com registro para aplicação no sulco de semeadura, em pulverização foliar e via  
65 tratamento de semente (Schmidt-Jeffris & Nault 2016), estes inseticidas são conhecidos pelo  
66 longo período residual (Adams et al. 2016, Schmidt-Jeffris & Nault 2016) e pela translocação  
67 ascendente, da base para o topo das plantas (Chen et al. 2015), sendo absorvidos e  
68 translocados via xilema, principalmente quando aplicados em tratamento de semente ou no  
69 solo próximo ao sistema radicular (Selby et al. 2017). O inseticida clorantraniliprole, quando  
70 aplicado em hastes de plantas de soja ou em todo dossel, foi absorvido e translocado via  
71 xilema, resultando em significativa mortalidade de *H. zea*, alimentadas com folhas emitidas  
72 após a aplicação (Adams et al. 2016). Além disso, ciantraniliprole apresenta movimento  
73 translaminar em folhas de tomate e confere elevada mortalidade de *Plutella xylostella*, *Myzus*  
74 *persicae* e *Bemisia tabaci* (Barry et al. 2015).

75 O uso de diamidas antranílicas no período reprodutivo da cultura da soja Bt, pode ser  
76 uma estratégia importante no manejo de lepidópteros-praga, pois em cultivos de soja Bt, o  
77 número de pulverizações de inseticidas é menor (Guedes et al. 2016) e as plantas apresentam  
78 menor expressão da toxina *Cry* no período reprodutivo (Yu et al. 2013). Considerando os  
79 danos por várias espécies de lagartas nas estruturas reprodutivas da soja, seja Bt ou  
80 convencional, demanda novas estratégias de controle, como o uso de inseticidas químicos no  
81 período de florescimento. Portanto, o estudo teve como objetivo verificar o movimento de  
82 clorantraniliprole e ciantraniliprole em plantas de soja após aplicação via tratamento de  
83 sementes e pulverização foliar, por meio de bioensaios e quantificação química nas flores.

84

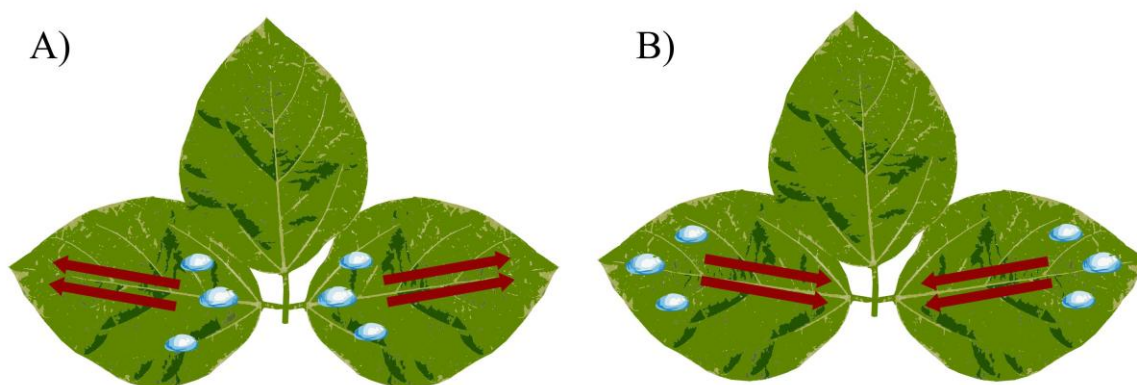
## 85 MATERIAL E MÉTODOS

86 Foram conduzidos dois experimentos para caracterizar o movimento dos inseticidas  
87 clorantraniliprole e ciantraniliprole nas plantas de soja: experimento 1) movimento dos  
88 inseticidas nas folhas via aplicação foliar e experimento 2) movimento dos inseticidas para as  
89 flores de soja após aplicação via tratamento de sementes e pulverização foliar. Ambos  
90 experimentos foram conduzidos em casa de vegetação (fotoperíodo 14:8,  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$   
91 HR) e no Laboratório de Manejo Integrado de Pragas (LabMIP) da Universidade Federal de  
92 Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. As plantas de soja foram cultivadas em vasos de  
93 polietileno (5 litros), preenchidos com uma mistura homogênea de substrato 30% (Mecplant)  
94 e solo 70%. A cultivar NS 6209 RR, com hábito de crescimento determinado, foi semeada nos  
95 vasos na densidade de 4 sementes/vaso. No experimento 1 foram mantidas 2 plantas/vaso e  
96 para o experimento 2 foi mantida apenas uma planta/vaso. As sementes de soja foram tratadas  
97 com estirpes de *Bradyrhizobium japonicum* (100 mL para 50 kg de semente). A irrigação foi  
98 realizada diariamente para manter o solo próximo a capacidade de campo durante a condução  
99 dos experimentos. As lagartas de *H. armigera* e *S. eridania* utilizadas para as avaliações dos

100 experimentos foram obtidas da criação do LabMIP-UFSM, mantidas em sala de criação  
101 (fotoperíodo 16:8h;  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$  UR) alimentadas com dieta artificial modificada de  
102 Greene et al. (1979). Previamente a infestação dos tratamentos (24 horas antes) as lagartas L1  
103 foram aclimatadas em folhas de soja.

104 O experimento 1 objetivou avaliar a translocação acropetal e basipetal de  
105 clorantraniliprole e ciantraniliprole nas folhas da soja, utilizando a metodologia proposta por  
106 Buchholz & Nauen (2001). Clorantraniliprole (Prêmio<sup>®</sup> 200SC, DuPont, USA) e  
107 ciantraniliprole (Benevia<sup>®</sup> 100 OD, DuPont, USA) foram preparados em solução nas doses de  
108  $10\text{ g i.a. ha}^{-1}$  ( $0,1\text{ g i.a./L}$ ) e  $50\text{ g i.a. ha}^{-1}$  ( $0,5\text{ g i.a./L}$ ), respectivamente. Foram aplicadas 3  
109 gotas de  $5\text{ }\mu\text{L}$  de cada solução com uma pipeta (Eppendorf -  $0,5\text{-}10\text{ }\mu\text{L}$ ) nos folíolos laterais  
110 (Figura 3) no estágio V3 da soja (Fehr & Caviness 1977). Um e sete Dias Após a Aplicação  
111 (DAA) dos inseticidas as folhas foram removidas e divididas ao meio no sentido transversal.  
112 As partes foram colocadas individualmente em potes de polietileno transparente (100 ml) com  
113 papel filtro umedecido, com o objetivo de manter a turgescência das folhas durante a  
114 avaliação. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado com arranjo  
115 fatorial  $4 \times 2 \times 2$ , sendo o fator A: movimento dos inseticidas nas folhas (imóvel na base,  
116 acropetal, imóvel no ápice e basipetal); fator D: dois inseticidas; e fator E: dois tempos (1 e 7  
117 DAA). Cada tratamento foi composto por quatro repetições de dez lagartas L1 de cada espécie  
118 (*H. armigera* e *S. eridania*) totalizando 40 lagartas/tratamento. Após tratamentos as lagartas  
119 foram mantidas em uma sala com ambiente controlado (fotoperíodo 16:8h;  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$   
120 HR) e após quatro dias foi avaliado o número de lagartas mortas.

121



122

123 Figura 3. Avaliação dos efeitos A) acropetal dos inseticidas, com as gotas aplicadas na região  
124 basal das folhas, deixando a parte apical sem tratamento; e o efeito B) basipetal, com a  
125 deposição das gotas no ápice da folha, mantendo-se a região basal sem aplicação.

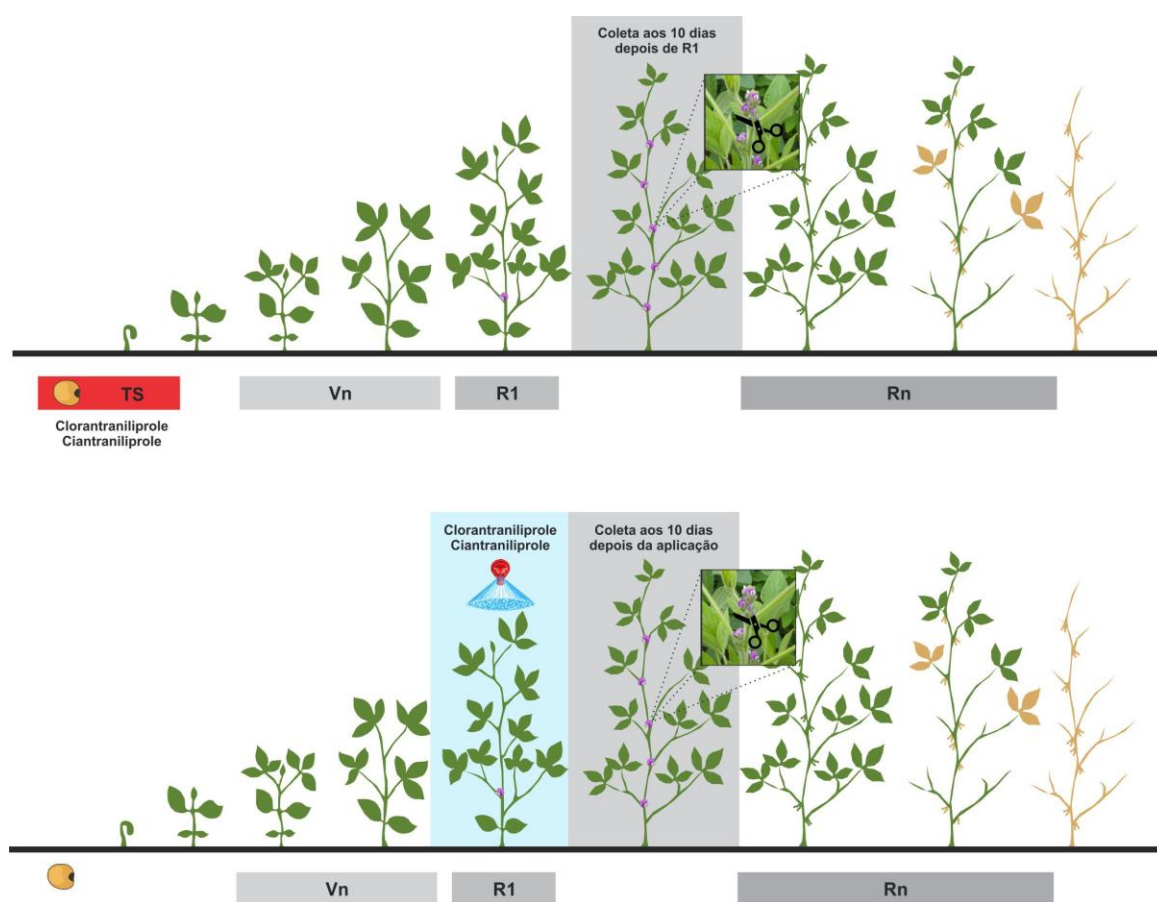
126

127 O experimento 2 caracterizou a translocação de clorantraniliprole e ciantraniliprole para  
128 as flores da soja por meio de duas formas de aplicação, via tratamento de sementes e  
129 pulverização foliar no estágio R1. Para o tratamento de sementes foram utilizados os  
130 inseticidas clorantraniliprole (Dermacor<sup>®</sup> 625 FS, DuPont, USA) na dose de 62,5 g i.a. para  
131 100 kg de semente e ciantraniliprole (Fortenza<sup>®</sup> 600 FS, Syngenta, Suíça) na dose de 72 g i.a.  
132 para cada 100 kg de semente. Ambos os inseticidas foram dosados com auxílio de uma pipeta  
133 (Eppendorf - 100-1000  $\mu$ L) e homogêneos em 0,5 kg de sementes de soja. A pulverização  
134 foliar dos inseticidas foi realizada quando apareceu a primeira flor nas plantas de soja no  
135 estágio R1 (Figura 4). Os inseticidas utilizados foram clorantraniliprole (Prêmio<sup>®</sup> 200SC,  
136 DuPont, USA) e ciantraniliprole (Benevia<sup>®</sup> 100 OD, DuPont, USA) nas doses de 10 g i.a. ha<sup>-1</sup>  
137 e 50 g i.a. ha<sup>-1</sup>, respectivamente. A aplicação foi realizada em uma câmara de pulverização  
138 (Generation III Spray Booth, Minnesota, USA) pressurizada a CO<sub>2</sub>, equipada com ponta do  
139 tipo leque (XR 110.01, Teejet, USA), com 30 psi de pressão, velocidade de 3.6 km h<sup>-1</sup> e  
140 volume de calda de 100 L ha<sup>-1</sup>. Para evitar o contato dos inseticidas com o solo e a sua



141 absorção pelas raízes, todos os vasos foram recobertos com sacos plásticos no momento da  
 142 aplicação. Após a secagem da superfície das folhas pulverizadas, as plantas retornaram para a  
 143 casa de vegetação.

144



145

146 Figura 4. Ilustração do momento fenológico da aplicação dos inseticidas e período no qual  
 147 foram coletadas as flores para avaliação da presença de inseticidas.

148

149 A verificação do movimento dos inseticidas nas plantas foi realizada por meio da  
 150 quantificação dos ingredientes ativos em LC-MS/MS. Foram coletadas todas as flores  
 151 emitidas das plantas de soja durante o período de dez dias após o início do estágio R1 (plantas  
 152 que receberam aplicação via tratamento de sementes) e todas as flores emitidas durante o  
 153 período de dez dias após a pulverização foliar (plantas que receberam pulverização foliar em

154 R1). Para ambas as formas de aplicação dos inseticidas, 50% do material coletado foi  
155 utilizado nos ensaios de eficácia e os outros 50% foram armazenados em ultrafreezer a uma  
156 temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$  para quantificação dos inseticidas.

157 As flores foram colocadas individualmente dentro de copos de polietileno de 50 ml que  
158 continham na parte do fundo uma fina camada de 2 mm de uma solução ágar-água 2.5% para  
159 manter a turgescência das estruturas reprodutivas. As flores foram separadas da solução ágar-  
160 água por um disco de papel filtro. Cada copo recebeu uma larva neonata de *H. armigera* e  
161 foram vedados com tampa acrílica transparente e mantidos em sala de criação sob condições  
162 controladas (fotoperíodo 16:8h;  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;  $75\pm 5\%$  UR). O delineamento experimental utilizado  
163 foi inteiramente casualizado, com cinco tratamentos e quatro repetições. Cada uma das  
164 repetições foi composta por dez lagartas, totalizando 40 lagartas por tratamento. Quatro dias  
165 após a infestação foi realizada a avaliação de mortalidade, considerando-se como lagarta  
166 morta a que não apresentava reação quando tocada com um pincel. Além disso, as lagartas  
167 sobreviventes das quatro repetições de cada tratamento foram pesadas em grupos de três  
168 larvas em uma balança de precisão, para determinar o efeito dos tratamentos sobre o  
169 crescimento dos insetos.

170 A quantificação de clorantraniliprole e ciantraniliprole foi realizada em um sistema de  
171 cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS) modelo Varian 320-  
172 MS (Walnut Creek, USA) equipado com um detector MS 320-MS triplo quadrupolo (TQ)  
173 com fonte API e uma coluna Pursuit XRS Ultra C18 (100 x 2 mm, 2,8  $\mu\text{m}$  de tamanho de  
174 partícula) da Agilent (Santa Clara, USA). A fase móvel utilizada foi uma solução aquosa de  
175 ácido fórmico 0,1% e acetonitrila 0,1% do ácido fórmico em modo isocrático de eluição com  
176 vazão de  $0,15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para a extração foi utilizado método de QuEChERS modificado. Em  
177 cada tubo Falcon de 50 mL contendo (3 mg de amostra de flor) foi realizada uma fortificação  
178 da amostra com o inseticida correspondente (60  $\mu\text{L}$  de ciantraniliprole e clorantraniliprole)

179 adicionando-se 10 mL de acetonitrila e 5 % (v/v) ácido fórmico em cada tubo, sendo agitado  
180 por 1 minuto em vórtex. Após agitação, foram adicionados 4 g de MgSO<sub>4</sub> e 1,5 g de NaCl  
181 para promover a partição. As amostras foram agitadas por mais 1 minuto em vórtex e em  
182 seguida centrifugadas por 8 minutos a 3500 rpm. Foram transferidos para um tubo Falcon de  
183 15 mL, 2 mL do sobrenadante de cada amostra. Nesta etapa 300 mg MgSO<sub>4</sub>, 50 mg de C<sub>18</sub> e  
184 10 mg GCB foram adicionados em cada amostra. Os frascos foram novamente agitados em  
185 vórtex por mais 1 minuto, em seguida centrifugadas por 8 minutos a 3500 rpm e filtradas com  
186 filtro de nylon 0,22 µm. Injetou-se 10 µL da solução no LC-MS/MS. Os limites de detecção  
187 (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) de ambos os ingredientes ativos, foram definidos  
188 pelo método da relação sinal ruído. Os valores de LOD e LOQ para clorantraniliprole foram  
189 0,006 mg i.a kg<sup>-1</sup> e 0,02 mg i.a kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores para ciantraniliprole foram  
190 LOD: 0,002 mg i.a kg<sup>-1</sup> e o LOQ: 0,008 mg i.a kg<sup>-1</sup>.

191 Os dados de mortalidade de *H. armigera* e *S. eridania* dos bioensaios com as folhas e as  
192 flores de soja e os dados da quantificação dos inseticidas nas flores via análise  
193 cromatográfica, foram submetidos à análise de variância (ANOVA). As médias foram  
194 comparadas pelo teste de Tukey a 1% de significância. As análises foram realizadas com  
195 programa estatístico Sisvar<sup>®</sup> versão 5.6 (Ferreira 2011).

196

## 197 RESULTADOS E DISCUSSÃO

198 O movimento dos inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole em plantas de soja,  
199 após aplicação em tratamento de sementes e via foliar, foram comprovados pelos bioensaios  
200 em laboratório e pela quantificação dos ingredientes ativos nos tecidos das plantas. No  
201 experimento de movimento acropetal e basipetal dos inseticidas, para a mortalidade de *S.*  
202 *eridania* em folhas de soja, não houve interação significativa entre o movimento x inseticida x  
203 tempo. Entretanto, houve interação significativa para os fatores movimento x inseticida ( $F =$

204 9,66;  $df = 3$ ;  $P = 0,01$ ) e inseticida x tempo ( $F = 8,86$ ;  $df = 1$ ;  $P = 0,01$ ). O inseticida  
 205 ciantraniliprole resultou em mortalidade significativamente maior de *S. eridania*, quando  
 206 comparado a clorantraniliprole, independente da parte da folha oferecida às larvas (Tabela 3).  
 207 Baseado na mortalidade de *S. eridania* é possível afirmar que ciantraniliprole é translocado  
 208 dentro da folha tanto da base para o ápice (acropetal), como do ápice para a base (basipetal).  
 209 Já clorantraniliprole resultou em reduzida mortalidade de larvas, indicando movimento  
 210 acropetal e basipetal reduzido. Movimento de ciantraniliprole já havia sido relatado em  
 211 plantas de tomate (Barry et al. 2015). Possivelmente a translocação basipetal de  
 212 ciantraniliprole dentro da folha, pode estar relacionado com a difusão do inseticida. Moléculas  
 213 que possuem permeabilidade intermediária, e que são translocadas apenas via xilema podem  
 214 entrar no floema por meio de difusão sendo retidas e translocadas a longas distâncias (Tyree  
 215 et al. 1979).

216

217 Tabela 3. Mortalidade de *Spodoptera eridania* em função da aplicação de clorantraniliprole e  
 218 ciantraniliprole em diferentes partes das folhas de plantas da soja.

Área aplicada	Área infestada	Clorantraniliprole		Ciantraniliprole	
		NLV <sup>1</sup>	MC (%) <sup>2</sup>	NLV	MC (%)
Base	Base	2,75 ± 1,16 aB <sup>3</sup>	68,0	1,5 ± 0,0 aA	82,0
Base	Ápice	7,75 ± 1,58 bB	9,0	3,0 ± 0,92 abA	65,0
Ápice	Ápice	2,88 ± 1,76 aA	66,0	2,0 ± 0,53 aA	76,0
Ápice	Base	7,38 ± 2,29 bB	13,0	4,0 ± 0,92 bA	53,0
Testemunha		8,5 ± 1,0 bA	-	8,5 ± 1,0 bA	-
CV (%)		16,25			

219 <sup>1</sup>Número de lagartas vivas; <sup>2</sup>Mortalidade corrigida por Abbott; <sup>3</sup>Médias com mesma letra minúscula na coluna e  
 220 médias com mesma letra maiúscula na linha não diferem pelo teste de Tukey ( $P=0,01$ ).

221  
 222 Os bioensaios em laboratório revelaram que a ação inseticida de ciantraniliprole contra  
 223 *S. eridania* nas folhas de soja 1 e 7 Dias Após a Aplicação (DAA), foi significativamente  
 224 maior que clorantraniliprole (Tabela 4). A mortalidade das larvas ocasionada pelo inseticida  
 225 ciantraniliprole foi independente do local de aplicação (acropetal e basipetal). Aos 7 DAA, a  
 226 atividade inseticida de ciantraniliprole se manteve elevada (mortalidade de 87%). Entretanto,  
 227 clorantraniliprole auferiu menor mortalidade de *S. eridania* ao longo do tempo (47%),  
 228 principalmente em relação a translocação basipetal. A mortalidade de *S. eridania* ao 1 DAA,  
 229 indica uma rápida translocação acropetal de ambos os ingredientes ativos dentro da folha.

230

231 Tabela 4. Mortalidade de *Spodoptera eridania* em dias após a aplicação.

Tratamentos	1 dia após aplicação		7 dias após aplicação	
	NLV <sup>1</sup>	MC (%) <sup>2</sup>	NLV	MC (%)
Clorantraniliprole	2,82 bA <sup>3</sup>	67,0	4,57 bB	47,0
Ciantraniliprole	1,13 aA	87,0	1,13 aA	87,0
Testemunha	8,5 cA	-	8,5 cA	-
CV (%)	16,25			

232 <sup>1</sup>Número de lagartas vivas; <sup>2</sup>Mortalidade corrigida por Abbott; <sup>3</sup>Médias com mesma letra minúscula na coluna e  
 233 médias com mesma letra maiúscula na linha não diferem pelo teste de Tukey ( $P=0,01$ ).

234

235 Nos bioensaios com *H. armigera* os fatores movimento x inseticida x tempo e  
 236 movimento x tempo não apresentaram diferença significativa. Entretanto, houve interação  
 237 significativa para o fator movimento x inseticida ( $F = 17,67$ ;  $df = 3$ ;  $P = 0,01$ ). De maneira  
 238 geral, ciantraniliprole resultou em maior mortalidade de *H. armigera*, para todas as partes das  
 239 folhas avaliadas (Tabela 5). Embora tenha translocação limitada nas folhas, clorantraniliprole

240 resultou em uma maior atividade inseticida sobre *H. armigera* em relação a espécie *S.*  
 241 *eridania*. Possivelmente, a concentração necessária do ingrediente ativo clorantraniliprole  
 242 para o controle de *H. armigera* seja menor do que a quantidade requerida para *S. eridania*.  
 243 Bioensaios em laboratório demonstraram que a concentração necessária de clorantraniliprole  
 244 (CL50) variou de acordo com gênero e com a espécie de lepidóptero avaliados (Selby et al.  
 245 2017). A propriedade de translocação de uma molécula é de suma importância, pois mesmo  
 246 quando poucas gotas atingem a folha, poderá existir uma redistribuição do ingrediente ativo  
 247 conferindo desta maneira o controle de pragas. Além disto, o movimento do ingrediente ativo  
 248 na folha, pode minimizar as perdas pela fotodegradação, remoção pela água e assim aumentar  
 249 a atividade residual do produto (Stevens et al. 1988).

250

251 Tabela 5. Mortalidade de *Helicoverpa armigera* em função da aplicação de clorantraniliprole  
 252 e ciantraniliprole, em diferentes partes das folhas de plantas da soja.

Área aplicada	Área infestada	Clorantraniliprole		Ciantraniliprole	
		NLV <sup>1</sup>	MC (%) <sup>2</sup>	NLV	MC (%)
Base	Base	2,63 ± 0,37 aA <sup>3</sup>	65,0	2,50 ± 0,0 aA	67,0
Base	Ápice	5,5 ± 1,51 bB	27,0	2,88 ± 0,51 abA	62,0
Ápice	Ápice	2,75 ± 0,46 aA	63,0	2,75 ± 0,46 abA	63,0
Ápice	Base	5,25 ± 1,75 bA	30,0	4,14 ± 1,59 bA	45,0
Testemunha		7,5 ± 1,0 bA	-	7,5 ± 1,0 bA	-
CV (%)			11,29		

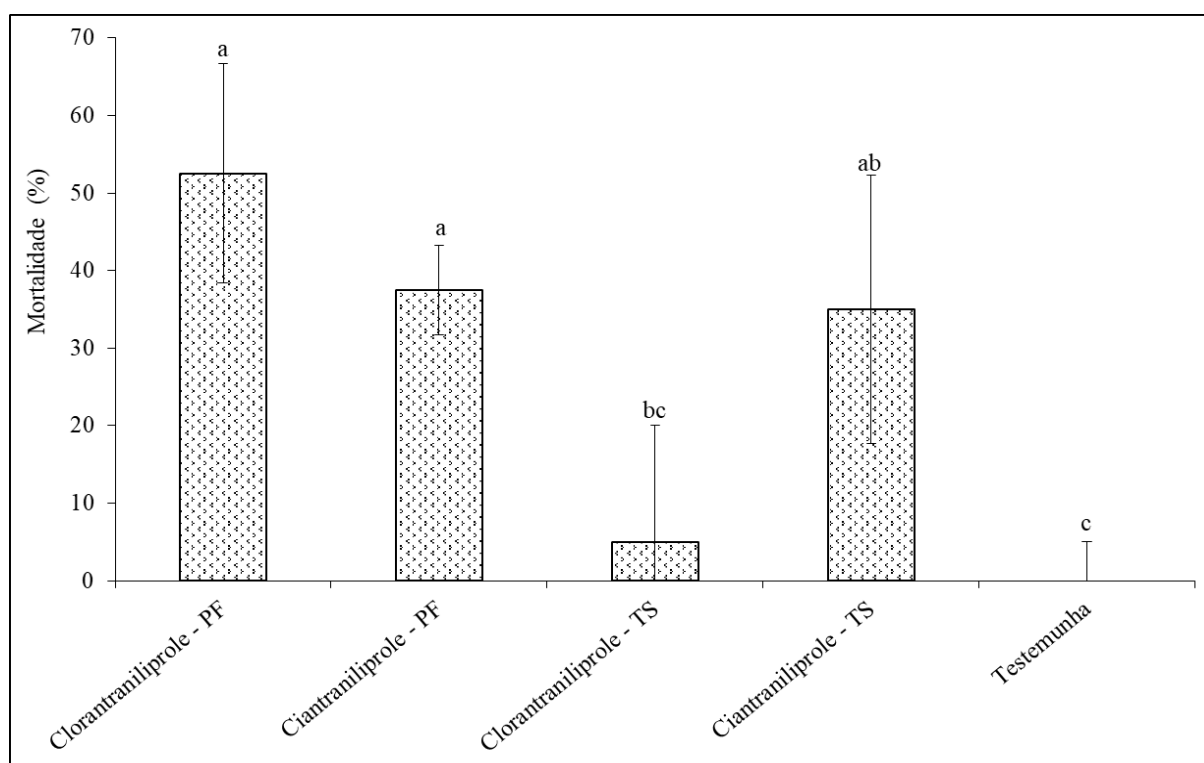
253 <sup>1</sup>Número de lagartas vivas; <sup>2</sup>Mortalidade corrigida por Abbott; <sup>3</sup>Médias com mesma letra minúscula na coluna e  
 254 médias com mesma letra maiúscula na linha não diferem pelo teste de Tukey ( $P=0,01$ ).

255

256 O movimento de ciantraniliprole e clorantraniliprole dentro das plantas de soja para as  
257 flores foi confirmado por meio dos bioensaios. Todos os tratamentos inseticidas, com exceção  
258 de clorantraniliprole aplicado via tratamento de semente, resultaram em mortalidade de *H.*  
259 *armigera* significativamente superior ao tratamento testemunha nas flores da soja ( $F = 10,59$ ;  
260  $df = 4$ ;  $P = 0,01$ ). Entre os tratamentos utilizados, clorantraniliprole aplicado via pulverização  
261 foliar ocasionou maior mortalidade de lagartas ( $52,5\% \pm 14,1$ ). O inseticida ciantraniliprole  
262 independente da forma de aplicação, via foliar ou em tratamento de semente, provou controle  
263 similar de *H. armigera* ( $37,5\% \pm 5,8$ ) e ( $35\% \pm 17,3$ ), respectivamente (Figura 5).

264 Baseado em nossos resultados, é possível inferir que os ingredientes ativos foram  
265 absorvidos e transportados juntamente com água e nutrientes do solo, pelos vasos condutores  
266 do xilema até as flores, independente da forma de aplicação. Absorção e translocação para  
267 folhas via xilema de clorantraniliprole em plantas de soja e de ciantraniliprole em plantas de  
268 tomate, já havia sido relatada quando os inseticidas foram aplicados nos caules das plantas  
269 (Adams et al. 2016; Barry et al. 2015). O uso de inseticidas do grupo das diamidas  
270 antranílicas aplicadas via tratamento de semente provaram também translocação via xilema,  
271 resultando em controle de *Diatraea saccharalis* em parte aérea de plantas de arroz (Jaspreet et  
272 al. 2014) e de *Delia platura* e *Ostrinia nubilalis* em plantas de feijão (Schmidt-Jeffris & Nault  
273 2016).

274



275

276 Figura 5. Mortalidade de lagartas neonatas de *Helicoverpa armigera* alimentadas com flores  
 277 de soja após a aplicação dos inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole, via pulverização  
 278 foliar (PF) e tratamento de semente (TS).

279

280 A detecção e quantificação de ciantraniliprole aplicado em pulverização foliar ( $0,2200 \pm$   
 281  $0,0090$  mg AI  $\text{kg}^{-1}$ ) e em tratamento de semente ( $0,0105 \pm 0,0000$  mg AI  $\text{kg}^{-1}$ ), assim como,  
 282 clorantraniliprole pulverizado via foliar ( $0,2400 \pm 0,0075$  mg AI  $\text{kg}^{-1}$ ) (Tabela 6), corroboram  
 283 com os resultados de mortalidade de *H. armigera* obtidos nos bioensaios em laboratório.  
 284 Ciantraniliprole aplicado via tratamento de semente, apresentou mobilidade superior ao  
 285 inseticida clorantraniliprole dentro das plantas de soja. Possivelmente as características físico-  
 286 químicas como, o menor  $\log P$  e a maior solubilidade em água de ciantraniliprole em relação  
 287 a clorantraniliprole, possibilitou que ciantraniliprole fosse absorvido pelas raízes e  
 288 translocado até as flores da soja (Selby et al. 2017).



289 Após quatro dias de alimentação, as lagartas sobreviventes apresentaram paralisia  
 290 alimentar e redução da massa corporal em decorrência da contaminação com os inseticidas  
 291 (Tabela 6). O consumo de flores de soja proporcionou a transferência do ingrediente ativo  
 292 para as lagartas e ação nos receptores de rianodina (RyR) do sistema muscular. Os inseticidas  
 293 aplicados via pulverização foliar ocasionaram maior redução no crescimento das larvas,  
 294 quando comparado à aplicação via tratamentos de sementes. Entretanto, o tratamento com  
 295 ciantraniliprole aplicado via tratamento de sementes não diferiu dos resultados de  
 296 pulverização nas folhas de soja, ou seja, além de apresentar mortalidade elevada de lagartas,  
 297 proporcionou redução no desenvolvimento das lagartas sobreviventes, comparado ao  
 298 inseticida clorantraniliprole.

299

300 Tabela 6. Quantificação dos inseticidas nas flores de soja e massa das lagartas de *Helicoverpa*  
 301 *armigera* que sobreviveram aos tratamentos inseticidas.

		mg i.a. kg <sup>-1</sup> nas flores <sup>1</sup>		Massa de lagartas sobreviventes (µg)	
Testemunha	-	0,0000 ± 0,0000	c <sup>2</sup>	24,42 ± 6,96	b
Clorantraniliprole	Foliar <sup>3</sup>	0,2400 ± 0,0075	a	04,25 ± 1,04	a
Ciantraniliprole	Foliar	0,2200 ± 0,0090	b	03,57 ± 0,89	a
Clorantraniliprole	TS	0,0000 ± 0,0000	c	20,22 ± 3,66	b
Ciantraniliprole	TS	0,0105 ± 0,0000	c	04,72 ± 0,35	a
CV %		6,13		31,28	

302 <sup>1</sup>Média de ingrediente ativo quantificado para cada tratamento; Clorantraniliprole: LOD - 0,006 LOQ - 0,020;  
 303 Ciantraniliprole: LOD - 0,002 LOQ - 0,008; <sup>2</sup>Médias na coluna com a mesma letra não diferem  
 304 significativamente pelo teste de Tukey ( $P= 0,01$ ); <sup>3</sup>Formas de aplicação dos inseticidas, via foliar e tratamento de  
 305 semente.

306

307           Nosso estudo mostrou que inseticidas do grupo das diamidas antranílicas resultaram em  
308 boa eficiência de controle de lagartas durante o período reprodutivo da soja, independente da  
309 forma de aplicação. Quando aplicado em tratamento de semente, clorantraniliprole e  
310 ciantraniliprole provaram longo período residual e eficiência de controle sobre *Spodopetera*  
311 *frugiperda* durante o período reprodutivo da soja (Thrash et al. 2013). Assim, pulverizações  
312 de diamidas antranílicas nos campos de soja no estágio R1 mostram que os produtos são  
313 translocados e estão presentes nos órgãos reprodutivos da soja impactando no controle de  
314 lagartas que se alimentam de flores, como a *H. armigera*.

315           Considerando a extensa área de cultivo de soja Bt no Brasil e a menor expressão da  
316 toxina Cry1Ac no período reprodutivo da soja Bt (Yu et al. 2013), que torna as plantas mais  
317 vulneráveis, demanda uma segunda alternativa de controle. O uso de inseticidas do grupo das  
318 diamidas antranílicas via tratamento de sementes e na pulverização foliar, podem proteger as  
319 estruturas vegetativas e reprodutivas dos danos de lepidópteros-praga. As infestações de *H.*  
320 *armigera* são mais frequentes e mais prejudiciais no período reprodutivo da soja. Baixas  
321 infestações desta espécie, durante o estágio de florescimento (R2) e no enchimento de grãos  
322 (R5.1), podem ocasionar perdas significativas de produtividade na cultura da soja (Stacke et  
323 al. 2018). Desta maneira, o uso de inseticidas sistêmicos como as diamidas antranílicas, são  
324 uma alternativa viável em um programa de manejo para a proteção da cultura durante o  
325 período reprodutivo, minimizando as perdas na produtividade. A tomada de decisão de  
326 controle depende, entretanto, do conhecimento da espécie-praga, do nível de infestação e da  
327 capacidade da soja Bt de controlar a espécie.

328

## 329 CONCLUSÕES

330           O uso de diamidas antranílicas aplicadas em pulverização foliar ou via tratamento de  
331 semente, provou ser uma alternativa importante para o manejo integrado de lepidópteros no

332 cultivo de soja Bt, principalmente durante o período reprodutivo da cultura. O longo período  
333 residual e a capacidade de translocação das diamidas antranílicas, principalmente de  
334 ciantraniliprole aplicado em tratamento de semente, pode reduzir o número de aplicações  
335 foliares de inseticidas e conseqüentemente os custos aos produtores.

336

### 337 REFERÊNCIAS

338 ADAMS, A. et al. Residual and systemic efficacy of chlorantraniliprole and flubendiamide  
339 against corn earworm (Lepidoptera: Noctuidae) in soybean. *Journal of Economy Entomology*,  
340 v. 109, n. 6, p. 2411-2417, 2016.

341 BARRY, J. D. et al. Movement of cyantraniliprole in plants after foliar applications and its  
342 impact on the control of sucking and chewing insects. *Pest Management Science*, v. 71, n. 3,  
343 p. 395-403, 2015.

344 BUCHHOLZ, A.; NAUEN, R. Translocation and translaminar bioavailability of two  
345 neonicotinoid insecticides after foliar application to cabbage and cotton. *Pest Management  
346 Science*, v. 58, n. 1, p. 10-16, 2001.

347 CHEN, X. et al. Comparative Uptake of Chlorantraniliprole and Flubendiamide in the Rice  
348 Plant. *Journal of Agricultural Science*, v. 7, n. 12, p. 238-246, 2015.

349 CZEPAK, C. et al. Primeiro registro de ocorrência de *Helicoverpa armigera* (Hübner)  
350 (Lepidoptera: Noctuidae) no Brasil. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 43, n.1, p. 110-113,  
351 2013.

352 FEHR, W. R.; CAVINESS, C. E. *Stages of soybean development*. Iowa: Iowa State  
353 University, 1977. 11 p. (Special report 80).

354 FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, v.  
355 35, n.6, p. 1039-1042, 2011.

- 356 FOSTER, S. P. et al. Susceptibility of standard clones and European field populations of the  
357 green peach aphid, *Myzus persicae*, and the cotton aphid, *Aphis gossypii*  
358 (Hemiptera:Aphididae), to the novel anthranilic diamide insecticide cyantraniliprole. *Pest*  
359 *Management Science*, v. 68, n. 4, p. 629–633, 2011.
- 360 GUEDES, J. V. C. et al. *Helicoverpa armigera*: manejar ou perder. *Cultivar Grandes*  
361 *Culturas*, v. 176, p. 12-16, 2013.
- 362 GUEDES, J. V. C. et al. Lucro ameaçado. *Cultivar Grandes Culturas*, n. 205, p. 16-19. 2016.
- 363 GREENE, G. L.; LEPLA, N. C.; DICKERSON, W. A. Velvetbean caterpillar: a rearing  
364 procedure and artificial medium. *Journal of Economic Entomology*, v. 69, p. 488-497, 1976.
- 365 HOFFMANN-CAMPO, C. B. *Pragas da soja no Brasil e seu manejo integrado*. Londrina,  
366 PR: Embrapa e Centro Nacional de Pesquisa de Soja, 2000 (Circular Técnica 30).
- 367 IRAC. *Insecticide resistance management guidelines for insect pests of corn, soybean and*  
368 *cotton in Brazil*. Disponível em: <[https://www.irc-online.org/documents/brazil-irm-](https://www.irc-online.org/documents/brazil-irm-recommendations-soybean-cotton-and-corn/?ext=pdf)  
369 [recommendations-soybean-cotton-and-corn/?ext=pdf](https://www.irc-online.org/documents/brazil-irm-recommendations-soybean-cotton-and-corn/?ext=pdf)>. Acessado em: 12/10/2018.
- 370 LAHM, G. P. et al. Rynaxypyr: a new insecticidal anthranilic diamide that acts as a potent  
371 and selective ryanodine receptor activator. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v.17,  
372 p. 6274–6279, 2007.
- 373 ROGERS, D. J.; BRIER, H. B. Pest-damage relationships for *Helicoverpa armigera* (Hubner)  
374 (Lepidoptera: Noctuidae) on soybean (*Glycine max*) and dry bean (*Phaseolus vulgaris*) during  
375 pod-fill. *Crop Protection*, v. 29, p. 47-57, 2010.
- 376 SCHMIDT-JEFFRIS, R. A.; NAULT, B. A. Anthranilic diamide insecticides delivered via  
377 multiple approaches to control vegetable pests: a case study in snap bean. *Journal of*  
378 *Economic Entomology*, v. 109, p. 2479-2488, 2016.

- 379 SELBY, T. P.; LAHM G. P.; STEVENSON, T. M. A retrospective look at anthranilic  
380 diamide insecticides: discovery and lead optimization to chlorantraniliprole and  
381 cyantraniliprole. *Pest Management Science*, v.73, p. 658-65, 2017.
- 382 SOSA-GÓMEZ, D. R. et al. *Manual de identificação de insetos e outros invertebrados da*  
383 *cultura da soja*. Londrina: Embrapa Soja. 2014. 90p. (Série Documentos 269).
- 384 STACKE, R. F. et al. Damage assessment of *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae)  
385 in soybean reproductive stages. *Crop Protection*, v. 112, p. 10-17, 2018.
- 386 STEVENS, P. J. G.; BAKER, E. A.; ANDERSON, N. H. Factors affecting the foliar  
387 absorption and redistribution of pesticides. 2. Physicochemical properties of the active  
388 ingredient and the role of surfactant. *Pesticide Science*, v.24, p. 31–53, 1988.
- 389 THRASH B.; ADAMCZYK J. J.; LORENZ J. G.; SCOTT A. W.; ARMSTRON J. S.;  
390 PFANNENSTIEL R.; TAILLON N. Laboratory evaluations of lepidopteranactive soybean  
391 seed treatments on survivorship of fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae) larvae. *Florida*  
392 *Entomology*, v. 96, p.724–728, 2013.
- 393 TYREE, M. T.; PETERSON, C. A.; EDGINGTON, L. V. A simple theory regarding  
394 ambimobility of xenobiotics with special reference to the nematicide oxamyl. *Plant*  
395 *Physiology*, v. 63, p. 367-374, 1979.
- 396 USDA. *World Agricultural Production*. Washington/DC: Circular Series WAP 9-18, 2018.
- 397 YANO, S. A. C. High susceptibility and low resistance allele frequency of *Chrysodeixis*  
398 *includens* (Lepidoptera: Noctuidae) field populations to Cry1Ac in Brazil. *Pest*  
399 *Management Science*, v. 72, p. 1578–1584, 2016.
- 400 YU, H. et al. Expression of Cry1Ac in transgenic Bt soybean lines and their efficiency in  
401 controlling lepidopteran pests. *Pest Management Science*, v. 69, p. 1326-1333, 2013.
- 402

## 4 DISCUSSÃO

As lagartas *Helicoverpa armigera* e *Spodoptera frugiperda* são importantes pragas que atacam folhas, flores, legumes e grãos da soja e do milho, podendo ocasionar danos significativos caso não sejam manejadas. O controle dessas espécies é predominantemente com inseticidas químicos, entretanto, esses podem ser utilizados de forma harmoniosa e eficiente com outros métodos de controle, como as plantas geneticamente modificadas que expressam toxinas de Bt, e controle biológico com vírus, fungos e bactérias.

As diamidas antranílicas se tornaram um dos mais importantes grupos de inseticidas, desde da sua introdução no mercado em 2008 (ADAMS et al., 2016), sendo consideradas, como uma importante tática de controle para o manejo de pragas, em nível mundial (SELBY; LAHM; STEVENSON, 2016). Inseticidas desse grupo, são conhecidos pelo longo período residual (SCHMIDT-JEFFRIS; NAULT, 2016) e pela absorção e translocação ascendentes em diferentes culturas agrícolas (CHEN et al., 2015). Embora fossem esperados, até o presente momento, não havia resultados que demonstrassem a translocação de diamidas antranílicas para as estruturas florais das plantas de soja e para folhas novas de milho emitidas após aplicação dos tratamentos.

A partir dos resultados obtidos, foi possível caracterizar a absorção e translocação dos inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole aplicados em pulverização foliar e via tratamento de semente (TS) nas plantas de milho e de soja. No primeiro artigo intitulado “Translocation of chlorantraniliprole and cyantraniliprole applied to maize as seed treatment and foliar spray to control *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)”, é possível afirmar, que clorantraniliprole e ciantraniliprole quando aplicados em tratamento de semente, possuem propriedades físico-químicas que possibilitam a ambos os produtos serem absorvidos pelas raízes e translocados de forma ascendente via xilema para a parte aérea de plantas de milho. Além disso, independente da dose do ingrediente ativo utilizado e do estágio de aplicação, diamidas antranílicas aplicadas na cultura do milho por pulverização foliar não são translocadas de folhas tratadas para folhas emitidas após a aplicação (folhas novas). Baseado nesses resultados é possível inferir que ambos os inseticidas não são translocados pelo floema das plantas.

No segundo artigo, com a quantificação dos inseticidas, comprova-se o movimento de clorantraniliprole e ciantraniliprole para as flores de soja. Ciantraniliprole demonstrou

também movimento acropetal e basipetal dentro das folhas da soja. Além disto, ambos os inseticidas aplicados em tratamento de semente foram absorvidos pelas raízes junto com a água do solo e translocados via xilema para as flores, provando longa ação no controle lagartas. Longo efeito residual já havia sido relatado para diamidas antranílicas aplicadas em TS no controle de *Spodoptera frugiperda* para bioensios em laboratório (THRASH et al., 2013). Quando pulverizados em parte aérea das plantas, a presença dos inseticidas também foi confirmada nas flores. Baseado nesses resultados, possivelmente a translocação ocorra em decorrência da absorção dos inseticidas pelas hastes das plantas chegando aos vasos do xilema e desta maneira sendo transportados para outras estruturas.

O conhecimento sobre o comportamento dos ingredientes ativos para ambas as culturas é fundamental para escolha da melhor forma de aplicação e a estratégia de manejo a ser utilizada para o controle de pragas. Os resultados mostraram que a translocação de clorantraniliprole e ciantraniliprole, podem não ser influenciadas apenas pelas características físico-químicas das moléculas e condições ambientais, mas também pela forma a qual os produtos são aplicados. Ficou provado ainda que, a translocação dos produtos pode ser afetada de acordo com a espécie da planta, uma vez que, a pulverização foliar resultou em movimento dos inseticidas apenas para estruturas emitidas após aplicação na cultura da soja (flores) e não para a cultura do milho (folhas).

## 5 CONCLUSÕES

Na cultura do milho a aplicação por tratamento de sementes e foliar demonstram que clorantraniliprole e ciantraniliprole são móveis pelo xilema, variando sua mobilidade com o método de aplicação utilizado. O uso de diamidas antranílicas contribui para o controle de *S. frugiperda* na cultura do milho desde os estádios iniciais e com prolongado efeito residual.

Nas plantas de soja os inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole são translocados para as flores, tanto na aplicação via tratamento de sementes, quanto na pulverização foliar. Ciantraniliprole apresenta movimento basipetal e acropetal nas folhas e maior concentração do ingrediente ativo nas flores de soja com aplicação via tratamento de sementes.

As plantas de soja e de milho permitem diferentes mobilidades aos inseticidas clorantraniliprole e ciantraniliprole, que também sofre influência da forma de aplicação. Na soja as diamidas antranílicas translocam de forma ascendente, via xilema, após a pulverização foliar. O contrário ocorre nas plantas de milho, em que não há mobilidade do ingrediente ativo para as folhas novas.

O tratamento de sementes com clorantraniliprole e ciantraniliprole, tanto em milho quanto em soja, resultaram em translocação para as folhas e flores.

## REFERÊNCIAS

AAJOUND, A. et al. How can the fipronil insecticide access phloem? **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 56, p. 3732–3737, 2008.

ADAMS, A. et al. Residual and systemic efficacy of chlorantraniliprole and flubendiamide against corn earworm (Lepidoptera: Noctuidae) in soybean. **Journal of Economy Entomology**, v. 109, n. 6, p. 2411-2417, 2016.

BARRY, J. D. et al. Movement of cyantraniliprole in plants after foliar applications and its impact on the control of sucking and chewing insects. **Pest Management Science**, v.71, p-395-403, 2015.

BRIGGS, G. G. et al. Distribution coefficients and systemic activity. In: MCFARLANE, N. R. **Herbicides and Fungicides-Factors Affecting Their Activity**. ed. London: Chemical Society Publications, 1977. p. 129-34.



- BRIGGS, G. G.; BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A. Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of nonionised chemicals by barley. **Pest Management Science**, v. 13, p. 495-504, 1982.
- BROMILOW, R. H. et al. Phloem translocation of non-ionised chemicals in *Ricinus communis*. **Pesticide Science**, v. 19, p. 85-99, 1987.
- BROMILOW, R. H.; CHAMBERLAIN, K.; EVANS, A. Physicochemical aspects of phloem translocation of herbicides. **Weed Science**, v. 38, p. 305-314, 1990.
- BRÜCK, E. et al. Movento<sup>®</sup>, an innovative ambimobile insecticide for sucking insect pest control in agriculture: biological profile and field performance. **Crop Protection**, v. 28, p. 838–844, 2009.
- CARVALHO, L. B. **HERBICIDAS**. 1. ed. Lages: Ed. Autor, 2013. 62 p.
- CHEN, X. et al. Systemicity of Chlorantraniliprole in Velvetleaf (*Abutilon theophrasti*). **Journal of AOAC International**, v. 96, p. 1-6, 2013.
- CHEN, X. Comparative Uptake of Chlorantraniliprole and Flubendiamide in the Rice Plant. **Journal of Agricultural Science**, v. 7, p. 238- 246, 2015.
- CZEPAK, C. et al. *Helicoverpa* pelo Brasil: mudança de hábitos. **Cultivar Grandes Culturas**, v. 177, 2014.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Levantamento de grãos 2018/2019**. 2018. Disponível em:  
<file:///C:/Users/Maiquel/Downloads/BoletimZGraosZdezembroZ2018.pdf.> Acesso em: 11 jan. 2019.
- CORONADO, R. et al. Structure and function of ryanodine receptors. **American Physiological society**, v. 266, p. 1485-1504, 1994.
- CORDOVA, D. et al. Anthranilic diamides: a new class of insecticides with a novel modo of action, ryanodine receptor activation. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 84, p. 196–214, 2006.
- CRISP, C. E.; LARSON, J. E. In *Pesticide Chemistry: Human Welfare and the Environment V. I (Proceedings 5th IUPAC Congress of Pesticide Chemistry)* (Miyamoto, J.; Kearney, P. C., Eds) Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 213-222.
- CROWDY, S. H. **Translocation**. In: MARSH, R. *Systemic Fungicides*. 2. ed., New York, Longman. 114 p. 1972.
- DIECKMANN, Y. et al. **Agrochemical formulations comprising co-polymers based on ethylenically unsaturated dicarboxylic mono and diesters**. Patent No. US 2010/0063167 A1. 1–14, 2010.
- DUPONT<sup>™</sup>. **Coragen<sup>®</sup> insect control powered by Rynaxypyr<sup>®</sup>**. Technical bulletin, 2008. DuPont<sup>™</sup> Coragen<sup>®</sup>. Disponível em:

<<http://www.caes.uga.edu/commodities/fruits/veg/alerts/documents/2008CoragenLabel.pdf>>. Acesso em: 27 ago. de 2016.

EDWARDS, G. A.; WEIANT, E. A.; SLOCOMBE, A. G. The action of ryanodine on the contractile process in striated muscle. **Science**, v. 108, p. 330-332, 1948.

EDGINGTON, L. V. Structural Requirements of systemic fungicides. **Annual Review Phytopathology**, v. 19, p. 107-124, 1981.

EDINGTON, L. V.; PETERSON, C. A. Systemic fungicides: theory, uptake, and translocation. In: SIEGE, M. P.; SISLER, L. H. D. **Antifungal Compounds**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1977, p. 51-58.

FOSTER, S. P. et al. Susceptibility of standard clones and Europe an field populations of the green peach aphid, *Myzus persicae*, and the cotton aphid, *Aphis gossypii* (Hemiptera: Aphididae), to the novel anthranilic diamide insecticide cyantraniliprole. **Pest Management Science**, v. 68, p. 629-633, 2012.

GIROLAMI, V. A. Translocation of neonicotinoid insecticides from coated seeds to seedling guttations: a novel way of intoxication for bees. **Journal Economic Entomology**, v. 102, p. 1808-1815, 2009.

GOLDSMITH, M. H. M. The polar transport of auxin. **Annual Review Plant Physiology**, v. 28, p. 439-478, 1977.

GRADISH, A. E. et al. Effect of reduced risk pesticides for use in greenhouse vegetable production on *Bombus impatiens* (Hymenoptera: Apidae). **Pest Management Science**, v. 66, p. 142-146, 2010.

GRADISH, A. E. et al. Effect of reduced risk pesticides on greenhouse vegetable arthropod biological control agents. **Pest Management Science**, v. 67, p. 82-86, 2010.

JEANGUENAT, A. The story of a new insecticidal chemistry class: the diamides. **Pest Managment Science**, v. 69, p. 7-14, 2012.

KLEIER, D. A. Phloem mobility of xenobiotics I. Mathematical model unifying the weak acid and intermediate permeability theories. **Plant Physiology**, v. 86, p. 803-810, 1988.

LAHM, G. P. et al. Insecticidal anthranilic diamides: a new class of potent ryanodine receptor activators. **Bioorganic & Medicinal Chimistry Letters**, v. 15, p. 4898-906, 2005.

LAHM, G. P.; CORDOVA, D.; BARRY, J. D. New and selective ryanodine receptor activators for insect control. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 17, p. 4127-4133, 2009.

LEGOCKI, J.; POŁEĆ, I.; ŻELECHOWSKI, K. Contemporary Trends in Development of Active Substances Possessing the Pesticidal Properties: Ryanodine-Receptor Targeting Insecticides. **Pesticide**, v. 3, 15-26. 2008.

LIU, M. et al. Design, Synthesis, and Insecticidal Activities of Phthalamides Containing a Hydrazone Substructure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 6858-6863, 2010.

NORBERT, M. S. Modeling Xenobiotic Uptake and Movement: A Review. In: MYUNG, K.; SATCHIVI, N. M.; KINGSTON, C. K. **Retention, Uptake, and Translocation of Agrochemicals in Plants**. 1171. ed. Washington: ACS Symposium Series, 2014. cap. 3, p. 41-74.

OLIVEIRA, R.B.; CONSTANTIN, J.; INQUE, M.H. Biologia e manejo de plantas daninhas. In: OLIVEIRA, R.B.; BACARIN, M.A. **Absorção e Translocação de Herbicidas**. 22. ed. Curitiba: Omnipax Editora Ltda, 2011. Cap. 9. p.215-242.

SATTELLE, D. B.; CORDOVA, D.; CHEEK, T. R. Insect ryanodine receptors: molecular targets for novel control chemicals. **Invert Neuroscience**, v. 8, p. 107-119, 2008.

SCHMIDT-JEFFRIS, R. A.; NAULT, B. A. Anthranilic diamide insecticides delivered via multiple approaches to control vegetable pests: a case study in snap bean. **Journal of Economic Entomology**, v. 109, p. 2479-2488, 2016.

SELBY, T. P. et al. Discovery of cyantraniliprole, a potent and selective anthranilic diamide ryanodine receptor activator with cross-spectrum insecticidal activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 23, p.6341– 6345, 2013.

SELBY, T.P.; LAHM, G.P.; STEVENSON, T.M. A retrospective look at anthranilic diamide insecticides: discovery and lead optimization to chlorantraniliprole and cyantraniliprole. **Pest Management Science**, v.73, p.658-665, 2016.

SEO, A. et al. Flubendiamide, a New Insecticide Characterized by Its Novel Chemistry and Biology. In: OHKAWA, H.; MIYAGAWA, H.; LEE, P. W. **Pesticide Chemistry: Crop Protection, Public Health, Environmental Safety**. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. cap. 13. p. 127-135.

TEIXEIRA, L. A.; JOHN T. A. Diamide insecticides: Global efforts to address insect resistance stewardship challenges. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 106, p. 76–78, 2013.

TOHNISHI, M. et al. Flubendiamide, a Novel Insecticide Highly Active against Lepidopterous Insect Pests. **Journal of Pesticide Science**, v. 30, p. 354–360, 2005.

TORRES, F. Z. V. **Translocação do inseticida tiametoxam no floema de mamoneira e cafeeiro**. 2009. 106 f. Tese. (Doutorado em Agronomia/Entomologia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

TORRES, F.Z.V.; RIGITANO, R.L.O. Translocação do inseticida tiametoxam no floema de mamoneiras, utilizadas como plantas-modelo. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 22, p. 51-64, 2012.

THRASH, B. et al. Laboratory evaluations of lepidopteranactive soybean seed treatments on survivorship of fall armyworm (Lepidoptera: Noctuidae) larvae. **Florida Entomology**, v. 96, p. 724–728, 2013.

TRAPP, S. Plant uptake and transport models for neutral and ionic chemicals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 11, p. 33-39, 2004.

TYREE, M. T.; PETERSON, C. A.; EDGINGTON, L. V. A simple theory regarding ambimobility of xenobiotics with special reference to the nematicide oxamyl. **Plant Physiology**, v. 63, p. 367-374, 1979.

SHONE, M. G. T.; BARTLETT, B. O.; WOOD, V. A comparison of the Uptake and translocation of some organic herbicides and a systemic fungicide by barley. **Journal of Experimental Botany**, v. 23, p. 401-409, 1974.

WU, H. et al. Vectorizing agrochemicals: enhancing bioavailability via carrier-mediated transport. **Pest Management Science**, v. 75, n. 6, p. 1507-1516, 2019.

ZHANG, Y. et al. Physicochemical property guidelines for modern agrochemicals. **Pest Manag Science**, v. 74, p. 1979-1991, 2018.