**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Oportunidades, demanda regulatória e de pesquisa e uso de adjuvantes
siliconados na agricultura**

Rogério Veronese

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

**Piracicaba
2015**

Rogério Veronese
Químico

**Oportunidades, demanda regulatória e de pesquisa e uso de adjuvantes
siliconados na agricultura**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **DURVAL DOURADO NETO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Fitotecnia

Piracicaba
2015

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP**

Veronese, Rogério

Oportunidades, demanda regulatória e de pesquisa e uso de adjuvantes siliconados na agricultura / Rogério Veronese. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2015.

125 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Adjuvante organossiliconado 2. Fluidez estomatal 3. *Brachiaria decumbens* 4. Break Thru® 5. Chuva simulada I. Título

CDD 632.954
V549o

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

À minha família,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo companheirismo, compreensão e ajuda durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Dr. Durval Dourado Neto, pelos ensinamentos, companheirismo, contribuição, amizade e suporte realizado durante o curso de pós-graduação.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” e ao Departamento de Produção Vegetal pela oportunidade de estudo.

Aos professores do Departamento de Produção Vegetal, em especial ao Dr. Pedro Jacob Christoffoleti, pela amizade e pelo suporte realizado durante todo o curso de pós-graduação.

Ao colega Dr. Marco Antonio Tavares Rodrigues, pelo suporte com relação ao curso de pós-graduação.

Aos pesquisadores de vários países que contribuíram com informações referentes ao assunto da Tese.

Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e, que, involuntariamente foram omitidos, muito obrigado.

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS.....	19
1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Identificação de oportunidades referentes ao uso de organossiliconado na agricultura ...	21
1.2 Demandas regulatórias e de pesquisa referentes ao uso de organossiliconado na agricultura	21
1.3 Uso de surfactante organossiliconado no controle de <i>Brachiaria decumbens</i> utilizando glifosato em condições controladas (experimento em casa de vegetação)	23
1.4 Objetivos	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Utilização de organossiliconados na agricultura.....	25
2.1.1 Histórico	25
2.1.2 Interesse no uso de adjuvantes.....	29
2.1.3 Produtos comerciais no Brasil	30
2.1.4 Sistema Agrofit.....	30
2.1.5 Grupos de adjuvantes utilizados nos Estados Unidos da América.....	33
2.1.6 Mercado de adjuvantes no Brasil e no mundo.....	40
2.1.7 Limitações de uso dos adjuvantes organossiliconados.....	41
2.2 Caracterização dos organossiliconados utilizados na agricultura	43
2.2.1 Características químicas	43
2.2.2 Estruturas genéricas	43
2.2.3 Modo de ação dos organossiliconados	48
2.2.4 Classes de adjuvantes no Brasil.....	49
2.3 Aspectos relacionados à pesquisa	49
2.3.1 Tensão superficial.....	49
2.3.1.1 Método da placa de Wilhelmy.....	50
2.3.1.2 Método da capilaridade	50
2.3.1.3 Método da gota pendente.....	50
2.3.1.4 Método do tensiômetro de pressão máxima	51

2.3.2	Espalhamento	51
2.3.3	Fluidez estomatal	51
2.3.4	Absorção	56
2.3.5	Retenção.....	60
2.3.6	Redução de volume de água e cobertura.....	61
2.3.7	Eficácia biológica.....	63
2.3.8	Usos com fungicidas e inseticidas	65
2.3.9	Usos em aplicação foliar (reguladores vegetais e biopesticidas).....	67
2.3.10	Toxicologia	68
2.3.11	Meio ambiente	70
2.3.12	Registro	71
2.4	Uso de surfactante organossiliconado no controle de <i>Brachiaria decumbens</i> utilizando glifosato	74
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	75
3.1	Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura e definição das demandas regulatórias e de pesquisa.....	75
3.2	Uso de surfactante organossiliconado no controle de <i>Brachiaria decumbens</i> utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação)	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1	Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura e definição das demandas regulatórias e de pesquisa.....	81
4.1.1	Produtos comerciais no Brasil e nos Estados Unidos da América.....	81
4.1.2	Estimativa do tamanho do mercado de adjuvantes	81
4.1.3	Surfactantes organossiliconados	81
4.1.4	Informações sobre adjuvantes organossiliconados	82
4.1.5	Interesse no uso de adjuvantes	82
4.1.6	Caracterização dos organossiliconados.....	82
4.1.7	Limitações de uso dos adjuvantes organossiliconados	83
4.1.8	Necessidade de estudos científicos	83
4.1.9	Modo de ação dos organossiliconados.....	83
4.1.10	Métodos para medição de tensão superficial	84
4.1.10.1	Método da placa de Wilhelmy	84
4.1.10.2	Método do tensiômetro de pressão máxima.....	84

4.1.11	Conceito de fluidez estomatal e penetração	85
4.1.12	Absorção, retenção, redução de volume de água e cobertura.....	89
4.1.13	Eficácia biológica	90
4.1.14	Toxicologia e ambiente	90
4.1.15	Registro de organossiliconados	91
4.2	Uso de surfactante organossiliconado no controle de <i>Brachiaria decumbens</i> utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação)	91
4.3	Considerações finais.....	98
4.3.1	Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura e definição das demandas regulatórias e de pesquisa correspondentes	98
4.3.1.1	Classes de adjuvantes, produtos comerciais no Brasil e grupos de adjuvantes utilizados nos Estados Unidos da América	99
4.3.1.2	Estimativa do tamanho do mercado de adjuvantes.....	100
4.3.1.3	Surfactantes organossiliconados.....	100
4.3.1.4	Histórico	100
4.3.1.5	Interesse no uso de adjuvantes.....	101
4.3.1.6	Caracterização dos organossiliconados	101
4.3.1.7	Limitações de uso dos adjuvantes organossiliconados.....	101
4.3.1.8	Modo de ação dos organossiliconados	101
4.3.1.9	Tensão superficial e espalhamento	101
4.3.1.10	Conceito de fluidez estomatal e penetração	102
4.3.1.11	Absorção, retenção, redução de volume de água e cobertura.....	102
4.3.1.12	Eficácia biológica	103
4.3.1.13	Toxicologia e meio ambiente	103
4.3.1.14	Registro de organossiliconados	103
4.3.2	Uso de surfactante organossiliconado no controle de <i>Brachiaria decumbens</i> utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação)	104
5	CONCLUSÕES	105
5.1	Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura.....	105
5.2	Definição de demandas regulatórias e de pesquisa.....	105
5.2.1	Definição de demandas regulatórias.....	105
5.2.2	Definição de demandas de pesquisa	105

5.3 Avaliação do efeito da adição de surfactante organossiliconado associado ao uso de glifosato no controle de <i>Brachiaria decumbens</i> , com a ocorrência de chuva simulada em condições controladas (experimento em casa de vegetação)	106
REFERÊNCIAS.....	107

RESUMO

Oportunidades, demanda regulatória e de pesquisa e uso de organossiliconados na agricultura

Atualmente, o mercado no Brasil de adjuvantes é de aproximadamente 400 milhões de dólares, sendo que a maior parte são os óleos, o que demonstra o pouco conhecimento sobre o uso de adjuvante organossiliconado. Foi realizada extensa revisão de literatura na Internet, Associações, Empresas privadas, bem como opinião de Especialistas. Pode-se concluir que os organossiliconados podem ser usados para herbicidas, fungicidas, inseticidas, reguladores vegetais, fertilizantes foliares e biopesticidas, devido às características toxicológicas e ambientais favoráveis, bem como os benefícios de melhoria da ação dos produtos, destacando-se a melhor performance em termos de penetração, absorção, retenção e cobertura de ingrediente ativo devido ao conceito de fluidez estomatal e penetração cuticular, que pode permitir redução do volume de água evitando a perda por escorrimento e permitindo melhor eficiência no manejo de problemas fitossanitários. Os adjuvantes organossiliconados não são iguais. Para se obter melhores resultados, é importante considerar: (i) as condições ambientais, (ii) as espécies vegetais, (iii) os sistemas de aplicação, (iv) o sistema de cultivo como um todo, (v) os ingredientes ativos e (vi) o alvo. A criação de uma regulamentação clara e simples é necessária, utilizando a normatização existente nos Estados Unidos como referência. Conforme discutido no *Workshop sobre Adjuvantes Agrícolas no Brasil*, promovido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o adjuvante deve ser tratado como um produto químico, o qual estará sendo combinado com os produtos agroquímicos existentes no mercado. Quanto às demandas de pesquisa, sugere-se estudar os diferentes adjuvantes organossiliconados com relação às suas propriedades, bem como as possibilidades de novas combinações personalizadas que forneçam o melhor desempenho quanto à melhoria da retenção e espalhamento para melhor cobertura das superfícies. Sugere-se ainda o levantamento de patentes existentes, bem como de material não compilado, incluindo produtos novos e do passado para criação de banco de dados. Um dos grandes usos dos siliconados tem sido com glifosato, visando reduzir perdas por lavagem e melhoria da eficácia. Para tanto, foi feito um ensaio sob condições controladas em casa de vegetação, na Universidade de São Paulo, com objetivo de avaliar o efeito da aplicação de surfactante organossiliconado juntamente com glifosato sob condições de chuva simulada. Utilizou-se a espécie *Brachiaria decumbens*, cultivada em vasos. Aplicações foram realizadas quando as plantas apresentavam um perfilho de cerca de 30 cm, 30 dias após a semeadura. Os experimentos conduzidos em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial, sendo cinco doses de glifosato (0, 135, 270, 540 e 1080 g.ha⁻¹ do i.a.) e três doses do organossiliconado Break Thru[®] (0, 50 e 100 mL.ha⁻¹), com três repetições cada tratamento. Foram conduzidos dois experimentos sem e com chuva simulada de 10 mm, 30 minutos após a aplicação dos tratamentos, sendo as avaliações (controle das plantas daninhas, índice Spad, peroxidação lipídica e massa seca) efetuadas aos 7 e 21 dias após a aplicação dos tratamentos. Observou-se o aumento do percentual de controle e redução no teor de clorofila na dose de 135 g.ha⁻¹ de glifosato com 100 mL.ha⁻¹ do surfactante com chuva simulada.

Palavras-chave: Adjuvante organossiliconado; Fluidez estomatal; *Brachiaria decumbens*; Break Thru[®]; Chuva simulada

ABSTRACT

Opportunities, regulatory and research demand and silicone adjuvant use on agriculture

Nowadays, the Brazilian adjuvant market is approximately 400 million dollars. The most part are oils, that demonstrating low knowledge about organosilicone adjuvants. It was made an extensive literature revision in the Internet, Associations, Private companies, as well specialist opinion. Conclusions were that due to favorable toxicological and environmental characteristics, organosilicone adjuvant can be used with herbicides, fungicides, insecticides, growth regulators, foliar fertilizers and biopesticides. The benefits are improved efficacy of products. The improvement can result from enhanced penetration, uptake, retention or covering of active ingredients. Organosilicones are unique adjuvants in that they can produce stomatal flooding. There are different adjuvant organosilicone. To obtain better results is important taking in consideration: (i) environment conditions, (ii) vegetal species, (iii) application system, (iv) crop management, (iv) active ingredient and (v) target. The creation of simple and clear /regulatory rules for adjuvants in Brazil is needed, using the existent normatization in the USA as reference. According discussions in the *Workshop about Adjuvants in the Agriculture in Brazil*, promoted by *Ministry of Agriculture, Livestock and Supply*, the adjuvant must be treated as a chemical product, which will be combined with the existed agrochemicals products in the market. In relation of Research demands, suggesting study the different organosilicone products in relation the properties. As well the possibilities of new personalized combinations that supplying better performance in relation retention improvement and spreading to better surface covering. Suggesting to review all the existed intellectual properties, as well not compiled materials including new products and from past for creating of database. One of big uses of organosilicone had with glyphosate, for reducing wash off losses and efficacy improvement. However, it was carried a trial under controlled conditions in greenhouse, in the University of São Paulo, with objective of evaluate the application of organosilicone surfactant with glyphosate under conditions of simulated rain. The *Brachiaria decumbens* specie was cultivated in pots. Applications were made when the plants were one tiller of about 30 cm, 30 days after seeding. The experiments were carried out in randomized design, using a factorial scheme, five doses of glyphosate (0, 135, 270, 540 and 1080 g.ha⁻¹ of a.i.), and three doses of silicone adjuvant Break Thru[®] (0, 50 and 100 mL.ha⁻¹) with three replications for each treatment. Two experiments have been conducted without and with simulated rainfall of 10 mm, 30 minutes after application of the treatments. Seven and 21 days after treatment application the percentage of weed control, Spad index, lipid peroxidation and dry matter were evaluated. This effect was more dramatic in dose of 135 g.ha⁻¹, as well as decreased Spad value, dry matter and lipid peroxidation increase, when associated with a dose of 100 mL.ha⁻¹ surfactant-

Keywords: Adjuvant organosilicone; Stomatal flooding; *Brachiaria decumbens*; Break Thru[®]; Simulated rain

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações (Pb, %) e produtos (Pd) por ano (ZABKIEWICZ, 2013). Herbicidas ----- Fungicidas -. - Inseticidas..... mecanismos _____	27
Figura 2 - Classe de publicações com agroquímicos com as quais surfactantes siliconados foram associados nos anos 90 (STEVENS, 1993a, 1993b)	29
Figura 3 - Hidrólise do surfactante trisiloxano em solução aquosa (STADTMUELLER et al., 1996)	42
Figura 4 - Estrutura do surfactante organossiliconado Break Thru [®] S 240. Um trisiloxano heptametil como grupo de cabeça ligada por um poliéter, que consistem em unidades de óxido de etileno (EO, sufixo x) e óxido de propileno (PO, sufixo Y) e um grupo terminal R (= hidrogênio) (SIEVERDING et al., 2006)	44
Figura 5 - Estrutura do trisiloxano resistente à hidrólise de pH (STADTMUELLER et al., 1996)	44
Figura 6 - Estrutura do polidimetilsiloxanos (GRÜNING, 1989)	44
Figura 7 - Fotos tiradas 1 minuto depois de colocar uma gota de 50 mL em filme de polipropileno (cm): (A) de água; (B) trisiloxano não super espalhante surfactante (M (D'E10P2OH) M): 15 mm de diâmetro; (C) trisiloxano espalhante surfactante (M (D'E6P3OH) M): 70 mm de diâmetro (VENZMER, 2011)	47
Figura 8 - Super espalhamento promovido pelo trisiloxano Break Thru [®] (S240) (EVONIK, 2013, 2014b)	48
Figura 9 - Adesão de gota de água sobre folha de cultivo de banana sem (a) e com organossiliconado na dose de 0,1% (b) (SIEVERDING et al., 2006)	48
Figura 10 - Origem da Tensão Superficial, líquido em contato com vapor (GHOSH, 2014)	49
Figura 11 - Representação esquemática da fluidez estomatal devido a aplicação de Break Thru [®] (S240) em superfície adaxial (a) e abaxial (b) da folha. (A) Estômato (sem surfactante), (B) camada cerosa (surfactante convencional) e (C) cutícula (Break Thru [®] S240) (EVONIK, 2014b)	52
Figura 12 - Gotas na superfície da folha, tensão superficial e ângulos de contato (EVONIK, 2014b)	52
Figura 13 - Aumento da penetração dentro da cutícula cerosa e nos vacúolos das células epidérmicas, de folha de feijão devido à aplicação de Break Thru OE [®] (poliemtilsiloxano, silicone penetrante): (a) corante puro (Controle - Rhodamina	

B), visualizado 10 µm abaixo da superfície da folha, (b) com corante (Rhodamina B + 0,1% Break Thru OE [®] 441), visualizado 10 µm abaixo da superfície da folha, (c) corante puro (Controle - Rhodamina B), visualizado nas secções transversais da folha, (d) com corante (Rhodamina B + 0,1% Break Thru OE [®] 441), visualizado nas secções transversais da folha (EVONIK, 2014a)	53
Figura 14 - (i) absorção de glifosato com Break Thru [®] (S240) (a, c) e (ii) absorção de glifosato com Break Thru [®] (S233) (b, d), na dose de 0,1% (v/v) (EVONIK, 2014d) (Todos os valores com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey)	65
Figura 15 - Representação das secções nas folhas (a) plano XZ e (b) plano XY	85
Figura 16 - Superfície adaxial da folha de feijão: infiltração estomatal com corante Rhodamine B, secções da camada horizontal epidérmicas (a-d) e secções verticais (e-h).....	86
Figura 17 - Superfície da folha de feijão: infiltração estomatal com corante Rhodamine B + Break Thru [®] (S240) (0,1%), secções da camada horizontal (a-b - Superfície abaxial) e secções verticais (c-d - Superfície adaxial).....	87
Figura 18 - Superfície abaxial da folha de feijão: infiltração estomatal com corante <i>Oregon green</i> + Break Thru [®] (S200) (0,1%), secções da camada horizontal (a-f) e secções verticais (g-h).....	88
Figura 19 - Superfície adaxial da folha de feijão: infiltração estomatal com corante (<i>Oregon green</i> + Rhodamine B) com surfactante Break Thru [®] (S200) (0,1%).....	89
Figura 20 - Percentual (Pc, %) de controle de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato (D, g.ha ⁻¹) juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL ha ⁻¹ , com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 7 e 21 dias após a aplicação dos tratamentos (DAP). Piracicaba, SP. 2013	94
Figura 21 - Valor Spad (Vs) e Peroxidação lipídica (PL, nmol[tbars].g ⁻¹ [matéria fresca]) de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha ⁻¹ , com a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos sete dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013.....	96
Figura 22 - Massa seca de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50	

e 100 mL.ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 30 dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, 201398

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Registro de adjuvantes agroquímicos (total e por categorias) de formulações contendo surfactante organossiliconado (OS), surfactantes convencionais (ORG), formulações a base óleo (OIL), antideriva (AD), <i>sticker</i> (colante) (ST), antiespumante (AF) e outros (ZABKIEWICZ, 2013).....	28
Tabela 2 - Adjuvantes: marca comercial, titular do registro, número de registro (NR) e ingrediente ativo (grupo químico - GQ) (AGROFIT, 2013).....	31
Tabela 3 - Espalhante adesivo: marca comercial, titular do registro, número de registro (NR) e ingrediente ativo (grupo químico - GQ) (AGROFIT, 2013).....	32
Tabela 4 - Espalhante: marca comercial, titular do registro, número de registro (NR) e ingrediente ativo (grupo químico - GQ) (AGROFIT, 2013).....	33
Tabela 5 - Relação de adjuvantes (surfactante organossiliconado) para herbicidas discriminando produto, distribuidor, categoria, principal agente de funcionamento, dose e comentários (COMPENDIUM, 2013ab) (continua)	35
Tabela 6 - Propriedades químicas de Break Thru [®] S 240 em soluções líquidas comparadas com água pura e nonil fenol etoxilado em concentrações normais de utilização: concentração (C, %), ângulo de contato da gota (A, °), tensão superficial (TS, mN.m ⁻¹) e espalhamento (E, cm ²) (SIEVERDING; HUMBLE; SCHLACHTER, 2006).....	46
Tabela 7 - Propriedades físicas de adjuvantes (solução de 0,1% - v/v) e surfactantes organossiliconados: tensão superficial dinâmica (TSd, mN.m ⁻¹), tensão superficial estática (TSe, mN.m ⁻¹) e espalhamento (cm ²) (SIEVERDING; HUMBLE; SCHLACHTER, 2006)	46
Tabela 8 - Tensão superficial do óleo puro (A) ou em mistura com Break Thru [®] OE 440 (B), 441 (C) e 444 (D) (EVONIK, 2014a)	48
Tabela 9 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica <i>Google</i> utilizando diferentes palavras-chave em português.....	75
Tabela 10 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica <i>Web of Science</i> utilizando diferentes palavras-chave em português	76
Tabela 11 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica <i>Google</i> utilizando diferentes palavras-chave em inglês.....	76

Tabela 12 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica <i>Web of Science</i> utilizando diferentes palavras-chave em inglês	77
Tabela 13 - Procedimentos utilizados e principais fontes de informação.....	77
Tabela 14 - Percentual de controle de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha ⁻¹ , com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 7 e 21 dias após a aplicação dos tratamentos (DAP). Piracicaba, SP. 2013	92
Tabela 15 - Equações de regressão ajustadas para as variáveis avaliadas em plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha ⁻¹ , com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Piracicaba, SP. 2013	94
Tabela 16 - Valor Spad de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha ⁻¹ , com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos sete dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013.....	95
Tabela 17 - Peroxidação Lipídica (PL – nmol TBARS g ⁻¹ MF) de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha ⁻¹ , com a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos sete dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013	97
Tabela 18 - Massa seca de plantas de <i>Brachiaria decumbens</i> submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL ha ⁻¹ , com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 30 dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Identificação de oportunidades referentes ao uso de organossiliconado na agricultura

A palavra adjuvante vem do latim *adjuvare*, que significa que ajuda.

As definições sobre adjuvantes são expressas de maneira similar por algumas entidades. A Sociedade Americana de Testes e Materiais (Designação E 1519-1595) define como sendo um material adicionado a um tanque de mistura para auxiliar ou modificar a ação de um agroquímico, ou as propriedades físicas da mistura e são divididos em dois grandes grupos: (i) adjuvantes ativadores, os quais melhoram a eficácia agrônômica e (ii) adjuvantes de utilidade, os quais modificam as propriedades físicas da mistura da calda a ser pulverizada (INTERNATIONAL AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2005; HAZEN, 2000).

Para a *Iowa State Weed Science*, um adjuvante é algo que é adicionado a uma solução de pulverização para aumentar a eficácia do ingrediente ativo, podendo ser embalado e formulado com o herbicida ou ambos serem adicionados à solução de pulverização como uma mistura de tanque (IOSTATE, 1998).

O adjuvante pode ser classificado de acordo com sua: (i) funcionalidade (ativador ou útil), (ii) caracterização química e (iii) fonte (vegetal ou óleo mineral - óleo de petróleo) (TU; RANDALL, 2003; PENNER, 2000b; McMULLAN, 2000).

Adjuvante ativador tem como principal objetivo melhorar diretamente a atividade do produto fitossanitário, principalmente aumentando a taxa de absorção, resultando em maior eficiência. Adjuvante útil é adicionado ao tanque de mistura da pulverização, atuando como facilitadores do processo de pulverização por meio da redução dos efeitos negativos da pulverização e não influenciam diretamente na eficiência do produto fitossanitário (PENNER, 2000a).

1.2 Demandas regulatórias e de pesquisa referentes ao uso de organossiliconado na agricultura

No Brasil, existe uma dificuldade em qualificar e quantificar os adjuvantes, sendo discriminados como um grupo de “outros” dentro dos sistemas disponíveis.

Trata-se de um mercado importante e em crescimento, o qual foi estimado, em 350 - 400 milhões de dólares no Brasil nos anos de 2012 e estimado em 2,963 bilhões de dólares em 2018 no mundo.

O Brasil, juntamente com a América Latina, possui um grande potencial a ser explorado, e um interesse crescente com relação ao mercado de adjuvantes principalmente para melhorar: (i) a eficiência e desempenho dos agroquímicos, (ii) a cobertura e absorção dos agroquímicos, (iii) os cuidados com o meio ambiente e à saúde humana e (iv) a eficiência operacional com menor gasto de água.

No Brasil existe pouco conhecimento sobre os tipos e formas de utilização do grupo de adjuvantes agrícolas: (i) não iônicos espalhantes pertencentes à classe química dos organossiliconados modificados, únicos que podem produzir o fenômeno conhecido como super espalhamento, e rápida cobertura de superfícies hidrofóbicas, como folhas, as concentrações de 0,1% ou menos em consequência da redução dramática da tensão superficial, abaixo de 25 mN.m^{-1} , possuindo ação umectante, fazendo com que a pulverização atinja locais de difícil acesso, permitindo uma melhor absorção através da camada cerosa das folhas (penetração cuticular) e penetrando nos poros estomáticos (fluidez estomática), (ii) organossiliconados modificados que oferecem a mesma redução dramática da tensão superficial conhecida nos super espalhantes, mas não causam o espalhamento da mistura de pulverização, com benefícios em maximizar a absorção e deposição através da cutícula e (iii) os polimetil siloxanos, onde o conceito de energia de superfície e de molhabilidade torna-se relevante para ambos os sistemas aquosos e oleosos, os quais podem diminuir as tensões superficiais de uma variedade de óleos vegetais e minerais, embora a redução da tensão superficial não seja tão dramática como visto com a água, mas podendo ser suficiente para proporcionar um aumento significativo na área de cobertura pelas gotas de óleo, quando aplicado à superfície das plantas.

Os adjuvantes no Brasil são registrados como agroquímicos, mas esta situação tem provocado muitas discussões reunindo o governo e a comunidade no sentido de buscar um padrão como o estabelecido pelo *Council of Producers & Distributors of Agrotechnology* (CPDA, 2014) e o EPA (*United States Environmental Protection Agency*) nos Estados Unidos da América. Nesse sentido, o adjuvante organossiliconado precisa estar classificado de maneira correta, com a diferenciação em relação a ser um super espalhante, principalmente. Para tal, torna-se imprescindível consolidar as informações referentes às suas características e propriedades físico-químicas, bem como os benefícios do seu uso na agricultura.

1.3 Uso de surfactante organossiliconado no controle de *Brachiaria decumbens* utilizando glifosato em condições controladas (experimento em casa de vegetação)

A utilização de surfactantes em calda de herbicida com a finalidade de melhorar o controle de plantas daninhas é uma prática comum no meio agrícola. A melhoria no controle pode ser devido a diferentes características e propriedades dos surfactantes como o aumento da superfície foliar coberta pelo herbicida, redução na atividade das ceras cuticulares, alteração da solubilidade dos herbicidas, atraso na cristalização das formulações dos herbicidas depositados na superfície foliar e aumento da penetração dos herbicidas via estômatos (GASKIN; ZABKIEWICZ, 1992; STOCK; HOLLOWAY, 1993; SUN; FOY; WITT, 1996; SUN; POLICELLO; PACCIONE, 2003).

Alguns autores afirmam que outro benefício proporcionado pelos surfactantes à calda herbicida é que esta prática pode proporcionar a redução nas doses de herbicidas, além da melhoria no controle das plantas daninhas em dias de chuva (SINGH; MACK, 1993).

1.4 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivos: (i) identificar oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura, (ii) definir as demandas regulatórias e de pesquisa correspondentes e (iii) avaliar o efeito da adição de surfactante organossiliconado associado ao uso de glifosato no controle de *Brachiaria decumbens*, com a ocorrência de chuva simulada em condições controladas (experimento em casa de vegetação).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Utilização de organossiliconados na agricultura

2.1.1 Histórico

Jansen (1973) classificou o potencial dos adjuvantes organossiliconados como adjuvantes para herbicidas, como eficaz e em geral não fitotóxico, com concentração reduzida, sendo dez vezes menores, quando comparados aos surfactantes orgânicos convencionais. O Instituto de Pesquisa Florestal da Nova Zelândia – PPCNZ (2014a, 2014b) contribuiu com grande parte dos estudos.

Os adjuvantes organossiliconados geraram diversos artigos desde 1973, com trabalhos direcionados para os seguintes temas: (i) estabilidade em meio aquoso, (ii) molhamento e espalhamento, (iii) limitada retenção em aplicação por pulverização, (iv) baixa dose de uso, (v) redução da tensão superficial evoluindo para infiltração estomatal, (vi) benefícios em evitar perda por lavagem de chuva, (vii) secagem rápida dos depósitos de pulverização e benefícios como umectantes de pulverização, (viii) usos em poáceas (gramíneas), (ix) fitotoxicidade reduzida e (x) combinações com ingredientes ativos insolúveis em água (STEVENS, 1993a, 1993b).

O adjuvante organossiliconado tem o potencial de reduzir a fitotoxicidade. Stevens (1993a, 1993b) relatou este fato no ano de 1970, onde o espalhamento evitou que gotas localizadas de soluções de pulverização levassem a isto, por gotas secas sobre superfície da folha. Já antecipando o benefício sobre como evitar perda por lavagem de chuva bem como conceito de fluidez estomatal. A necessidade de concentrações maiores do adjuvante para obter a fluidez estomatal estava estabelecida. Explicação foi de adsorção do tensoativo na superfície da folha.

Sieverding et al. (2006) reforçaram a ideia sobre surfactantes usados para melhorar o desempenho dos herbicidas orgânicos inicialmente desenvolvidos na década de 1940. Espalhamento e cobertura uniforme da solução de pulverização sobre as folhas de plantas daninhas sempre foi motivo para a inclusão de surfactantes.

A Agrow (2003) abordou as vantagens dos organossiliconados como: baixas doses de utilização, aumento de cobertura com baixo volume, aumento de quantidade de produto absorvida pela planta.

Com base em Gaskin (2006) e Underwood (2007), os organossiliconados tiveram seus usos difundidos como adjuvantes para herbicidas na silvicultura e agricultura, onde os

surfactantes à base de organossilicones super espalhantes resultavam em uma cobertura de doze até trinta e seis vezes maior do que surfactantes convencionais: (i) dependendo da superfície, (ii) desenvolvendo altos níveis da redução da tensão superficial estática e dinâmica, (iii) resultando em melhor cobertura e eficiência do agroquímico com volumes de soluções de pulverizações reduzidas e (iv) usados também como formulados combinados com outros tipos de surfactantes ou com adjuvantes à base de óleo.

Segundo Jansen (1973), sua capacidade em promover cobertura excepcional de pulverização das plantas daninhas foi citada como a razão da sua eficácia.

De acordo com Zhu (1992), em uma concentração de 0,1%, em soluções aquosas, forma-se uma película fina em superfícies hidrofóbicas (folhas de polipropileno ou superfícies de cera de folhas da planta) dentro de segundos.

Murphy e Policello (1992) e Policello (1996) também consideram o super espalhamento como um atributo essencial desses surfactantes.

Field e Bishop (1988) se referem ao mecanismo para a eficácia, através da indução da fluidez estomatal da calda a ser pulverizada, onde a tensão superficial da solução de pulverização teria de ser menor do que a tensão de superfície crítica para a fluidez estomatal.

Foram observadas reduções significativas do tempo necessário para atingir a metade do máximo de absorção foliar por *Vicia faba* L. de formulações contendo herbicida triclopir com e sem o surfactante organossiliconado durante 24 h, com estômatos fechados após tratamento com ácido abscísico, resultando em um caminho alternativo via poros estomatais para entrada do herbicida na planta (BUICK; ROBSON; FIELD, 1992).

As propriedades químicas e físicas, como a tensão superficial reduzida com a propriedade de super espalhamento ou super molhamento, foram relatadas por Penner, Burow e Roggenbuck (1999) no livro de Hill (1999).

Em estudos realizados por Buick, Buchan e Field (1992) sobre a tensão superficial (mN.m^{-1}) crítica em *Vicia faba* L., para a infiltração estomática, foi determinada a faixa de 19,5 a 22,9 mN.m^{-1} como sendo suficientemente baixa para permitir a fluidez estomatal.

Segundo Petroff e Snow (2012), revisões mais específicas entre os anos de 2001 e 2011 foram realizadas por muitos autores, com: (i) uma visão geral das estruturas moleculares, química sintética, atividade interfacial e o desempenho de agregação dos surfactantes organossiliconados na solução, (ii) a cobertura de mais de uma década de desenvolvimentos e (iii) a maneira como as propriedades estão conectadas na aplicação desses compostos.

Zabkiewicz (2013), em seu resumo sobre surfactante organossiliconado com uso elevado nas últimas duas décadas em aplicações agroquímicas diversas e em formulações, mostra melhor entendimento de suas propriedades e habilidades de incorporação em formulações como: (i) pouco ou nenhum efeito fitotóxico com rápida degradação se apresentaria como um benefício ao meio ambiente, (ii) formulações foram desenvolvidas com maior estabilidade às variações de pH em tanque de mistura ou dentro de formulações e (iii) as propriedades de super espalhamento e fluidez estomatal, aumento de absorção cuticular, dependeriam das interações do surfactante, ingrediente ativo, característica da superfície da folha e condições de meio ambiente.

Artigos sobre desempenho de molhamento, super espalhamento e ângulo de contato dos surfactantes organossiliconados foram relevantes, sendo os fenômenos de superfície e interface importantes para uso em agricultura (STAROV; WHITE, 2011).

As aplicações de herbicidas prevaleceram inicialmente em meados dos anos 90 (ZABKIEWICZ, 2013) (Figura 1). Posteriormente, ocorreu o aumento substancial de aplicações de fungicidas e inseticidas (STAROV; WHITE, 2011).

Figura 1 - Publicações (Pb, %) e produtos (Pd) por ano (ZABKIEWICZ, 2013). Herbicidas ----- Fungicidas -.-.- Inseticidas..... mecanismos —

Artigos sobre molhamento de super espalhantes e sobre mecanismos (ângulo de contato) apresentam números acima de 290.000, ficando evidente o crescente interesse nos

fenômenos interfaciais, tendo relevância direta para os adjuvantes organossiliconados e sua utilização combinada com agroquímicos (ZABKIEWICZ, 2013).

De acordo com Zabkiewicz (2013), existem muitos produtos adjuvantes registrados nos Estados Unidos da América e outros países de acordo com sua composição ou função, onde na categoria "outros", inclui-se: (i) os nutrientes, (ii) corantes, (iii) agentes espumantes, (iv) corretores de pH, (v) condicionadores de água e (vi) reguladores vegetais, principalmente. Os produtos contendo adjuvantes organossiliconados como parte de formulação foram excluídos e menos do que 12% compostos por organossilicones, aumentando para 33% do total de formulações de surfactantes (Tabela 1).

Tabela 1 - Registro de adjuvantes agroquímicos (total e por categorias) de formulações contendo surfactante organossiliconado (OS), surfactantes convencionais (ORG), formulações a base óleo (OIL), antideriva (AD), *sticker* (colante) (ST), antiespumante (AF) e outros (ZABKIEWICZ, 2013)

País	Total	OS	ORG	OIL	AD	ST	AF	Outros
Austrália ¹	175	21	17	71	0	6	0	60
Nova Zelândia ²	175	30	45	20	11	19	12	38
Reino Unido ³	343	59	117	102	10	31	0	24
Estados Unidos ⁴	682	54	152	127	100	29	31	189
Total	1375	164	331	320	121	85	43	311
% do total	100	11,93	24,07	3,27	8,80	6,18	3,13	22,62
% de surfactantes		33,13	66,87					

¹ Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. Austrália

² Novachem Agrichemical Manual. Nova Zelândia

³ *Pesticides Register Data Base* (<https://secure.pesticide.gov.uk/adjuvants/>)

⁴ www.herbicide-adjuvants.com. Estados Unidos da América

64% das pesquisas com surfactantes organossiliconados foram direcionados para herbicidas (Figura 2), no controle de *Ulex europeas* (Gorse), 16% referindo-se aos efeitos de desempenhos sem combinar classes de agroquímicos e os 20% restantes com inseticidas, fungicidas, reguladores vegetais e nutrientes (para aplicação foliar) (STEVENS, 1993a, 1993b).

Figura 2 - Classe de publicações com agroquímicos com as quais surfactantes siliconados foram associados nos anos 90 (STEVENS, 1993a, 1993b)

2.1.2 Interesse no uso de adjuvantes

O interesse no uso de adjuvantes na agricultura aumentou através dos sistemas de aplicação por pulverização. Alguns aspectos importantes levaram ao maior interesse em usar adjuvantes como: (i) melhora na eficiência e desempenho dos agroquímicos, (ii) melhor cobertura e absorção de agroquímicos, (iii) aspectos técnicos ou econômicos, (iv) menor prejuízo ao meio ambiente e saúde humana, (v) eficiência operacional com menor vazão de água, e (vi) melhor ganho operacional de uso de maquinários (FARM CHEMICALS, 2013).

Existe tendência das empresas em criar formulações sem adjuvantes, (principalmente surfactantes) simplificando o processo, em função: (i) da especificidade para cada cultivo, (ii) suas respectivas doenças e pragas e (iii) por falta de espaço nas formulações. O surfactante organossiliconado se destaca como surfactante não iônico alternativo pelas suas características denominadas benéficas ao tradicional grupo de nonilfenol etoxilado (FARM CHEMICALS, 2013).

Como uma tendência futura, nas áreas de formulações, segundo a Agrow (2006, 2014) e Hill (2006a), o interesse sobre adjuvantes organossiliconados são: (i) redução da toxicidade, (ii) redução do impacto ambiental e (iii) redução da dose do ingrediente ativo.

No Brasil, apresenta-se tendência com o adjuvante organossiliconado, sendo um substituto do grupo de nonilfenol etoxilado, proibido em outros países para o uso agrícola, classificados como tóxicos e disruptores de membranas (INSTITUTE FOR HEALTH AND CONSUMER PROTECTION - IHCP, 2013; LANI, 2010; IASPUBEPA, 2009, 2013; EPA, 2009).

Empresas brasileiras, as quais possuíam produtos formulados contendo o componente nonil fenol ou alquil fenol, foram notificadas sobre o cancelamento de seus cadastros no Rio Grande do Sul no informativo AEN-0641 (AENDA, 2014).

Algum movimento nesse sentido foi observado em Rosário, na Argentina onde a justiça proibiu o uso de nonil fenol etoxilado em formulações de agroquímicos em um produto de uma empresa, baseado na proibição da comunidade Europeia sobre o uso de nonil fenol etoxilado (LA CAPITAL, 2014).

Os surfactantes organossiliconados teriam um nicho importante devido à sua capacidade de: (i) molhamento único, (ii) penetração e propriedades espalhantes, (iii) menor irritação e (iv) adjuvantes potencialmente mais verdes, como os óleos metilados e suas formulações (FARM CHEMICALS, 2013).

De acordo com a Baylis (2014), sobre um panorama geral e a situação atual do mercado de adjuvantes, destacam-se aspectos chave da tecnologia do organossiliconado, como suas propriedades: (i) a redução da tensão superficial de gotas de pulverização e absorção quase instantânea através dos estômatos, evitando lavagem por chuva e (ii) sua extensão de uso combinado com fungicidas e inseticidas, onde o excelente espalhamento seria usado para mover os ingredientes ativos em locais inacessíveis.

2.1.3 Produtos comerciais no Brasil

Constam dois adjuvantes organossiliconados: (i) Break Thru[®] da empresa Evonik e Silwet[®] L Ag 77 da empresa Momentive e (ii) como não iônicos, o grupo de nonil fenol etoxilado (AGROFIT, 2013).

2.1.4 Sistema Agrofit

São apresentados a marca comercial, o titular do registro, o número de registro e o grupo químico dos adjuvantes registrados no sistema Agrofit (AGROFIT, 2013), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) nas Tabelas 2 (adjuvantes), 3 (espalhante adesivo) e 4 (espalhante).

Tabela 2 - Adjuvantes: marca comercial, titular do registro, número de registro (NR) e ingrediente ativo (grupo químico - GQ) (AGROFIT, 2013)

Marca comercial	Titular de registro	NR	Ingrediente ativo (GQ)
Adsee ab	Akzo Nobel Ltda	2313	-
Agefix	Agecom Produtos de Petróleo Ltda	19907	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Agrex oil vegetal	Microquímica Indústrias Químicas Ltda	2192	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Agridex	Union Agro Ltda	6905	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Agris	Union Agro Ltda	308	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Aston	Bayer	6307	-
Aureo	Bayer	1507	-
Banole HV	Total Lubrificantes do Brasil Ltda	6209	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Choice	De Aangosse Agroquímica Ltda	6104	-
Crop oil	Ameribrás indústria e comércio Ltda	193	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Dash HC	Basf S.A.	4599	-
Espalhante adesivo fersol	Fersol Indústria e Comércio S.A.	1968689	Noni poli (etilenoxi) etanol (alquil fenóis etoxilado)
Fersoil	Ameribrás Indústria e Comércio Ltda	10798	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Grap'Oil	Agrocete Indústria de Fertilizantes Ltda	4004	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Li 700	De sangosse agroquímica Ltda	3504	Fosfatidilcolina e ácido propiônico (fosfatidilcolina e ácido propiônico)
Miner oil	Ameribrás Indústria e Comércio Ltda	5400	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Mso	Union Agro Ltda	7105	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Nimbus	Syngenta proteção de cultivos Ltda	4997	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Óleo mineral fersol	Fersol indústria e comércio S.A.	2448792	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Óleo vegetal du fol	Bio Soja Indústrias Químicas e Biológicas Ltda	7005	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Óleo vegetal Fertimax	Indústria de Fertilizantes Plante Certo Ltda	4507	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Óleo vegetal Nortox	Nortox S.A.	7697	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Óleo vegetal Samaritá	Samaritá Indústria e Comércio Ltda	1508	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Oppa	Petrobrás distribuidora S.A.	2708005	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Oppa br ec	Petrobrás distribuidora S.A. – Duque de Caxias	1338905	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Soy-gold	Union agro Ltda.	5508	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Spraytex S	Basf S.A.	8201	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Turf óleo	Novozymes bioag produtos para agricultura Ltda	8606	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)

Tabela 3 - Espalhante adesivo: marca comercial, titular do registro, número de registro (NR) e ingrediente ativo (grupo químico - GQ) (AGROFIT, 2013)

Marca comercial	Titular de registro	NR	Ingrediente ativo (GQ)
Adesil	Nufarm Indústria Química e Farmacêutica S.A.	188707	-
Ag-bem	Dow Agrosciences Industrial Ltda	1438591	-
Agral	Syngenta Proteção De Cultivos Ltda	1258589	Noni poli (etilenoxi) etanol (alquil fenóis etoxilado)
Agrex	Microquímica Indústrias Químicas Ltda.	368404	-
Aterbane br	Dow Agrosciences Industrial Ltda	3668204	-
Energic	Syngenta Proteção De Cultivos Ltda.	848590	Noni poli (etilenoxi) etanol (alquil fenóis etoxilado)
Fixade	Syngenta Proteção De Cultivos Ltda.	1168305	-
Gotafix	Milenia Agrociências S.A.	488905	-
Grap'oil	Agrocete Industria de Fertilizantes Ltda	4004	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Haiten	Arysta Lifescience do Brasil Indústria Química e Agropecuária	2158793	-
Silwet l-77 ag	Momentive Performance Materials Indústria De Silicones Ltda	2696	-
Tactic	De Sangosse Agroquímica Ltda	6003	-
Adesil	Nufarm Indústria Química e Farmacêutica S.A.	188707	-
Ag-bem	Dow Agrosciences Industrial Ltda	1438591	-
Agral	Syngenta Proteção De Cultivos Ltda.	1258589	Noni poli (etilenoxi) etanol (alquil fenóis etoxilado)
Agrex	Microquímica Indústrias Químicas Ltda	368404	-
Aterbane br	Dow Agrosciences Industrial Ltda	3668204	-
Energic	Syngenta Proteção De Cultivos Ltda	848590	Noni poli (etilenoxi) etanol (alquil fenóis etoxilado)

Tabela 4 - Espalhante: marca comercial, titular do registro, número de registro (NR) e ingrediente ativo (grupo químico - GQ) (AGROFIT, 2013)

Marca comercial	Titular de registro	NR	Ingrediente Ativo (GQ)
Agr Óleo	Gota Indústria e Comércio Ltda	2392	Óleo Vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Agril Super	Terra Nossa Indústria, Comércio, Importação e Exportação de Fertilizantes Ltda	3007	-
Agro-Oil	Samaritá Indústria e comércio Ltda	5100	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Assist	Basf S.A.	1938789	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Break Thru [®]	Evonik degussa Brasil Ltda	3898	-
Dytrol	Ameribrás Indústria e Comércio Ltda	15888	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
Espalhante Adesivo Du Fol	Bio soja Indústrias Químicas e biológicas Ltda	1508793	Éter Poliglicólico de Nonifenol (Nonifenol) (Éteres)
Hoefix	Bayer S.A. São Paulo, SP	738903	-
Iharaguen-S	Iharabras S.A. Indústria Químicas	1888693	-
Iharol	Iharabras S.A. indústria químicas	2458388	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)
In Tec	Inquima Ltda	12708	Nonil fenol etoxilado (alquil fenol poliglicol éter)
Joint Oil	Dow Agrosiences industrial Ltda	2294	-
Lanzar	Arysta Lifescience do Brasil Indústria Química e Agropecuária	6299	-
Natur'1 Óleo	Stoller do Brasil Ltda	2048304	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Nutrifix	Samaritá indústria e comércio Ltda	289001	-
Quimióleo	Fenix agro-pecus industrial Ltda.	4801	Óleo vegetal (ésteres de ácidos graxos)
Triomax	Union agro Ltda	5497	-
Triona	Basf S.A.	1908792	Óleo mineral (hidrocarbonetos alifáticos)

2.1.5 Grupos de adjuvantes utilizados nos Estados Unidos da América

Underwood (2007) descreve dois grupos principais de adjuvantes recomendados nos rótulos registrados do EPA (Agência de Proteção Ambiental), sendo: (i) grupo de adjuvantes não iônicos e (ii) óleo mineral com emulsificante concentrado, representando cinquenta por cento do mercado total de adjuvantes.

Nos Estados Unidos, o 'Compêndio de adjuvantes para Herbicidas' lista os termos de vários adjuvantes e os dividem por categorias (COMPENDIUM, 2013a, 2013b).

Destacando-se: adjuvante mais fertilizante foliar, agente antiespumante, misturas básicas, agente de controle de pH ou acidificante, agente de compatibilidade, óleo mineral emulsionado, agente de deposição para controle de deriva, agente de retenção mais sulfato de amônio, marcadores de espuma, óleo concentrado com alta quantidade de surfactante, óleo vegetal metilado ou etilado, fonte de nitrogênio, surfactante não iônico, surfactante

organossiliconado, outros, espalhante adesivo, surfactante com fonte de nitrogênio, limpador de tanque ou neutralizador, óleo concentrado vegetal, agente condicionador de água (ASTM, 2013).

O grupo de adjuvantes não iônicos, geralmente, é baseado em um grupo de compostos químicos conhecidos como surfactantes (agentes ativos de superfície) (UNDERWOOD, 2007).

O óleo mineral com emulsificante concentrado normalmente contém de 75 a 80% de óleo de pulverização, à base de hidrocarbonetos derivados de petróleo. O restante (15 a 20%) consiste em tensoativos, os quais são capazes de dispersar óleo em água (UNDERWOOD, 2007).

Os concentrados de óleos vegetais são outros tipos de óleos concentrados, os quais são baseados em óleos de sementes de soja e algodão, principalmente, com tensoativo emulsionante de 5 a 20% (UNDERWOOD, 2007).

Óleo mineral com emulsificante concentrado, como agentes de molhamento, geralmente melhora a penetração no dossel e no tecido foliar mais do que agentes molhantes e humectantes. Além disso, o óleo mineral aumenta a penetração da solução de pulverização (a base de água) na cutícula cerosa da planta, devido à capacidade em reduzir a evaporação das gotas de pulverização (UNDERWOOD, 2007).

De acordo com o ‘Compêndio de Adjuvantes para Herbicidas’, existem 134 produtos contendo surfactante não iônicos. Dentro deste grupo, o adjuvante surfactante organossiliconado aparece em um total de 39 produtos (Tabela 5), com sua forma pura, não diluída (100%) ou em combinação (blendas) com outros ingredientes ativos, nos Estados Unidos da América (COMPENDIUM, 2013ab).

Tabela 5 - Relação de adjuvantes (surfactante organossiliconado) para herbicidas discriminando produto, distribuidor, categoria, principal agente de funcionamento, dose e comentários (COMPENDIUM, 2013ab) (continua)

Produto	Distribuidor	Categoria	Principal agente de funcionamento	Dose (v/v)	Comentário
Action 99	UCPA LLC	Surfactante organossiliconado	Agente de molhamento não iônico organossiliconado	Ver rótulo	-
Break Thru [®]	Plant Health Technologies	Surfactante organossiliconado	Poliéter-polimetilsiloxano-copolímero	Ver rótulo	100% não iônico organossiliconado, molhante, espalhante, surfactante
Cadence	KALO Inc.	Surfactante organossiliconado e Surfactante não iônico	Poliéter-polimetilsiloxano-copolímero e surfactante não iônico	0,047-0,125%	Aprovado para uso com uso com herbicida “regiment”
Chempro s-163	Surfactante organossilicone	Surfactante organossiliconado	Alquillfenol etoxilado, poliéter-modificado polisiloxana e mistura de glicol	0,03-1,00%	-
Chempro s-172	Chemorse Ltd.	Óleo vegetal metilado ou etilado e surfactante organossiliconado	Mistura de óxido de polialquilenos Modificado polidimetilsiloxano, emulsificantes não iônicos e óleo de semente de metilado	0,125-0,750%	-
Drench	Garrco Products	Surfactante organossiliconado	Surfactante siloxano	0,015-0,093%	Estável a pH por mais de 4 horas. Reduz tensão superficial
Action 99	UCPA LLC	Surfactante organossiliconado	Agente de molhamento não iônico organossiliconado	Ver rótulo	-
Dyne-amic	Helena Chemical	Óleo vegetal metilado ou etilado e surfactante organossiliconado e a Surfactante não iônico	Mistura de siloxanos dimetil polietoxilado, etoxilados alquilárlicos e óleos de sementes metilados	0,375-0,75%	Mistura de surfactante organossiliconado e óleo de semente metilado
Elite marvel	Red River Specialties	Surfactante organossiliconado	Silicone e outros agentes tensoativos não iônicos e umectantes	0,125-0,25%	Aumento do tempo de secagem

Tabela 5 - Relação de adjuvantes (surfactante organossiliconado) para herbicidas discriminando produto, distribuidor, categoria, principal agente de funcionamento, dose e comentários (COMPENDIUM, 2013ab) (continuação)

Produto	Distribuidor	Categoria	Principal agente de funcionamento	Dose	Comentário
Excel 2000	Coastal Agrobusiness	Surfactante organossiliconado	Poliéter polimetilsiloxano copolímero	0,062-0,125%	-
Faststrike	J.R. Simplot	Óleo vegetal metilado ou etilado e surfactante organossiliconado	Mistura de polidimetilsiloxano modificado polialquilenóxido emulsificantes não iônicos e óleo vegetal metilado	0,75-2% v/v	Mistura de óleo de pulverização refinado e modificado e organossiliconado não iônico
Break Thru [®]	Evonik	Surfactante organossiliconado	Poliéter-polimetilsiloxano-copolímero	0,025-0,10%	100% não iônico Organossiliconado, molhante, espalhante, surfactante
Freeway	Loveland Products	Surfactante organossiliconado	Silicone poliéter co-polímer e álcool etoxilado	0,050-0,500%	Mistura de Surfactante, organossiliconados
Galactic	Custom Chemicides	Surfactante organossiliconado e Surfactante não iônico	Mistura de polidimetilsiloxano e não iônico	Ver rótulo	Penetrante, baixa tensão superficial baixas doses
Impact	Jay-Mar	Surfactante organossiliconado	Mistura de hepametiltrisiloxano óxido de polialquileno e surfactante não iônico	0,094-0,190%	Funciona melhor com herbicidas solúveis em água
Inergy	Winfield Solutions, LLC	Óleo vegetal metilado ou etilado e Surfactante organossiliconado	Mistura de óleo vegetal modificado, polialquilenóxido modificado dimetil polisiloxano emulsificantes não iônicos	0,250-0,630%	Mistura de MSO e organossiliconado
Kinetic	Helena Chemical	Surfactante organossiliconado	Mistura de polialquilenóxido modificado polidimetilsiloxano e copolímero de bloco polioxipropileno-polioxietileno	0,094-0,190%	Mistura de co-surfactante com agentes redutores de evaporação

Tabela 5 - Relação de adjuvantes (surfactante organossiliconado) para herbicidas discriminando produto, distribuidor, categoria, principal agente de funcionamento, dose e comentários (COMPENDIUM, 2013ab) (continuação)

Produto	Distribuidor	Categoria	Principal agente de funcionamento	Dose	Comentário
Kinetic hv	Helena Chemical	Surfactante organossiliconado	Mistura de polialquilenóxido modificado polidimetilsiloxano e copolímeros em bloco polioxipropileno-polioxietileno	0,094-0,190%	Projetado para soluções de alto volume
Matrix	Coastal Agrobusiness	Surfactante organossiliconado	Polimetilsiloxano copolímero e éteres polietoxi	0,125-0,250%	-
Peerless	Custom Chemicides	Surfactante organossiliconado e surfactante não iônico e óleo vegetal concentrado	Organossiliconado, óleo vegetal metilado, ésteres de ácidos graxos, ésteres polietoxilados, etoxilados de alquilaril fosfato e surfactante não iônico/aniônico	Ver rótulo	98% ativo
Phase	Loveland Products	Óleo vegetal metilado ou etilado e surfactante organossiliconado	Óleo metilado com surfactante organossiliconado	0,125-0,500%	-
Quark	J. R. Simplot	Surfactante não iônico e surfactante organossiliconado	Polialquileno heptametilttrisiloxano e surfactante não iônico	Ver rótulo	Organossiliconado não iônico agente molhante
Rain-fast	Conklin	Surfactante organossiliconado	Polieter-polimetilsiloxano-copolímero, surfactante orgânico e agente antiespumante	0,046-0,093%	Rainfastness, molhante, espalhante, penetrante
Rapid spread	Cannon Packaging	Surfactante organossiliconado	Surfactante Premium com silicone	0,015-0,047%	-
Rivet	Winfield Solutions, LLC	Óleo vegetal metilado ou etilado e surfactante organossiliconado	Óleo metilado de sementes com surfactante organossiliconado	0,375-0,750%	-

Tabela 5 - Relação de adjuvantes (surfactante organossiliconado) para herbicidas discriminando produto, distribuidor, categoria, principal agente de funcionamento, dose e comentários (COMPENDIUM, 2013ab) (continuação)

Produto	Distribuidor	Categoria	Principal agente de funcionamento	Dose	Comentário
Sil energy	Brewer International	Surfactante organossiliconado	Óxido de polialquilleno modificado polidimetilsiloxano e surfactante não iônicos	0,047-0,093%	Super molhante
Sil-fact	Drexel Chemical	Surfactante organossiliconado	Mistura de surfactantes de organossiliconado e de álcool etoxilatos	0,047-0,250%	Molhante, espalhante
Sil-mes 100	Drexel Chemical	Surfactante organossiliconado e óleo vegetal metilado ou etilado	Mistura de organossiliconado, óleo de semente metilado, etoxilado de álcool e NIS	0,375-0,750%	100% ativo, molhante, espalhante
Silicone super wetter	Brandt Consolidated, Inc.	Surfactante organossiliconado	Poliéter-polimetilpolisiloxano-copolímero, poliéter	0,023-0,125%	Doses mais elevadas, com volumes de calda inferiores
Silkin	Winfield Solutions, LLC	Surfactante organossiliconado	Óxido de polialquileno modificado heptametiltrisiloxano e surfactante não iônico	0,031-0,025%	-
Silnet 200	Brewer International	Surfactante organossiliconado	Óxido de Polialquileno modificado polimetilsiloxano e surfactante não iônico	0,062-0,203%	-
Silwet I-77	Helena Chemical	Surfactante organossiliconado	Óxido de Polialquileno modificado heptametiltrisiloxano	0,025-0,250%	-

Tabela 5 - Relação de adjuvantes (surfactante organossiliconado) para herbicidas discriminando produto, distribuidor, categoria, principal agente de funcionamento, dose e comentários (COMPENDIUM, 2013ab) (conclusão)

Produto	Distribuidor	Categoria	Principal agente de funcionamento	Dose	Comentário
Speed	Precision Labs, Inc.	Surfactante organossiliconado	Mistura (propriedade) copolímero poliéter de polidimetil siloxano	0,063-0,125%	Contém antiespumante
Sun energy	Brewer International	Surfactante organossiliconado	Mistura de óleo vegetal metilado e surfactante organossiliconado	0,125-0,500%	Surfactante super óleo
Sun spreader	Red River Specialties	Surfactante organossiliconado	Silicone e outros surfactantes não iônicos e umectantes	0,047-0,093 %	Veja rótulo para doses em campos de golfe
Sur-plus	United Suppliers, Inc.	Surfactante organossiliconado	Silicone-poliéter copolímero e NIS	0,063-0,500%	-
Syl-tac	Wilbur-Ellis	Óleo vegetal metilado ou etilado e surfactante organossiliconado	Organossiliconado e mistura de óleo vegetal de sementes	Ver rótulo	-
Sylgard 309	Wilbur-Ellis	Surfactante organossiliconado	Organossiliconado	0,125-0,375%	100% ativo
Thoroughbred	Winfield Solutions, LLC	Surfactante organossiliconado e surfactante não iônico	Mistura (propriedade) de óxido de Polialquileno modificado polidimetilsiloxano e surfactantes não iônicos	0,047-0,500%	Mistura de silicone não iônico
Widespread max	Loveland Products	Surfactante organossiliconado	Poliéter-polimetilsiloxano-copolímer, poliéter	Ver rótulo	Surfactante silicone

2.1.6 Mercado de adjuvantes no Brasil e no mundo

Estima-se o mercado mundial de adjuvantes agrícolas em 2,173 bilhões de dólares americanos em 2012 e em 2,963 bilhões de dólares americanos em 2018 (AGROLINK, 2013; AGROPROFESSIONAL, 2013; MARKETS, 2013).

No Brasil, o adjuvante é classificado dentro do grupo de “outros”. Em 2012, o mercado de adjuvantes somou 398 milhões de dólares americanos. Dentro do grupo “outros”, há os seguintes produtos: formicidas, maturadores, desfolhantes, ferormônios, reguladores vegetais, raticidas, lesmicidas e formicidas (SINDIVEG, 2013).

Estima-se o mercado de adjuvantes no Brasil, para tanque de mistura, com participação de 2,5 - 3,2% do mercado total de proteção de cultivos (cerca de 11,5 bilhões de dólares americanos). Em 2012 e 2013, os óleos vegetais e minerais responderam por mais de 60% do mercado brasileiro de adjuvantes, onde mais de 20 empresas atuaram como produtoras de espalhantes adesivos (AGROPEC, 2013b).

Os seguintes fatores estão relacionados à dificuldade de quantificação do mercado de adjuvantes no Brasil: (i) falta de grupo ou associação específica, (ii) estudos de mercado, (iii) precisão duvidosa, (iv) natureza complexa e específica do mercado de adjuvantes para misturas de pulverização, (v) dificuldades e problemas buscando definir categorias, (vi) pacotes de agroquímicos com adjuvantes e (vii) muitos adjuvantes são denominados fertilizantes foliares (AGROPEC, 2013b).

Matarazzo e Domingues (2013) mostraram uma visão do mercado de adjuvantes no Brasil, aspectos técnicos e regulatórios em linha com outros autores.

O modelo dos Estados Unidos da América, onde o CPDA (*Council of Producers & Distributors of Agrotechnology*) e o EPA (*US Environmental Protection Agency*) trabalham em conjunto, e possuem um sistema de classificação de adjuvantes muito útil e claro (CPDA, 2001; EPA, 2014).

O evento conhecido como ISAA (*International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals*) reúne *experts* em tecnologia de adjuvantes, o qual mostrou-se com grande valor para discutir aspectos sobre os assuntos relacionados aos adjuvantes, trazendo muitas informações (ISAA, 2013). Realizado no Brasil em 2013, o Simpósio foi capaz de mostrar: (i) a importância, (ii) o tamanho e (iii) a necessidade desse mercado ser regulado, com adoção de modelos que funcionam e permitem acesso ao conhecimento e uma melhor tecnologia ao usuário.

2.1.7 Limitações de uso dos adjuvantes organossiliconados

Leece e Dirou (1979) avaliaram os efeitos das formulações de agroquímicos contendo surfactantes convencionais incorporados, os quais interferiram nas propriedades de espalhabilidade do organossiliconado.

Segundo Knoche (1994), alguns adjuvantes organossiliconados: (i) seriam ineficazes na redução da tensão superficial, quando misturados com a maioria dos surfactantes convencionais em tanque de mistura e (ii) degradariam rapidamente em soluções de pulverização ácidas ou alcalinas, onde a degradação afetaria negativamente o seu desempenho.

Gaskin e Stevens (1993ab) propuseram uma explicação para o antagonismo, sendo a absorção rápida do glifosato em espécies de poáceas (gramíneas) logo após a aplicação com surfactante organossiliconado. Ocorreu absorção de glifosato reduzida de forma significativa uma hora após a aplicação quando comparado com absorção de glifosato sem surfactante organossiliconado. Absorção cuticular foi confirmada, além de seu efeito sobre a fluidez estomatal, não encontraram interações entre o surfactante organossiliconado e outro surfactante etoxilado presente no herbicida glifosato. Foi sugerido que o antagonismo ocorreu dentro da cutícula devido à rápida penetração do organossiliconado de alguma forma, impedindo o caminho para uma maior absorção de glifosato.

Gaskin e Stevens (1993ab) concluíram sobre o antagonismo de absorção de glifosato ter diminuído pelo aumento da polaridade crescente (maior teor de óxido de etileno) do surfactante organossiliconado, reduzido espalhamento quando comparado com surfactante organossiliconado usado na mesma concentração (0,05% - v/v).

Hill (2002, 2006b) relatou sobre as seguintes propriedades do silicone organossiliconado: espalhabilidade e mecanismo de ação, bem como mencionou o antagonismo afetado pela presença de muitos surfactantes convencionais presentes no tanque da pulverização.

O antagonismo das propriedades físicas dos organossiliconados por outros surfactantes em solução estaria bem estabelecido segundo Policello e Murphy (1993), Policello et al. (1996), Han et al. (1999ab) e Liu e Zabkiewicz (2000).

De acordo com Petroff e Snow (2012), a limitação do surfactante organossiliconado (trisiloxano) por sofrer hidrólise em solução aquosa em meio ácido e básico, seria devido à quebra das ligações Si-O na cadeia principal (Figura 3).

Figura 3 - Hidrólise do surfactante trisiloxano em solução aquosa (STADTMUELLER et al., 1996)

Adjuvantes siliconados organossiliconados sofrem hidrólise nas ligações silício-oxigênio em condições ácidas e básicas, onde um surfactante organossiliconado contendo apenas um átomo de silício (ligações ausentes de silício-oxigênio) não sofre hidrólise (MURPHY; POLICELLO; RUCKLE, 1991; HENNING; MULLER; PEGGAU, 2001).

Knoche, Hiroto e Martin (1991) investigaram o surfactante organossiliconado na dose de 0,1% (v/v) e absorção de C^{14} com ácido giberélico em pH 3,0 em *Prunus cerasus L.* Montmorency. Significativa diminuição na absorção de ácido giberélico foi reportada quando a solução foi preparada doze horas antes da aplicação ao ser comparada com uma solução preparada a fresca. A tensão superficial da solução preparada ($22,4 \text{ mN.m}^{-1}$) aumentou rapidamente após um período de latência de setenta e seis minutos e a velocidade de degradação foi dependente do pH, aumentando significativamente com a elevação da temperatura de 15 a 35°C , resultando em uma perda de tensão superficial ao longo do tempo.

Knoche (1994), comparando o trisiloxano com surfactantes tradicionais, avaliou que a instabilidade hidrolítica poderia ser uma vantagem sob o ponto de vista do meio ambiente, excluindo o uso do organossiliconado dentro de formulações.

Klein, Wilkowski e Selby (1996) avaliaram a tensão superficial de soluções aquosas contendo organossiliconados como sendo suficientemente baixas (23 mN.m^{-1} a 0,1% v/v) para permitir a infiltração estomática. Desvantagens foram relatadas, com o aumento da evaporação das gotas, o risco de exposição dos olhos, potencial de formação de espuma, baixa estabilidade em misturas de pulverização em pH ácido e básico em meios alcalinos ou de soluções ácidas e ocorrência de hidrólise.

Para Kennedy, Wilkowski e Grimes (1998), os organossiliconados em soluções diluídas (0,1% - v/v) e em soluções de formulações aquosas concentradas, utilizando ambas soluções tamponantes de pH com um ingrediente ativo comum, mostraram a degradação do trisiloxano em soluções diluídas, com boa estabilidade em soluções concentradas entre pH 5,5 e 8,5, por um ano, sendo entre pH 4,0 e 9,0, a taxa de hidrólise mais rápida do que em pH 7,0.

Venzmer (2011) relatou o antagonismo relativo ao efeito de coadjuvantes, os quais destruiriam o arranjo interno vesicular ou lamelar de surfactantes siliconados em solução, identificado como: (i) os responsáveis pela remoção de sua característica de super espalhante e (ii) instabilidade hidrolítica em muitas formulações de agroquímicos, estáveis em torno de pH 7,0, durante o tempo de misturas de pulverização no tanque, podendo não alcançar estabilidade em prateleiras por dois anos.

Hess (1999) e Gaskin (2006) associaram a limitação de uso devido ao intenso espalhamento de soluções a base de organossiliconados podendo levar à redução da retenção de pulverização em algumas plantas, em caso de volume de aplicação elevado devido ao escoamento.

A infiltração estomática seria um processo físico e o ingrediente ativo ou sua dose de utilização não deveria ter nenhum efeito sobre isso, a não ser que o desempenho físico do super espalhante siliconado na solução de pulverização tivesse se modificado. Baixa tensão superficial e super espalhabilidade são propriedades essenciais para soluções para ocorrência de infiltração estomatal (POLICELLO et al., 1996).

Para Gaskin, Elliott e Munro (2000), na prática, as misturas e blends de surfactante organossiliconado teriam menos probabilidade para um organossiliconado puro causar danos às culturas ao ser combinado com agroquímicos, quando não se desejasse uma penetração nas plantas.

2.2 Caracterização dos organossiliconados utilizados na agricultura

2.2.1 Características químicas

As características químicas dos organossiliconados podem variar desde uma estrutura genérica (organossiliconados e polissiloxanos), com radical OH ou CH₃ e outros (RUIZ et al., 2003). Os usos gerais podem ser: (i) organossiliconados (adjuvantes para mistura de tanque) com algumas limitações de uso e (ii) polissiloxanos (adjuvantes para mistura de tanque, antiespumantes, espalhantes para óleo e ingredientes de formulação).

2.2.2 Estruturas genéricas

Os adjuvantes organossiliconados abrangem uma variedade de classes estruturais, mas todos os produtos agrícolas que haviam sido comercializados em 1992, seguem a estrutura química generalizada de surfactantes organossiliconados utilizados como adjuvantes para produtos agroquímicos (SCHMIDT, 1990).

Agrow (2006) e Petroff e Snow (2012) reportaram a estrutura do trisiloxano, descrita para o surfactante não iônico organossiloxano organossiliconados modificado, um trisiloxano etoxilado e propoxilado, como na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura do surfactante organossiliconado Break Thru[®] S 240. Um trisiloxano heptametil como grupo de cabeça ligada por um poliéter, que consistem em unidades de óxido de etileno (EO, sufixo x) e óxido de propileno (PO, sufixo Y) e um grupo terminal R (= hidrogênio) (SIEVERDING et al., 2006)

Outra estrutura (Figura 5) do trisiloxano reduzida para um único grupo trimetilsilil, obtendo-se uma classe de compostos chamados de silanos surfactantes, foi descrita. De acordo com experiências de espalhamento, surfactantes trimetil silanos seriam uma alternativa hidroliticamente estável aos surfactantes organossiliconados (organossiliconados), onde suas atividades de superfície seriam comparáveis (STADTMUELLER et al., 1996). Outra forma de estrutura do polidimetilsiloxanos pode ser obtida em Grüning (1989) (Figura 6).

Figura 5 - Estrutura do trisiloxano resistente à hidrólise de pH (STADTMUELLER et al., 1996)

Figura 6 - Estrutura do polidimetilsiloxanos (GRÜNING, 1989)

Zabkiewicz (2013) descreveu a variedade de produtos, suas marcas e composições químicas relacionadas aos surfactantes organossiliconados usados como adjuvantes para agroquímicos de alguns fabricantes como: organossiliconado (trisiloxano puro), blendas, alquil modificados, polissiloxanos e suas funções principais descritas a seguir: (i) super espalhantes, (ii) espalhantes e penetrantes, (iii) não espalhantes, (iv) adesivos e espalhantes e (v) blendas com óleo mineral e vegetal.

Para Agrow (2006), os agentes tensoativos convencionais apresentam conformação linear e estes organossiliconados, possuem uma conformação na forma de T, com uma "espinha dorsal" de siloxano metilado, onde um ou mais grupos estão suspensos por "caudas" de poliéteres.

Estes surfactantes incluem alquil polimetilsiloxanos condensados com cadeias pendentes de óxido de etileno ou propileno que têm propriedades de molhamento excepcionais (redução extrema da tensão interfacial) e são utilizados como adjuvantes de pulverização. Os organossiliconados monofuncionais foram de longe os mais estudados na forma prática (STEVENS, 1992).

No entanto, outras variações de estruturas existem e novas moléculas foram sintetizadas, onde o primeiro artigo mostrando as variações estruturais dos adjuvantes organossiliconados, com aumento na absorção de ingredientes ativos foi mostrado por Gaskin e Stevens (1993a, 1993b).

As soluções aquosas dos tensoativos organossiliconados frequentemente têm menores tensões superficiais de equilíbrio (abaixo de 20 mN.m^{-1}), quando comparadas: (i) aos surfactantes convencionais e (ii) superfícies de folhas de muitas espécies de plantas, uma vez que a pulverização das gotas contendo surfactantes organossiliconados espalham completamente (KNOCHE, 1994).

Para Petroff e Snow (2012), a parte hidrofóbica da molécula é o grupo de trisiloxano, o qual reduz a tensão superficial em solução aquosa para aproximadamente 22 mN.m^{-1} , uma excelente propriedade molhante. Este fenômeno chamado de super espalhante, onde uma pequena gota (50 mL) de uma solução aquosa diluída (0,1% - v/v) do surfactante trisiloxano promoveu um espalhamento superior sobre uma superfície hidrofóbica, em poucos segundos e aumentou a área molhada na dose de 0,1% (v/v) de uma solução comparada com um surfactante orgânico convencional, tal como um nonilfenol etoxilado (Tabela 6).

Tabela 6 - Propriedades químicas de Break Thru® S 240 em soluções líquidas comparadas com água pura e nonil fenol etoxilado em concentrações normais de utilização: concentração (C, %), ângulo de contato da gota (A, °), tensão superficial (TS, mN.m⁻¹) e espalhamento (E, cm²) (SIEVERDING; HUMBLE; SCHLACHTER, 2006)

Produto	C	A	TS	E
Água	100	110	72	0,2
Nonil fenol etoxilado	0,25	58	36	1
Break Thru® S240	0,1	0	22	54

* Espalhamento de 50 mL de gota em folha de polipropileno. Break Thru® é uma marca registrada da Gold Schmidt gmbh

Sieverding, Humble e Schlachter (2006) compararam as propriedades físicas dos adjuvantes organossiliconados existentes (Tabela 7), onde aparecem os super espalhantes mais comuns de mercado, com redução da tensão superficial da água (dinâmica e estática), em comparação: (i) com a água pura e (ii) com um trisiloxano se diferenciando dos outros com redução da tensão superficial, porém praticamente sem espalhamento, no caso o produto chamado Break Thru® (S233).

Tabela 7 - Propriedades físicas de adjuvantes (solução de 0,1% - v/v) e surfactantes organossiliconados: tensão superficial dinâmica (TSd, mN.m⁻¹), tensão superficial estática (TSe, mN.m⁻¹) e espalhamento (cm²) (SIEVERDING; HUMBLE; SCHLACHTER, 2006)

Produto	TSd	TSe	E ¹
Água 100%	72,7	72,3	0,2
Break Thru® (S233) ²	24,9	24,2	1,6
Silwet® L 77	24,4	23,8	61,0
Silwet® Gold	26,9	23,6	54,3
Sylguard® 309	25,3	23,5	58,5
Break Thru® (S278)	24,2	22,0	54,1
Break Thru® (S240)	23,6	23,9	53,3

¹ Espalhamento significa área de gota de 50 µL em filme de polipropileno

² Break Thru® é uma marca registrada da Gold Schmidt gmbh

A descoberta do valor em incorporar surfactantes organossiliconados com certos herbicidas em pulverizações teve seu desempenho atribuído à sua capacidade para produzir super espalhamento (HUMBLE; KENNEDY; SIMPELKAMP, 2004), onde segundo entendimento, o espalhamento seria o mecanismo de ação dos surfactantes siliconados com base na tensão superficial dinâmica.

De acordo com Schlachter e Krane (2003) e Humble, Kennedy e Simpelkamp (2004), o espalhamento poderia não ser a única fonte para o desempenho do adjuvante organossiliconado.

Para alguns grupos de agroquímicos, como os herbicidas à base de sulfonilureia, imidazalinona e auxina combinados com organossiliconado Break Thru[®] (S233), o fato de não espalhar não afetou o resultado de eficácia quando comparado ao organossiliconado super espalhante, sendo a penetração mais importante (HUMBLE; KENNEDY; SIMPELKAMP, 2004).

Venzmer (2011) descreveu trabalhos físicos com relação aos mecanismos dos super espalhantes organossiliconados e não espalhantes, abrangendo 20 anos sobre pesquisa de mecanismos de espalhamentos destas classes de produto. Muitos pesquisadores contribuíram para a compreensão deste fenômeno, porém existem questões em aberto sobre o modo de ação dos surfactantes, no processo de super espalhabilidade (Figura 7).

Figura 7 - Fotos tiradas 1 minuto depois de colocar uma gota de 50 mL em filme de polipropileno (cm): (A) de água; (B) trisiloxano não super espalhante surfactante (M (D'E10P2OH) M): 15 mm de diâmetro; (C) trisiloxano espalhante surfactante (M (D'E6P3OH) M): 70 mm de diâmetro (VENZMER, 2011)

Além da redução da tensão superficial e espalhamento da água, os óleos podem sofrer efeito similar ao se combinarem com os polimetil siloxanos, embora a redução não seja tão dramática (Tabela 8) quando comparado com a água, mas podendo ser suficiente para proporcionar um aumento significativo na área de cobertura pelas gotas de óleo, quando aplicado à superfície das plantas (EVONIK, 2014a).

Tabela 8 - Tensão superficial do óleo puro (A) ou em mistura com Break Thru[®] OE 440 (B), 441 (C) e 444 (D) (EVONIK, 2014a)

Tipo de óleo	A	B	C	D
Óleo mineral	29,1	-	-	24,1
Óleo de soja metilado	29,4	-	26,2	23,8
Óleo de soja	33,1	28,8	22,1	-
Óleo de milho	33,2	26,2	23,0	-

2.2.3 Modo de ação dos organossiliconados

O espalhamento, devido à (i) forte redução da tensão superficial (Figura 8) das soluções de pulverização, (ii) excelente molhabilidade das superfícies das plantas (Figura 9) e (iii) absorção de produtos agroquímicos sistêmicos, melhorada por absorção mais rápida, acarreta a melhoria da eficácia e proteção contra a lavagem pela chuva (SIEVERDING et al., 2006).

Figura 8 - Super espalhamento promovido pelo trisiloxano Break Thru[®] (S240) (EVONIK, 2013, 2014b)

Figura 9 - Adesão de gota de água sobre folha de cultivo de banana sem (a) e com organossiliconado na dose de 0,1% (b) (SIEVERDING et al., 2006)

Haveria uma melhoria da retenção da pulverização sobre a superfície da planta alvo, a uma concentração de 0,1% (v/v), ou menor, em soluções aquosas, com uma película fina em superfícies hidrofóbicas formada dentro de segundos (ZHU, 1992).

2.2.4 Classes de adjuvantes no Brasil

No Brasil, os adjuvantes se classificam em apenas três classes: (i) adjuvantes (Tabela 2), (ii) espalhante adesivo (Tabela 3) e (iii) espalhante (Tabela 4), onde apenas existe a possibilidade de consulta de ingrediente ativo (AGROFIT, 2013).

2.3 Aspectos relacionados à pesquisa

2.3.1 Tensão superficial

A tensão superficial é uma propriedade fundamental pelo qual as interfaces de gás-líquido são caracterizadas e a superfície funciona como uma membrana sob tensão, podendo a tensão superficial ser estática ou dinâmica (GHOSH, 2014).

As moléculas no volume do líquido são submetidas às forças de atração a partir de todas as direções pelas moléculas vizinhas, de forma uniforme, diferentemente para as moléculas na superfície do líquido, onde a atração da maior parte do líquido é maior do que a atração para a fase de vapor, uma vez que as moléculas na fase de vapor estão mais dispersas (GHOSH, 2014).

Isto indica que as moléculas na superfície são puxadas para dentro, ocasionando contração das áreas mínimas da superfície dos líquidos que deve ser compatível com a massa total do líquido (Figura 10).

Figura 10 - Origem da Tensão Superficial, líquido em contato com vapor (GHOSH, 2014)

A energia de superfície é a quantidade de trabalho realizado por unidade de área estendida e sua unidade expressa em J.m^{-2} equivalente a N.m^{-1} e pela energia de superfície mede-se a tensão superficial, caracterizada por força dividida pela distância, sendo a unidade de energia de superfície e a tensão superficial idênticas (GHOSH, 2014).

2.3.1.1 Métodos para determinação da tensão superficial

Alguns métodos para a determinação da tensão superficial estática (medição de valores em equilíbrio) foram descritos: (i) anel de platina, (ii) placa de Wilhelmy, (iii) capilaridade e (iv) gota pendente (ZUIDEMA; WATERS, 1941; DATAPHYSICS, 2014).

2.3.1.2 Método do anel de platina

O método do anel de platina, baseia-se em um anel de platina preso a uma balança, o qual é horizontalmente submerso no líquido e a força necessária para retirá-lo pela interface é medida (NOÛY; LECOMTE, 1925; HARKINS; JORDAN, 1930; PADDAY; PITT; PASHLEY, 1974).

Historicamente, o método do anel de platina tem sido utilizado para a medição da tensão superficial pela norma D 1331 (ASTM, 2001).

2.3.1.1 Método da placa de Wilhelmy

Uma placa vertical (presa a uma balança) é parcialmente imersa no líquido e a força agindo sobre a placa (quando não está mais submersa) é medida. A placa deve ser completamente molhável pelo líquido (ângulo de contato: 0°). Única limitação dependendo do substrato. Vantagem sobre o método do anel: menos sensível a vibrações ou pequenas deformações no substrato (WILHELMY et al., 1863).

2.3.1.2 Método da capilaridade

Um tubo capilar é parcialmente imerso no líquido. A superfície do capilar deve ser completamente “molhável” pelo líquido, a altura do líquido no tubo capilar é medida. Trata-se de um método simples para estimar a tensão superficial, mas raramente usado (condição de molhabilidade completa é difícil de conseguir) (RICHARDS; COOMBS, 1915).

2.3.1.3 Método da gota pendente

Pelo princípio de quanto menor é a tensão superficial, menor é a gota formada na ponta de um tubo capilar. O formato da gota pendurada no capilar é usado para calcular a

tensão superficial (força de deformação = gravidade). Originalmente apenas os diâmetros menores e maiores eram utilizados. Atualmente realiza-se uma gravação de vídeo com processamento de imagem e cálculo imediato do contorno da gota (Análise assimétrica do formato da gota) (ROE, 1969; SURFACE-TENSION, 2014).

2.3.1.4 Método do tensiômetro de pressão máxima

Nas formulações de agroquímicos, caso as soluções de pulverizações aquosas possuam uma baixa tensão superficial dinâmica, dispersam-se e espalham-se em gotas mais pequenas, de maneira mais fácil sobre as folhas, assim os surfactantes são utilizados como auxiliares para pulverizações de agroquímicos (GHOSH, 2014).

2.3.2 Espalhamento

Por definição da *American Society for Testing e Materials*, espalhante é um material que aumenta a área que uma gota de um dado volume de mistura de pulverização irá percorrer por um alvo (ASTM, 2013).

Atualmente o *Compendium herbicides-adjuvants* nos Estados Unidos, permite que o conceito de um agente de espalhamento e um agente umectante possam a ser usados de forma alternada (COMPENDIUM, 2013ab).

A norma ASTM D2578 pode ser usada para medir espalhamento e distinguir espalhamento e molhamento, onde medindo-se o ângulo de contato (uma forma indireta de medir o espalhamento), basicamente mede-se o quanto uma gota de água se “achata” quando colocada em uma superfície. Quanto menor o ângulo de contato, maior o espalhamento, sendo a medição de tensão superficial estática, um método mais repetível pela norma ASTM E1519 (ASTM, 2013).

2.3.3 Fluidez estomatal

Conforme reportado a redução da tensão superficial extrema e super espalhamento, levam à possibilidade de ocorrência do fenômeno fluidez estomatal (Figuras 11 e 12) (EVONIK, 2014b) continuando a ser um fenômeno muito discutido como um dos principais mecanismos de ação do grupo dos organossiliconados triloxanos e polimetil siloxanos e os diferenciando em relação aos adjuvantes comuns: fluidez estomatal e penetração de gotas de pulverização na superfície foliar (MONTÓRIO, 2001).

Figura 11 - Representação esquemática da fluidez estomatal devido a aplicação de Break Thru® (S240) em superfície adaxial (a) e abaxial (b) da folha. (A) Estômato (sem surfactante), (B) camada cerosa (surfactante convencional) e (C) cutícula (Break Thru® S240) (EVONIK, 2014b)

Figura 12 - Gotas na superfície da folha, tensão superficial e ângulos de contato (EVONIK, 2014b)

Vídeos demonstram a capacidade dos super espalhantes organossiliconados em molhar superfícies de plantas e superfícies hidrofóbicas (EVONIK, 2014c).

Utiliza-se microscopia confocal de escaneamento a laser Gaskin et al. (2004a, 2004b, 2013) como uma técnica não destrutiva, usando-se um feixe de laser para visualizar a penetração e o transporte de produtos químicos fluorescentes em plantas vivas (LIU, 2004).

Baseado na capacidade de penetração dos adjuvantes, onde no lugar de um agroquímico, utiliza-se um ou mais corantes imitando certos agroquímicos, sendo estes luminescentes sob luz ultra violeta, podendo ser um corante vermelho ou verde. De acordo com Liu, Gaskin e Zabkiewicz (2004), a maioria dos agroquímicos não é fluorescente e não pode ser facilmente visualizado por essa técnica, onde os corantes fluorescentes com propriedades físico-químicas semelhantes aos agroquímicos são usados para simular a sua absorção e translocação nas plantas intactas.

Corantes de baixo peso molecular e de diferentes lipofilicidades, cujos parâmetros físicos foram considerados, dentro da gama de aplicação, típicos em folhagem de herbicidas, são muito usados para representar uma gama de agroquímicos (TICE, 2001).

Em seus estudos Gaskin (1995a): (i) coloca a solução do corante e adjuvante sobre as folhas de certas plantas, (ii) após um certo período de tempo, lava o restante da solução para fora das folhas, (iii) cortam-se as folhas em duas dimensões transversais antes de observá-las sob o microscópio e (iv) as folhas são analisadas com um microscópio sob luz ultravioleta onde o corante brilha.

Usando a técnica de microscopia eletrônica confocal a laser, com corante (*Rodamina B*) misturado com adjuvante polimetil siloxano (Break Thru OE[®] 441 – 0,1% v/v) em superfícies foliares do cultivo de feijão, buscando acompanhar o modo de ação do adjuvante, foi realizado o estudo para provar o conceito de fluidez estomatal. As superfícies foliares de plantas de feijão foram tratadas com a solução do corante *Rodamina B* (utilizada para simular a absorção de agroquímicos lipofílicos) e os estudos foram realizados após a aplicação para avaliar o desempenho da superfície e abaixo da superfície da solução sobre folhas de feijoeiro (Figura 13) (EVONIK, 2014a).

Figura 13 - Aumento da penetração dentro da cutícula cerosa e nos vacúolos das células epidérmicas, de folha de feijão devido à aplicação de Break Thru OE[®] (poliethylsiloxano, silicone penetrante): (a) corante puro (Controle - Rhodamina B), visualizado 10 µm abaixo da superfície da folha, (b) com corante (Rhodamina B + 0,1% Break Thru OE[®] 441), visualizado 10 µm abaixo da superfície da folha, (c) corante puro (Controle - Rhodamina B), visualizado nas secções transversais da folha, (d) com corante (Rhodamina B + 0,1% Break Thru OE[®] 441), visualizado nas secções transversais da folha (EVONIK, 2014a)

Observou-se que: (i) a localização do corante *rodamina B* foi indicada por uma coloração verde, (ii) as fotos realizadas quatro horas após o tratamento mostraram uma melhor distribuição e penetração com uso do adjuvante em comparação com a amostra sem o adjuvante, (iii) sem a utilização do adjuvante, o corante foi evidente apenas em paredes dos poros estomáticos e (iv) com a adição do adjuvante a intensidade do corante foi evidente dentro da cutícula cerosa e nos vacúolos das células epidérmicas. Concluindo-se que o adjuvante aumentou a penetração na folha (EVONIK, 2014a).

Os cultivos de feijão e trigo são usados, normalmente para os estudos mostrando a fluidez estomatal através do uso dos organossiliconados, devido a algumas características (MEIDNER; MANSFIELD, 1968): (i) cutícula da folha de feijão coberta por uma fina camada de cera amorfa, enquanto cutícula de trigo está coberta de cera micro cristalina, (ii) a morfologia dos estômatos em feijão e trigo são bastante distintas e (iii) feijão tem o tipo de ocorrência de estômatos na forma elíptica constituído por duas células guarda e separados ligeiramente no centro, com células epidérmicas adjacentes não são distintas na aparência, as células guarda possuem alguns pequenos cloroplastos, enquanto que as células epidérmicas contêm nenhum.

Gaskin, Horgan e Bond (2013) avaliaram a infiltração estomatal em mesofilo de *Vicia* sp. (feijão) (*in vivo*) de soluções contendo corante verde *Oregon*, usando a técnica de microscopia confocal de escaneamento a laser promovido pela baixa tensão superficial e espalhamento do organossiliconado Break Thru[®] (S200) de um herbicida de baixo peso molecular e solubilidade em água moderada, concluindo que os surfactantes organossiliconados são eficazes na melhoria e eficácia de herbicida para uma gama de espécies com estômatos, pois permitem que as soluções penetrem os estômatos, passando pela barreira cuticular protetiva para acessar diretamente o interior da folha.

Ainda, segundo Singh e Singh (1995), o aumento da eficácia de glifosato combinado com organossiliconados foram superiores aos adjuvantes orgânicos convencionais, onde a redução significativa da tensão superficial e o ângulo de contato das soluções, a uma concentração de 0,125%, proporcionaram uma absorção mais rápida de glifosato nas plantas.

Gaskin et al. (2004a, 2004b) avaliaram os efeitos de dois surfactantes (E14 e E6) com diferentes teores de óxido de etileno sobre a absorção de corante *Oregon green*, em folha larga de feijão pela técnica de microscopia confocal a laser. Resultados qualitativos medidos, comparados com a absorção do corante e a adição de E6 (0,2% v/v), mostraram aumento da absorção de corante em folhas de feijão (E14 não teve efeito). Ambos os surfactantes modificaram a distribuição do corante dentro da epiderme e camadas de células mesofílicas, corante sozinho se difundiu lentamente através das células da cutícula e mesofilo, o qual foi transferido via paredes celulares epidérmicas. O uso de E6 mostrou maior sequestro do corante hidrofílico dentro das células epidérmicas e retardou sua difusão vertical, onde E14 não causou a partição do corante em células epidérmicas e, então, melhorou a difusão em relação ao E6, mas retardou o movimento vertical do corante.

Gaskin et al. (2004a, 2004b) relataram que os surfactantes poderiam ter efeitos sobre a absorção de um composto em uma folha e isso confirmaria os efeitos muito diferentes sobre a transferência de um composto vertical absorvido dentro de uma folha, com resultados mostrando a compreensão dos efeitos de surfactantes na difusão e movimento de agroquímicos dentro das plantas, ajudando a explicar os efeitos distintos da fitotoxicidade sobre agroquímicos de contato.

Sieverding et al. (2006) relacionaram também a baixa tensão superficial combinada com super espalhamento evoluindo para a penetração quase imediata da solução de pulverização aquosa com o agente de proteção de cultivos nos estômatos das folhas, redução do efeito de lavagem dos ativos por chuva e penetração através da cera cuticular sendo possível devido à baixa tensão superficial da solução de pulverização.

Singh e Singh (2008) avaliaram, por intermédio da técnica de C^{14} radiomarcado, os efeitos de três adjuvantes organossiliconados (puros e misturas) comparados com 6 adjuvantes orgânicos convencionais na absorção e translocação de glifosato radiomarcado em *Panicum* spp. (*Guinea grass* e *Redroot pigweed*). Foi observada a absorção de glifosato radiomarcado nas folhas de caruru com absorção máxima atingida 30 a 60 minutos após a aplicação, onde os adjuvantes convencionais obtiveram absorção mais lenta de glifosato radiomarcado, como absorção máxima não foi alcançada pelo menos 24 h após a aplicação em caruru, permanecendo similar até 72 horas. Em *Panicum* spp., a absorção máxima de glifosato foi anterior as 24 horas com os adjuvantes à base de organossiliconado, em comparação com tempos mais longos para os adjuvantes convencionais, houve maior translocação de glifosato em caruru, mas não em *Panicum* spp.

Franco, Burga e Veronese (2012a) avaliaram o herbicida glifosato, combinado com o surfactante organossiliconado Break Thru[®], no controle de plantas daninhas perenes, *Cynodon dactylon* e *Brachiaria decumbens*, em condições de chuva, com surfactante na dose de 100 mL.ha⁻¹. Com glifosato (1440 g.ha⁻¹ do i.a.), houve controle (superior a 85 %) do *Cynodon dactylon* Break Thru[®] nas doses de 100 mL.ha⁻¹. Diversos autores relatam a possibilidade do mecanismo de ação facilitar a penetração de glifosato através dos estômatos (STEVEN et al., 1991, 1992; FIELD; BISHOP, 1988; ROGGENBUCK et al., 1990).

Franco, Burga e Veronese (2012b) realizaram dois experimentos com plantas anuais e organossiliconado Break Thru com dose de 100 mL.ha⁻¹ com glifosato na dose de 720 g.ha⁻¹ houve controle (superior a 85%) de CASOB e BRAPL na presença ou não de chuva. Com chuva, glifosato 720 g.ha⁻¹ apresentou controle (superior a 85%) de todas as plantas daninhas,

combinado com surfactante na dose de 100 mL.ha⁻¹. A penetração dentro da planta dos produtos sistêmicos foi favorecida facilitando a entrada do glifosato dentro das plantas daninhas em menor tempo que o requerido pelo glifosato de três a quatro horas.

O glifosato não perdeu sua eficácia no controle das plantas daninhas anuais e perenes com chuva de 10 mm, uma hora após a sua aplicação devido ao uso do surfactante e resultados similares com relação a simulação de chuva tem se observado em outros países como México (HUMBLE; BURGA; SCHAFER, 2000; BURGA, 2002; ESPINOZA; RUELAS, 2011).

Gaskin et al. (2013) avaliaram surfactante penetrante organossiliconado Break Thru[®] S240 e outro siliconado Engulf[®] confirmando o efeito da infiltração estomatal em soluções de pulverização em folhas de kiwi no controle de pragas de insetos, *Hopper passionvine* (PVH, *Scolypopa australis* Walker) e *Chorus cigarra* (*Amphipsalta zelandica* Boisduval). O controle efetivo com uma aplicação pós-colheita do inseticida espirotetramate e bifentrina na penetração de ninhos e ovos de cigarra, com infestação reduzida de 49% (controle sem tratamento) para 1% em frutos colhidos 12 meses após, confirmando a eficácia dos surfactantes organossiliconados com inseticidas onde as soluções penetraram os estômatos, através da barreira cuticular acessando o interior da folha.

2.3.4 Absorção

Segundo a *Plant Protection Chemistry New Zealand*: (i) a absorção é o resíduo de pulverização depositado, absorvido pela folha ou praga aplicado a qualquer adjuvante ou ativo, (ii) corantes fluorescentes de difusão através de uma cutícula da folha viva podem ser vistos por microscopia confocal e (iii) adjuvantes afetam a propagação da gota, o caráter do depósito, a secagem da gota, a hidrosopicidade e o desempenho da absorção (PPCNZ, 2013).

A absorção também é afetada: (i) pelo caráter da cutícula da folha (especialmente, folhas cerosas) e (ii) pelas interações das formulações com a superfície das folhas, as quais causam um espalhamento de gotas variáveis, levando a depósitos iniciais variáveis da dose inicial (massa por unidade de área) de ativos e adjuvantes, onde taxas de absorção podem ser afetadas. No caso dos surfactantes siliconados este desempenho benéfico, foi muito estudado (PPCNZ, 2013).

O super espalhante siliconado tem sido usado para aumentar a eficácia do glifosato em uma variedade de espécies de plantas, podendo reduzir tensões superficiais dinâmicas de soluções de pulverização de 30-35 mN.m⁻¹ para 20-25 mN.m⁻¹ resultando em maior aderência, retenção, absorção e cobertura de gotas de pulverização. Envolvimento da

concentração de surfactante, o volume de pulverização e estrutura do surfactante (STEVENS, 1993a, 1993b; FIELD; DOBSON; TISDALL, 1992, LIU; ZABKIEWICZ, 1997, 1998, 1999).

Townson e Butler (1990) demonstraram que para várias espécies de plantas a absorção de glifosato, geralmente, aumentava com o aumento da concentração de herbicida ou diminuição do volume de água utilizado (KNOCHE, 1994).

De acordo com Gaskin e Zabkiewicz (1989), Zabkiewicz e Stevens (1990) e Stevens et al. (1991, 1992), esses efeitos com formulações de glifosato sem surfactante organossiliconado adicionado. Qualquer informação sobre a influência de organossiliconado no aumento da absorção cuticular do glifosato foi indireta e variada com utilização do surfactante organossiliconado.

Para Zabkiewicz et al. (1995), uma possibilidade para os surfactantes organossiliconados penetrarem de forma mais rápida nas folhas, seria por difusão cuticular, pela absorção de glifosato na folhagem de trigo voluntário, quando usado em concentrações que não facilitavam a infiltração estomática e em diferentes proporções de glifosato e surfactante.

De acordo com Gaskin et al. (1998), por estudo de microscopia confocal, os estômatos foram infiltrados, porém com absorção baixa, todas as câmaras estomáticas avaliadas em cultivo de trigo apresentaram uma camada cuticular no interior da câmara, impedindo fluxo para o mesofilo, diferentemente do cultivo de feijão, o qual foi analisado.

Já para Elmore e Paul (1998), a folha de trigo possui perfil ranhurado longo e estreito, conduzindo a um rápido fluxo e distribuição abaixo destes canais, diminuindo o teor de ingrediente ativo por unidade de área da superfície da folha.

Neste sentido, Roggenbuck, Burow e Penner (1994) e Gaskin (1995ab) concluíram que os surfactantes siliconados podem promover absorção cuticular desde que condições específicas sejam cumpridas.

Avaliação em trigo com glifosato em concentrações diferentes por unidade de área foliar, mostrou variação de controle de absorção com dose do organossiliconado e glifosato usados, e aumento de 90% de controle 4 horas, com doses de glifosato iguais ou superiores a $2 \mu\text{g}.\text{mm}^{-2}$, concluindo-se que existe um aumento de absorção cuticular em presença de concentrações muito mais baixas de surfactante organossiliconado, mas ainda não estaria confirmado este princípio para todas as gramíneas ou apenas aqueles com características específicas cuticulares ou estomatais (ZABKIEWICZ; LIU, 1997).

Gaskin e Stevens (1993a, 1993b) e Liu e Zabkiewicz (2000) demonstraram com uma série de gramíneas, variando o ingrediente ativo glifosato e suas concentrações que ao usar elevada dose de ingrediente ativo uma melhor absorção seria possível.

Porém, para as avaliações de Forster e Zabkiewicz (1994) sobre adesão e retenção de soluções de pulverização, de soluções de glifosato sobre o cultivo de ervilha (*Pisum sativum*) relacionadas às orientações das folhas e observaram: (i) baixas doses do surfactante organossiliconado com melhora na adesão das superfícies de folhas com dificuldade de molhabilidade, (ii) doses acima de 0,2 por cento aumento da retenção, com relação aos valores iniciais e (iii) acima de 0,5 por cento, boa retenção sobre folhas com ângulo de contato em 45 graus, concluindo que houve diminuição de retenção quando o organossiliconado foi usado em doses acima de 0,5 por cento em peso em folhas com inclinação de 45 graus horizontais.

Outros fatores que podem afetar a absorção envolvem particionamento do ingrediente ativo preferencialmente na fase de solução, em vez de a cutícula, a presença de sais que podem fazer o inverso, ou mesmo a precipitação do ingrediente ativo sobre a superfície da folha, no caso de formulação inapropriada. No entanto, estes seriam efeitos genéricos e não específicos para formulações contendo organossiliconados (ZABKIEWICZ, 2013).

Dirkse (2004), usando o surfactante organossiliconado Zipper[®], demonstrou aumento de controle de pulgão *Aphis frangulae*, com sensibilidade reduzida ou resistência à lambda-cialotrina e dimetoato. Já para pimetozina, inseticida para o controle de pulgões e moscas brancas, o organossiliconado foi eficaz, porém, a persistência da eficácia deste produto foi limitada aos 14 dias. A hipótese sobre a melhoria no controle do pulgão e persistência de eficácia foi o resultado da combinação: (i) de um melhor acerto de alvo, (ii) maior absorção foliar e escurimento da solução para baixo das hastes para o sistema radicular, (iii) seguido de absorção radicular e (iv) transporte acrópeta para folhas recém formadas.

Comparações de estudos em populações da mosca minadora serpentina *Liriomyza trifolii* mostrando uma resposta reduzida para os ingredientes ativos abamectina e cyromazina, no cultivo de gerbera e estudos de crisântemo em estufa. Abamectina com e sem o surfactante nonilfenol e com o surfactante trisiloxano modificado Zipper[®], resultou em aumento da absorção foliar de abamectina em crisântemo e gerbera e de cyromazine em crisântemo. Melhor controle de *L. trifolii* no mesofilo, só pode ser explicado através do aumento da absorção do ativo, pelo uso do surfactante (DIRKSE; KOECKHOVEN, 2004).

Segundo Pathan et al. (2007), o desempenho de pulverização implicou em otimização dos processos de deposição, retenção, absorção e translocação nas plantas, com glifosato (10-2000 g.ha⁻¹), combinado com surfactante organossiliconado 0,01-0,2% (v/v) e sem surfactante, no cultivo de cevada, brócolis e feijão (volume de 200 L.ha⁻¹), observou-se que a retenção e absorção percentual aumentaram com a concentração de surfactante relacionado com a concentração de glifosato. Em baixas concentrações de surfactante, houve melhora na absorção percentual em relação aos tratamentos sem surfactante, no cultivo de feijão.

Estudos de produtos radiomarcados conduzidos por Gaskin, Pathan e van Leeuwen (2010) e Forster e van Leeuwen (2010) mostraram o uso de surfactante organossiliconado modificando a absorção de glifosato e metasulfuron (aplicação aérea - 100 L.ha⁻¹), misturados em alta, média e baixas doses e em soluções concentradas no controle de *Cytisus scoparius*, onde a absorção do herbicida na presença do siliconado aumentou em até 10 vezes e foi completa dentro de 10 minutos de aplicação, confirmando o caminho para a absorção estomática e que a absorção de ambos os herbicidas, quando combinados em única pulverização, aumentaram de forma semelhante com a dose elevada do surfactante organossiliconado de 0,5 a 2,0 L.ha⁻¹.

Gaskin (1995ab) demonstrou que a absorção do glifosato e metasulfuron em *broom* aconteceu via infiltração estomática, onde a absorção tanto de glifosato e metasulfuron foram completas dentro de 10 minutos e depois da aplicação e absorção não ocorreu após secamento de gota.

Gaskin, Murray e Ray (1996) demonstraram que a uma dada concentração de uso com o super espalhante organossiliconado: (i) redução de volume, (ii) redução da absorção estomática e (iii) volume de calda reduzida, deve ser compensado pelo aumento da concentração do super espalhante siliconado para buscar infiltração estomatal. Em uma concentração mínima utilizada isto pode ser alcançado através da recomendação do super espalhante em dose por hectare (e não a concentração em %), independentemente do volume de pulverização usado.

Para os autores Ray et al. (1999) e Humble e Burga (2001), o efeito do volume de calda contribuiu para a absorção inferior (%) medida a partir da 50 L.ha⁻¹, da solução de pulverização concentrada, em comparação com as mesmas doses de herbicida por hectare e concentrações do herbicida em solução de 100 L.ha⁻¹.

Gaskin et al. (2010) avaliaram a retenção e absorção em folhas de cultivo de kiwi em misturas de pulverização diluídas e concentradas, com o inseticida sistêmico “spirotetramate”,

para controle de cochonilhas comparando um óleo penetrante e um super espalhante organossiliconado: (i) retenção e distribuição com alto volume, soluções diluídas com o adjuvante a base de óleo foram boas, mas a retenção foi reduzida quando a solução de pulverização foi concentrada e (ii) soluções concentradas, contendo o surfactante super espalhante, reteram e distribuíram de forma semelhante as soluções diluídas. Verificou-se: (i) que a absorção do ingrediente ativo nas folhas foi baixa, porém maior com o penetrante a base de óleo do que com o super espalhante, embora a absorção de inseticida a partir de um ponto na folha foi menor do que com um adjuvante a base óleo e (ii) o super espalhante promoveu a absorção através de uma área maior da folha e controlou em maior escala com menor dose de ingrediente ativo.

Gaskin et al. (2012) avaliaram o uso do super penetrante surfactante organossiliconado Engulf TM (em doses variáveis) no auxílio da penetração do inseticida, bifentrina a 100 g.ha⁻¹ (1 L.ha⁻¹) no controle de *hopper passionvine* (PVH, *Australis scolypopa*) e cigarra (*Amphipsalta zelandica*) no cultivo de kiwi, concluiu-se que houve melhor penetração em ninhos de PVH e nos ovos, onde todos os tratamentos reduziram significativamente a infestação em relação ao controle sem tratamento em 85,0-99,5 %.

2.3.5 Retenção

Adesão dos organossiliconados pela redução da tensão superficial dinâmica foi confirmada por experimentos (FORSTER; ZABKIEWICZ; RIEDERER, 2004a, 2004b, FORSTER; ZABKIEWICZ; LIU, 2006), onde a solução de pulverização com baixa tensão superficial, promoveu a migração das moléculas do surfactante para uma nova superfície de gota.

Segundo Sieverding et al. (2008) e Gaskin et al. (2012), o uso do adjuvante organossiliconado: (i) nas doses de 0,025% até 0,1% v/v elevou a absorção relativa de manganês em cebola e deposição de 300 até 390% comparado a testemunha sem surfactante, (ii) na dose de 0,1% v/v e pulverização com bico de indução de ar resultou em depósito igual ou melhor comparado aos bicos de jato plano, combinado com mancozeb em cultivo de tulipa e aumento de 100% (sem adjuvante) para 250% com adjuvante, (iii) na dose de 0,1% (v/v), com 2 mm de chuva simulada, 1 hora após a aplicação, melhorou a resistência a lavagem, do enxofre 80% WG em cevada, no controle de *B. graminis f. sp. Hordei*, e controle de 30 para 88%, (iv) nas doses de 0,025 e 0,5% (v/v) com enxofre no controle do oídio em videiras, 7 dias após o tratamento, 600 L de água, resultou em redução das folhas e cachos infectados, de 5,2% da testemunha para 0,1% com adjuvante, (v) com doses de 0,2 % (v/v) e myclobutanil

0,45 L.ha⁻¹, no controle de oídio em videiras 300 e 600 L.ha⁻¹, observou-se redução da superfície foliar infectada, frequência e superfície do cacho comparado a testemunha sem surfactante, (vi) na dose de 0,025% v/v no controle de míldio em videiras com 1000 L.ha⁻¹, com dose cheia e reduzida pela metade de fungicida resultaram em redução de frequência e superfícies atacadas, por *Peronospora* sp. e (vii) na dose de 0,05% (v/v) com pirimetanil (400 g.L⁻¹ SC) no controle de mofo cinzento em videiras (700 L.ha⁻¹) e na dose de 0,02 % (v/v) com procimidone (50% WP) no controle de mofo cinza, (1000 e 500 L.ha⁻¹) usando Agrilex 1000 g.ha⁻¹, resultaram em frequência da superfície infectada sensivelmente com o menor volume de água.

2.3.6 Redução de volume de água e cobertura

Adjuvantes de pulverização podem ser ferramentas poderosas: (i) para customizar aplicações de fitossanitários hortícolas e (ii) no sentido de reduzir a contaminação do meio ambiente ao se aumentar a eficácia dos fitossanitários (GASKIN; MANKTELOW; PAK, 2008a, 2008b; GASKIN et al., 2011).

Durante vários anos, Gaskin, Elliott e Munro (2000), Gaskin, Elliott e Steele (2000), Gaskin et al. (2001a, 2001b), Gaskin, Manktelow e Elliott (2002) e Gildeon van Zyl et al. (2014) avaliaram a capacidade de adjuvantes super espalhantes usados em culturas hortícolas para melhorar a eficácia e eficiência dos programas de pulverização em kiwi, batata, cebola e cultivos de uva de vinhos.

Gaskin et al. (2000) avaliaram misturas de surfactante organossiloxano Du-Wett® e Bond Xtra®, no cultivo de batata e cebola, com redução de 50% o volume de água em relação aos surfactantes convencionais, onde o espalhamento e cobertura foram superiores dependendo da concentração do surfactante e formulação do agroquímico, no cultivo de cebola em comparação ao surfactante convencional.

Os resultados obtidos foram: (i) efeito adverso para cultivo de batata, (ii) cobertura de pulverização de mancozeb melhorada para o cultivo de cebola com a adição de dois outros fungicidas (dimetomorfe e hidróxido de cobre), no tanque de pulverização, (iii) diferenças para fluidez estomatal na quantidade de infiltração dos estômatos no cultivo da batata, (iv) infiltração de soluções de Du-Wett semelhante em todas as concentrações contrastando com aumento da infiltração e concentração do organossiliconado siloxano Silwet L-77®, (v) a infiltração de soluções se mostrou superior com volume de aplicação elevado para ambos os surfactantes, um efeito do organossiliconado definido (GASKIN; MURRAY; RAY, 1996) e (vi) para solução de mancozeb, no cultivo de batata a retenção se mostrou igual ou melhor as

aplicações convencionais em 500 L.ha⁻¹, com volumes reduzidos (200 L.ha⁻¹). No cultivo da cebola, onde foram usados adjuvantes com doses mais elevadas, devido à dificuldade de conseguir uma boa retenção de pulverização e cobertura nessa cultura os resultados foram semelhantes.

Gaskin et al. (2010) confirmaram o potencial de adjuvantes super espalhantes em melhorar a cobertura de pulverização e retenção sobre uma vasta gama de plantas, com redução de volumes de água pela metade em pulverizações de agroquímicos no cultivo de kiwi, onde o volume de água foi distribuído com cobertura uniforme da superfície do alvo e retenção de agrotóxicos quando comparados aos surfactantes convencionais.

De acordo com Váňová et al. (2004), fungicidas avaliados no cultivo de cevada, cultivado em condições de campo com 2 safras anteriores (beterraba e milho) com: (i) inoculação artificial com esporos de *Fusarium* spp., durante 2 anos e tratamentos aplicados sem adjuvantes e (ii) após 2 anos com surfactante organossiliconado (com variação de volume de água), observaram maior redução de micotoxinas usando fungicidas azólicos com tebuconazole e metconazole (ou sua mistura) com surfactante organossiliconado em um volume de água reduzido (150 L.ha⁻¹). Concluiu-se que uma melhor cobertura de aplicação do fungicida pode ser atingida usando maior volume de água ou doses de adjuvantes.

Gaskin, Steele e Geddes (2007) avaliaram surfactante organossiliconado, buscando melhor distribuição e cobertura com baixo volume (concentrado) de solução de aplicação no cultivo de maçã, resultando em excelente controle da mancha preta e melhor controle de oídio com alta pressão pela redução dos volumes de pulverização de 6-8 vezes em relação às aplicações diluídas.

Melhoria da relação custo eficácia no controle de plantas daninhas (*scrub*), com volumes de aplicação da solução reduzidos em até 75% usando dose constante de super espalhante organossiliconado por ha em soluções concentradas (GASKIN; MANKTELOW; GEELLEN, 2007).

Gaskin e Steele (2009) investigaram o controle e garantia de uniformidade em florestas com *Ulex europaeus* (*Gorse – Scrub weeds*), com o uso de surfactante organossiliconado, em aplicações com simulações aéreas, usando metasulfuron e 50% da redução do volume total (150-400 L.ha⁻¹), concluindo que: (i) a maior dose de surfactante, (ii) o volume de solução reduzido e (iii) o maior controle de *Ulex europaeus* com metasulfuron se obteve comparado aos tratamentos convencionais com maior volume de água e menor dose de surfactante.

Gaskin et al. (2011) avaliaram redução de 3000 para 1000 e 600 L.ha⁻¹ com solução concentrada 3 e 5 vezes usando i.a cobre e Du-Wett, surfactante organossiliconado com 250 e 150 mL.ha⁻¹ com baixo volume, onde houve melhora em uma variedade de cultivos e deposição de calda no alvo com volumes reduzidos de solução de pulverização. Não ocorreu fitotoxicidade no cultivo de abacates (GASKIN et al., 2003).

Gaskin et al. (2004a, 2004b) relataram a ocorrência de aumento: (i) de depósitos de pulverização na copa exterior das árvores, (ii) de depósitos de pulverização nas partes superiores e inferiores, (iii) de depósitos totais de calda de ambos folhas e frutos em comparação com altos volumes de soluções diluídas e (iv) melhor uniformidade de cobertura de pulverização na superfície de folhas e frutos com soluções diluídas de alto volume. Concluindo que a frequência de pulverização poderia ser reduzida.

Para Stabbert et al. (2009), o adjuvante organossiliconado, Break Thru[®] (S240) nas doses de 50, 100, 200, 400 e 600 mL.ha⁻¹ resultou em melhor controle da broca do caule, no cultivo de milho, em pulverizações de inseticidas. Houve aumento (14%) na distância do movimento da água para baixo das espirais de plantas de milho, local onde a broca do caule se alimentava confirmado por uma melhor eficácia de inseticidas avaliados em condições de campo.

Van Zyl et al. (2014) investigaram Break Thru[®] (S240) e Break Thru[®] Union, com propriedades espalhantes (trisiloxano puro) e uma blenda de (trisiloxano + adesivo), com propriedades mais adesivas e observaram que melhores efeitos com volumes de água reduzidos, quanto à densidade de cobertura do dossel, após alguma poda possuem diferenças de penetração. Concluíram que para um dossel muito denso a blenda funcionou melhor e que não se deve usar adjuvante super espalhante, e sim, apenas um produto adesivo que produza tamanho de gotas maiores, onde grandes gotas possuem maior energia e melhor penetração no dossel.

2.3.7 Eficácia biológica

Um fator importante para o aumento de eficácia da maioria dos fungicidas e inseticidas de contato seria a cobertura superficial (FORD; FURMIDGE; MONTAGNE, 1965).

Aumento da absorção foliar via fluxo de massa através dos poros estomatais poderiam aumentar de maneira efetiva a eficácia de agroquímicos sistêmicos (JOHNSTONE, 1973) e para hormônios vegetais e nutrientes foliares (STEVENS, 1993a, 1993b; BOTELHO; PIRES; TERRA, 2004).

Para ingredientes ativos com baixas propriedades de penetração cuticular, o fluxo de massa de soluções pulverizadas nas câmaras subestomatais tem grande importância para ingredientes ativos com baixas propriedades de penetração cuticular a exemplo: dissociados, polar ou moléculas grandes, ou quando rápida penetração precisa ser atingida para evitar o efeito por lavagem por chuva. Segundo Stevens et al. (1991, 1992), o ingrediente ativo se perderia por foto degradação ou volatilização onde a ocorrência da fluidez estomatal reduziria a perda.

Stevens (1993a, 1993b) relatou que o uso de surfactantes organossiliconados na Nova Zelândia com glifosato, metil metsulfuron e triclopir (herbicidas) e recomendações de rótulo para uso em diversas plantas daninhas com uso restrito na maior parte, com ativos para o controle de *Ulex europeus* (Gorse), porém mais estudos seriam necessários para outros herbicidas.

De acordo com Balneaves, Gaskin e Zabkiewicz (1993), morte de 100% de *Ulex europeus* com uso do organossiliconado e glifosato com dose de um terço foi alcançada e apenas 73% de mortalidade das plantas daninhas, quando utilizado sozinho.

Sieverding et al. (2006) obtiveram melhoria considerada de herbicidas como o glifosato, com chuvas de 5 mm uma hora após a aplicação, no controle das plantas daninhas: *Ipomea grandifolia*, *Euphorbia heterophylla* e *Cassia tora*, com vinte dias após aplicação e melhora à resistência da chuva, pela penetração com herbicidas para milho, aplicados com uma solução de 200 L.ha⁻¹ por pulverização e eficácia, 24 dias após o tratamento, no controle de: *Echinochloa Polygonum*, *lapathifolium crusgalli*, com os ativos: trimsulfuron e prosulfuron dicamba, em geral, todas as sulfonilureias foram melhoradas pela adição do surfactante organossiliconado.

Humble e Burga (2001) e Mendonça et al. (2000) obtiveram controle satisfatório de tiririca (*Cyperus rotundus*) usando surfactante organossiliconado com halosulfuron, com melhora à resistência à chuva, a qual ocorreu 1 hora após a aplicação.

Franco, Burga e Veronese (2012a) avaliaram a eficácia do surfactante organossiliconado Break Thru® em mistura de tanque com glifosato em condições (com e sem) de chuva simulada, 2 mm de água de 10 a 15 segundos e 10 mm de água, 1 hora após a aplicação, com volume de aplicação de 100 L.ha⁻¹ e avaliações realizadas após 30 dias. Obtiveram controle superior a 85% com plantas daninhas (i) anuais: *Ipomoea grandifolia*, *Euphorbia heterophylla*, *Senna obtusifolia*, *Brachiaria plantaginea*, *Echinochloa colonum*,

Eleusine indica e *Brachiaria decumbens* e (ii) perenes: *Cynodon dactylon* e *Brachiaria decumbens*.

O mecanismo de ação do organossiliconado facilitaria a penetração do glifosato através dos estômatos (STEVEN et al., 1991, 1992; FIELD; BISHOP, 1988; ROGGENBUCK et al., 1990).

Resultados similares foram observados para o glifosato tolerante a chuva quando misturado com Break Thru® (HUMBLE; BURGA; SCHAFER, 2000; BURGA, 2002; ESPINOZA; RUELAS, 2011).

Foi verificada que a velocidade de absorção do glifosato pode ser aumentada ao se utilizar adjuvantes organossiliconados com a técnica de glifosato radiomarcado (Figura 14), onde folhas de feijão foram lavadas com intervalos de tempos diferentes para quantificar: (i) a taxa de absorção, melhorando a velocidade e (ii) o volume de absorção, aumentando a eficácia e a resistência à chuva (EVONIK, 2014d).

Figura 14 - (i) absorção de glifosato com Break Thru® (S240) (a, c) e (ii) absorção de glifosato com Break Thru® (S233) (b, d), na dose de 0,1% (v/v) (EVONIK, 2014d) (Todos os valores com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente ao nível de significância de 5% pelo teste de Tukey)

2.3.8 Usos com fungicidas e inseticidas

Schepers e Meier (2001) avaliaram o aumento de eficácia no controle de míldio (*Peronospora destructor*) e manchas foliares (*Botrytis squamosa*) em cebolas, como também o efeito de eficácia com uso de bicos de baixa vazão ao combinar uma mistura de clorotalonil + managnês etilenobisditiocarbamato, com o surfactante organossiliconado Zipper® 0,05% (v/v) com 200 L.ha⁻¹, com melhora significativa de eficácia.

Sieverding et al. (2006) avaliaram triazóis e adjuvante organossiliconado em cebolas e obtiveram melhor penetração de fungicidas sistêmicos, no tecido da folha resultando em aumento do efeito curativo, quando dos primeiros sintomas de pústulas da ferrugem marrom e grande eficácia com estrobilurinas no controle de míldio, usando dose de azoxistrobina e volume de água reduzida por hectare.

Ruegg, Eder e Anderau (2006) avaliaram técnicas de aplicação buscando melhor controle de pragas e doenças nos cultivos de feijão, cebola, alho poró, couve de bruxelas, couve-flor e brócolis e concluíram que o uso do organossiliconado Break Thru[®] (S240) na dose de 0,05% v/v, no cultivo de cebolas melhorou a eficácia de fungicidas no controle de míldio e mais agroquímicos foram depositados em áreas junto ao solo em comparação com a pulverização de cima para baixo e a implantação combinada de um padrão de aplicação, houve distribuição da pulverização de forma eficaz dentro do dossel da cultura e em partes adaxiais dos cultivos.

Gaskin, Elliott e Munro (2000) avaliaram os efeitos de surfactantes na retenção de soluções de pulverização em duas espécies de plantas contrastantes com: (i) espalhante não iônico adesivo (ii) organossiliconado, (iii) espalhante adesivo terpeno e (iv) adjuvante com látex + siliconado nas concentrações de 0,01 a 0,75% (v/v), sobre a retenção de solução de pulverização de inseticida sistêmico na dose de 1 g.L⁻¹ e concluíram que em folhas de cultivo de pepino em superfícies fáceis de molhar com 500 e 1000 L.ha⁻¹ com alto volume não mostraram benefícios, diferentemente observado para cultivo de ervilha com folhas repelentes à água e de difícil molhabilidade, onde houve aumento de retenção em mais do que cinco vezes.

Dirkse e Koeckhoven (2004) observaram maior controle com o uso de Break Thru[®] (S240) no controle de pulgão por três diferentes classes de inseticidas no cultivo de batata e obtiveram melhor controle do bicho mineiro em plantas ornamentais através de abamectina e cyromazina (DIRKSE, 2004; SLABBERT; VAN DEN BERG, 2009).

Nas doses de 100 até 400 mL.ha⁻¹, com volumes de água de 200 a 400 L.ha⁻¹, resultaram cobertura uniforme da planta pela solução de pulverização para o controle de insetos sugadores, mastigadores e minadores usando inseticidas piretróides de contato, onde a combinação com acrynathrina e organossiliconado mostraram controle de trips (SIEVERDING et al., 2006).

Van den Berg e Viljoen (2007) avaliaram o efeito da molhabilidade em aplicação por pulverização do surfactante organossiliconado, na penetração de inseticidas em espirais de

plantas de milho para o controle da broca do caule: *Busseola fusca* (Lepidoptera: Noctuidae) e *Chilo partellus* (Lepidoptera: Pyralidae) concluindo que o adjuvante aumentou o movimento da água com 40 e 300 L.ha⁻¹, nas doses de surfactante 0,200 e 400 mL.ha⁻¹ em condição de planta seca ou molhada.

Segundo Gaskin et al. (2013), cochonilhas no cultivo de kiwi foram controladas por uma única aplicação pós-colheita de espirotetramato devido à fluidez estomatal promovida pelo adjuvante organossiliconado na folha pré-senescente introduzindo o inseticida sistêmico. A redução da escala de infestação foi de 49% para o controle até 1% em frutos colhidos após 12 meses e resíduos não detectados em frutas.

2.3.9 Usos em aplicação foliar (reguladores vegetais e biopesticidas)

Verificou-se que o surfactante organossiliconado foi muito efetivo no aumento da absorção de zinco pelas folhas de beterraba. Para tal, foi efetuada aplicação costal de 187 L.ha⁻¹ contendo 7 L.ha⁻¹ da solução de lignosulfato de zinco a 7%, bem como foi feita a análise de 25-30 folhas (quatro repetições) 20 dias após a aplicação (EVONIK, 2014e).

Para Stevens (1993ab), uma característica interessante seria a combinação do surfactante organossiliconado com ácido giberélico para retardar a maturação de toranja (*grapefruit*), atrasando senescência da fruta, tornando mais difícil para as moscas de fruta perfurarem a casca.

Rethwisch (2001) avaliou ácido gama aminobutírico e ácido L-glutâmico no cultivo de cebolas, durante duas aplicações (primeira aplicação efetuada com pulverizador contendo surfactante organossiliconado, e segunda aplicação 30 dias a primeira efetuada por helicóptero). Conclui-se que os tratamentos com ácido gama aminobutírico e surfactante organossiliconado resultaram em maiores produtividades quando comparados com a testemunha não tratada.

Segundo Botelho, Pires e Terra (2004), tratamentos diferentes para a quebra da dormência, com doses de cianamida hidrogenada de 0,5 até 1,5% aplicadas com e sem surfactantes: (i) nonilfenol etoxilado (1 ou 2% - v/v), (ii) organossiliconado (0,1 a 0,5% - v/v) em brotos de videiras com cianamida na brotação de gemas, após a poda analisando o efeito dos tratamentos adiantando ou retardando as brotações quando 50% das gemas brotaram concluíram que a cianamida hidrogenada e surfactantes, associados ou não aumentaram a brotação.

Para Stachecki, Praczyk e Adamczewski (2004), a eficácia dos reguladores vegetais cloreto de cloromequat e prohexadiona de cálcio, em trigo de inverno à taxa normal e a uma

taxa reduzida comparando: (i) um óleo metilado e (ii) um organossiliconado, com e sem adjuvantes, elevaram a atividade biológica de ambos, principalmente, quando o cloreto de cloromequat e prohexadiona de cálcio, usados em doses reduzidas, estavam combinados com o organossiliconado, levando em conta a altura do dossel.

Segundo Srinivasan et al. (2008), o uso de organossiliconado combinado com fungos entomopatogênicos resultaram em aumento no controle de populações da mosca branca.

Sánchez-Villegas e Marín (2008) avaliaram a incidência e patogenicidade de fungos entomopatogênicos como alternativas para o controle biológico de *Hemiptera* em plantações de macadâmia, onde a utilização do adjuvante organossiliconado resultou em diferenças de expressão fúngica de 30 a 40% e melhores tratamentos com 55% de mortalidade combinando o adjuvante Kem kol e Break Thru[®] comparados com teste de água destilada.

De acordo com Mascarin et al. (2013), os organossiliconados Break Thru[®] e Silwet L-77[®] aumentaram a eficácia inseticida dos fungos entomopatogênicos *Beauveria bassiana* (Balsamo) Vuillemin e *Isaria fumosorosea* Wise (suspensão de conídios) no controle da mosca branca, resultando no aumento da mortalidade de ninfas mostrando efeito de adição e sinergismo sobre ninfas precoces e tardias e com volume menor de *I. fumosorosea* combinado com os adjuvantes na dose de 100 L.ha⁻¹ se mostrando tão eficazes no controle de ninfas tardias quando comparados às doses de 200 L.ha⁻¹ em doses equivalentes de conídios.

2.3.10 Toxicologia

A manifestação da atividade biológica indesejável em tecidos de plantas pode ser considerada como fitotoxicidade, sendo que muitos adjuvantes não exercem seus efeitos sobre a superfície, mas penetram através da cutícula cerosa e tecidos das plantas. As propriedades químicas, físicas e a estrutura das folhas possuem relação com a fitotoxicidade, devido a sua maior habilidade em penetrar a cutícula cerosa das plantas. Torna-se importante entender como a forma e estrutura de ceras vegetais podem influenciar: (i) a absorção; e (ii) fitotoxicidade dos surfactantes (GATARAYIHA; LAING; MILLER, 2010).

A relação do surfactante com sua toxicidade se deve a uma ruptura de membranas biológicas por componentes solubilizantes lipídicos, os quais modificam a integridade e a permeabilidade da membrana, podendo alterar diversos processos fisiológicos da planta. Avaliação de seu destino ambiental no solo e na água se faz necessário, no sentido de classificar surfactantes agroquímicos: (i) como ativos e (ii) ou como inertes (GASKIN, 1995b).

Os surfactantes foram relatados como tóxicos para insetos de acordo com Tattersfield e Gimingham (1927), Corey e Langford (1935), Wolfenbarger, Lukefahr e Lowry (1967) e Imai et al. (1994), mas não foram testados em abelhas produtoras de mel.

Sames, Lukefahr e Lowry (1990) relataram sobre água ensaboada causar morte de abelhas e não ser surpresa que surfactantes também poderiam ser tóxicos.

Bonnington (2003) avaliou os efeitos ecotoxicológicos para surfactantes e seus metabólitos, como o surfactante nonilfenol etoxilado e concluiu sobre a necessidade de encontrar alternativas aceitáveis sob o ponto de vista do meio ambiente.

Stark e Walthall (2003) avaliaram 8 surfactantes agrícolas sobre suas toxicidades aguda e crônica, incluindo: (i) organossiliconados puros, (ii) diluídos e (iii) nonilfenol etoxilados para *Daphnia pulex* com 48 horas de concentração aguda letal estimada e concluíram que nenhum dos adjuvantes deveriam causar altos níveis de mortalidade em populações de *D. pulex*.

Um efeito físico do surfactante sobre a superfície molhada foi demonstrado na tese de Cerbato (2013) sobre a antracnose causada pelo fungo *Colletotrichum lindemuthianum*, em feijão, com disseminação do patógeno devido ao molhamento de 1 até 32 mm. O uso do organossiliconado Break Thru[®], quatro horas antes da simulação de chuva, mostrou sintomas de infecção somente após 8 mm de chuva, concluindo que o adjuvante possivelmente interferiu na permanência da gota com esporos sobre a superfície inoculada, reduzindo o período de molhamento, mostrando um efeito físico do surfactante sobre a superfície molhada.

Relatos sobre os efeitos dos ingredientes ativos podem ser confundidos com atividade de surfactante, onde inseticidas e acaricidas, muitas vezes, são lipofílicos, exigindo emulsificantes os quais podem ser surfactantes para permitir a sua aplicação com o veículo água (PURITSH, 1981).

Segundo Cowles et al. (2000), os organossiliconados seriam considerados ingredientes inertes, mas suas propriedades superiores de surfactantes permitem molhar e sufocar ou interromper processos fisiológicos importantes de ácaros e insetos concluindo que o espalhamento e tensão superficial estão relacionados com a toxicidade das soluções de surfactante, onde as tensões superficiais de soluções abaixo de 23 mN.m^{-1} , causaram mais do que 90% de mortalidade de ácaros em bioensaios, com imersão de folhas.

Lius e Stansly (2000) avaliaram as atividades inseticidas de quatro surfactantes: (i) detergente, (ii) óleo mineral, (iii) óleo de algodão e (iv) óleo vegetal, sozinho ou em

combinação, testados no controle de ninfas de *Bemisia argentifolii* Bellows & Perring, em cultivos de tomate e couve ocorrendo eficácia para o adjuvante organossiliconado (superior a 95% de mortalidade), porém com fitotoxicidade em folhas novas de tomate com taxas mais baixas.

De acordo com Cuthbertson et al. (2009), o controle de *Bemisia tabaci* em poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*, cv. Lilo Rosa) em plantas com técnica de imersão de folhas em todos os estágios de *B. tabaci* relevantes (ovos, larvas e adultos), foram investigados, onde: (i) óleo de pulverização foi o único composto com potencial para uso como agente de controle contra ovos de *B. tabaci*, com 81% de mortalidade para espiromesifen 0,05 g por 100 mL, (ii) água não resultou em mortalidade de ovos de *B. tabaci* e (iii) óleo de petróleo mostrou elevada eficácia contra adultos *B. tabaci* com 100% de mortalidade obtida.

Mascarin et al. (2013) mostraram que surfactantes organossiloxanos foram compatíveis com *B. bassiana* e *I. fumosorosea*, resultando em atividade aditiva e sinérgica de inseticida contra *B. tabaci* biótipo B nymphs, onde a germinação de conídios hidrofóbicos dos isolados não foram afetados dentro de 100 até 1000 ppm, concluindo que as combinações de ambos os fungos com organossiloxanos aumentaram a mortalidade de ninfas com efeitos, principalmente aditivos e sinérgicos, sobre ninfas precoces e tardias.

2.3.11 Meio ambiente

Down (2013) abordou e relacionou soluções diluídas de surfactante organossiloxano com o declínio das abelhas, onde questionou a culpabilidade dos surfactantes abordando três tópicos: (i) abelhas e agroquímicos, (ii) a existência de diferentes surfactantes organossiloxanos organossiliconados e (iii) a contaminação da cera de abelha onde foram coletadas amostras de mel, pólen e cera de colmeias (BRAY et al., 2013).

Mullin e Chen (2013), avaliando a própria colmeia verificando se surfactantes organossiloxanos em formulações agroquímicas acumulavam no pólen, mel ou cera de abelha, concluíram que diferentes surfactantes têm diferentes efeitos adversos sobre as abelhas.

Segundo Goodwin e McBrydie (2000), sobre a toxicidade de onze surfactantes sem silicones aplicados tópicamente e oralmente em abelhas (*Apis mellifera* L.): apenas quatro foram tóxicos para abelhas.

Para Donovan e Elliott (2001), vários surfactantes, incluindo organossiloxanos foram avaliados em abelhas de mel e os resultados variavam dependendo do método e concentrações

usadas, via oral e tópica por pulverização, nenhum dos adjuvantes foram considerados tóxicos para abelhas em quaisquer concentrações de 0,1 até 1,0%.

Ciarlo et al. (2012) concluíram que a aprendizagem de abelhas poderia ser prejudicada quando em contato com tensoativos não iônicos usados em misturas de pulverização no cultivo de amêndoas, e após a ingestão oral de 20 mg de adjuvantes de organossiliconados, houve redução da capacidade de aprendizagem das abelhas.

De acordo com Mullin e Chen (2013), os surfactantes organossiloxanos usados em tanque de pulverização e formulações foram detectados em ceras e em 60% das amostras de pólen, onde a concentração total de agroquímico encontrada não tinha relação com a concentração total de surfactante organossiliconado.

Em contrapartida para Johnson e Percel (2013), o fungicida boscalide e piraclostrobina combinado com o surfactante organossiloxano modificado na dose de 200 ppm: (i) avaliado sobre perda inexplicável de rainhas imaturas durante o estágio larval e pupa e (ii) processos associados com a aplicação do fungicida e pulverização de surfactante em tanque de mistura, concluiu não existir evidências de que a combinação do fungicida e adjuvante poderia ter efeitos diretos sobre o desenvolvimento de rainhas.

2.3.12 Registro

A atual legislação (Lei 7802/1989 e decreto 4074/2002), sobre o registro de agrotóxicos e afins (BRASIL, 2002), juntamente com o 1º Decreto 98.816 regulamentador da Lei 7.802, dissociou o termo “Agrotóxicos” do termo “Afins” criando uma definição em separado para “Afins”, ou seja: os produtos e os agentes de processos físicos e biológicos que tenham a mesma finalidade dos agrotóxicos, bem como outros produtos químicos, físicos e biológicos utilizados na defesa fitossanitária, domissanitária e ambiental, não enquadrados na definição de Agrotóxicos e de forma errônea por definição os Adjuvantes foram registrados.

No informativo intitulado “Adjuvante indispensável mas sem lei” AEN-1497/2013, ficou clara a situação atual dos adjuvantes frente a legislação dos agrotóxicos, quanto à sua importância, benefícios e suporte aos fitossanitários por suas múltiplas funcionalidades como as pesquisas recentes nos Estados Unidos da América comprovando que o uso de adjuvante não aumenta os resíduos dos agroquímicos nos alimentos (AENDA, 2013ab).

No Estado do Rio Grande do Sul e no Paraná ocorreram problemas sobre o entendimento da lei de registro, relacionado ao adjuvante ser um produto químico e sua função não o enquadrar dentro da Lei 7.802/1989 (Lei dos Agrotóxicos), onde dois adjuvantes não registrados no Ministério da Agricultura e sem nenhum cadastro nos Estados foram

autuados. As empresas fabricantes reivindicaram seus direitos e a conclusão foi que os produtos não se enquadravam na definição de Agrotóxicos e Afins e não seria necessário o registro federal e cadastros estaduais, segundo o departamento jurídico da Agência (AENDA, 2013ab).

A SBDA (Sociedade Brasileira de Defesa Agropecuária), com a coordenação técnica do CGAA/MAPA (Ministério da Agricultura), promoveu o *Workshop: Adjuvantes Agrícolas no Brasil: Situação Atual e Propostas de Marco Regulatório*, sobre os produtos conhecidos por adjuvantes comumente utilizados na calda de aplicação, com a presença de representantes de vários setores do Brasil e outros países levantando as necessidades de um melhor entendimento do assunto (SBDA, 2013; AGROPEC, 2013a).

Uma auto regulamentação estabelecida por um comitê da ASTM de número E35.22 definem as reivindicações para as misturas de tanque para a indústria e a norma padrão E1519 faz referência aos métodos de comprovação de testes, atestando que os materiais atendem aos padrões da ASTM (ASTM, 2013).

O Conselho de Produtores e Distribuidores de Agrotecnologia (CPDA, 2014), uma organização de ingredientes inertes e fabricantes de adjuvantes, certifica os adjuvantes criando padrões mínimos que devem ser seguidos para receber um selo de certificação. Sendo um programa voluntário exige que as empresas validem suas reivindicações, promovendo as nos rótulos dos adjuvantes e que todos os ingredientes usados para formular adjuvantes sejam aprovados para uso pelo EPA. Após tal processo, existe a liberdade para misturar os ingredientes e criar um adjuvante.

No Reino Unido, o Diretório de Segurança de Pesticidas (PSD - *Pesticides Safety Directorate*), os adjuvantes são definidos como substância que: (i) não seja água e (ii) não seja agroquímico, porém visa aumentar a eficácia do mesmo. Os adjuvantes foram classificados como extensores, agentes de molhamento, adesivos e de nebulização, onde a Associação de Produtores e Distribuidores Químicos oferece às empresas participantes a capacidade de se auto certificar para uso de pulverização nos EUA (RUITER; UNDERWOOD, 2004).

Não foi ainda promulgada na Europa uma legislação que harmoniza a utilização de adjuvantes. Sendo assim, os países europeus diferem um do outro em relação à legislação e suas exigências de adjuvantes referentes à parte regulatória (RUITER; UNDERWOOD, 2004).

Com o suporte de especialistas e autoridades, foi feito um estudo atualizado de pontos relevantes quanto ao uso de adjuvantes e registros em nove países da União Europeia, onde: (i) o estudo foi iniciado por *Helena Chemical Company*, dos Estados Unidos da América e conduzida pela empresa SURFAPLUS (2013) da Holanda, (ii) fornece-se uma visão geral dos requisitos que os produtores e distribuidores devem cumprir, a fim de comercializar os seus produtos na Alemanha, França, Reino Unido, Espanha, Polónia, Holanda, Bélgica e Dinamarca, (iii) explica-se a parte regulatória do adjuvante na União Europeia, bem como o impacto do REACH sobre o registro do adjuvante, (iv) o potencial de adjuvantes nesses países também é fornecido, caso haja dados disponíveis e (v) dados seriam atualizados a cada dois anos com novas informações e pela inclusão de outros países (AGROW, 2006).

Todas as referências a adjuvantes se referem ao mesmo como ingrediente inerte e: (i) definem-se agroquímicos formulados como uma mistura de um ou mais produtos puros e adjuvantes inertes, (ii) como produto a ser regulamentado, agroquímico e fertilizante sem nenhuma menção ao ingrediente inerte, (iii) pedem-se a mesma informação para todo o tipo de ingredientes inertes e (iv) apenas informações para produtos inertes: número CAS, conteúdo, nome comum e descrição da funcionalidade (SECRETARIA DE SALUD, 2014).

No Chile, segundo o *Servicio Agrícola y Ganadero*, não existem regras diferenciadas para registro de adjuvantes e os mesmos são comparados aos agroquímicos tradicionais, onde são apresentados os dados de registro tanto para produto de grau técnico como formulados. Os adjuvantes, em sua maioria, não apresentam estudos para o produto de grau técnico. Na ausência de informações, seguem-se explicações dentro da regulamentação de aplicabilidade de número 3670, onde a informação deve ser fornecida desde que seja referente ao agroquímico em avaliação e, se em caso, alguma informação não for devidamente apresentada, uma justificativa técnica deve apoiar a falta de informação (EL SAG, 1999).

No Equador, os adjuvantes não estão dentro do conceito de agroquímicos e outros, o qual é definido pela normativa andina *Decisión 436 y su Modificatoria la 767* e não existe uma legislação específica, utilizava-se o decreto de número 3609, para registro de *Plaguicidas Químicos de Uso Agrícola y Otros productos* são feitos pela agência Equatoriana *Agrocalidad*. Hoje em dia, após modificações, todas as informações técnicas do produto devem estar disponíveis para *Agrocalidad*. Caso o registro não seja pertinente a este departamento, outros caminhos são seguidos (AGROCALIDAD, 2011).

Na Colômbia, os adjuvantes são classificados como qualquer substância não agroquímica, adesiva, formadora de filme, emulsionante, diluente, umectante ou destinados a

facilitar e melhorar a ação de um agroquímico, preservando as suas características, inclusive corretores de pH e dureza de águas de acordo com o artigo 65 da Lei 101, de 1993 e resolução de número 002.713 (ICA, 2006).

2.4 Uso de surfactante organossiliconado no controle de *Brachiaria decumbens* utilizando glifosato

Os surfactantes siliconados podem ser definidos como um super espalhante que reduzem a tensão superficial estática da solução a 22 mN.m^{-1} , facilitando a penetração dentro da planta dos pesticidas sistêmicos (FRANCO; BURGA; VERONESE, 2012ab). Essa característica pode aumentar a velocidade de absorção do herbicida, aumentando a eficiência do produto na ocorrência de chuva pouco tempo após a aplicação (ANTUNIASSI et al., 2010).

Um herbicida que apresenta amplo espectro de ação no controle de plantas daninhas é o glifosato, no entanto algumas formulações de glifosato têm a limitação de demorar de três a quatro horas para penetrar dentro da planta e, se ocorrer chuva durante este período as aplicações do produto perdem eficácia no controle (FRANCO; BURGA; VERONESE, 2012ab).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura e definição das demandas regulatórias e de pesquisa

Esta Dissertação é resultado da utilização dos seguintes procedimentos para obtenção de dados: (i) pesquisa de dados na Internet nos sistemas *Google* e *Web of Science*, (ii) arquivos pessoais organizados durante a vida profissional do autor (revisão bibliográfica em periódicos científicos e em publicações de extensão), (iii) contatos pessoais (reuniões com associações do setor e simpósios sobre adjuvantes) com profissionais relacionados à área de Pesquisa e Desenvolvimento de adjuvantes de empresas privadas (informação de empresas em nível global) e (iv) contatos pessoais com profissionais de empresas públicas.

A pesquisa foi realizada pela revisão bibliográfica sobre os seguintes temas: (i) adjuvantes, (ii) adjuvantes surfactantes à base de silicone (surfactante organossiloxano modificado) e (iii) legislação.

As Tabelas 9 a 13 mostram o resultado da pesquisa.

Tabela 9 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica *Google* utilizando diferentes palavras-chave em português

Termo	Número
Adjuvantes	166.000
Surfactantes	343.000
Adjuvante agrícola	54.600
Surfactante agrícola	71.300
Surfactante siliconado	39.800
Surfactante siliconado de uso agrícola	465.000
Organo siliconado	13.900.000
Organo siliconado de uso agrícola	1.660.000
Organo siliconado modificado de uso agrícola	15.900
Trisiloxano	136.000
Organo silicone surfactante	2.610
Organo siloxano modificado copolímero de poliéter polimetilsiloxano	166.000

Tabela 10 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica *Web of Science* utilizando diferentes palavras-chave em português

Termo	Número
Adjuvantes	19
Surfactantes	13
Adjuvante agrícola	0
Surfactante agrícola	0
Surfactante siliconado	0
Surfactante siliconado de uso agrícola	0
Organossiliconado	0
Organossiliconado de uso agrícola	0
Organossiliconado modificado de uso agrícola	0
Trisiloxano	1
Organossilicone surfactante	0
Organossiloxano modificado copolímero de poliéter polimetilsiloxano	0

Tabela 11 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica *Google* utilizando diferentes palavras-chave em inglês

Termo	Número
Adjuvant	3.850.00
Surfactant	9.340.000
Agriculture adjuvant	490.000
Agriculture surfactant	750.000
Silicone surfactant	302.000
Silicone surfactant agrochemical use	74.600
Organosilicone	809.000
Organosilicone agrochemical use	710.000
Modified Organosiloxane agrochemical use	266.000
Trisiloxane	145.000
Organosilicone Surfactant	110.000
Organosiloxane modified copolymer poliéter polimethilsiloxane	196

Tabela 12 - Resultado das pesquisas efetuadas no sistema de busca catalográfica *Web of Science* utilizando diferentes palavras-chave em inglês

Termo	Número
Adjuvant	105.153
Surfactant	57.416
Agriculture adjuvant	35
Agriculture surfactant	517
Silicone surfactant	6.824
Silicone surfactant agrochemical use	14
Organosilicone	5.714
Organosilicone agrochemical use	12
Modified organosiloxane agrochemical use	0
Trisiloxane	589
Organosilicone surfactant	95
Organosiloxane modified copolymer polieter polimethilsiloxane	0

Tabela 13 - Procedimentos utilizados e principais fontes de informação

Procedimento	Fonte de informação
Pesquisa de dados na internet	<i>Google e web of science</i>
Revisão bibliográfica (periódicos)	Agrow world crop protection news, 2003-2006, farm chemicals international, 2013
Científicos e publicações de extensão)	Agrow magazine, 2006
	Agrow magazine, 2014
	Farm chemicals international issues, 2013
Contatos pessoais (empresas privadas)	Crop Protection Monthly issues, 2005-2006, Surfaplus (2013), CPDA (Council of Producers & Distributors of Agrotechnology), PPCNZ (Plant Protection Chemistry NZ), Weed Science Society of America (WSSA, 1994), Iowa State University, Compendium Herbicides, Evonik Industries
	ISAA Proceedings (International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals) (ISAA, 2004)
	ISAA Proceedings (International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals) 2010, 2013
Contatos pessoais (empresas públicas)	MAPA (Ministério da Agricultura), AGROFIT (Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários), ASTM (International, antes American Society for Testing and Materials), EPA (Environmental Protection Agency)
	ISAA Proceedings (International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals) 2010, 2013

Um número de termos que variavam e iam diminuindo a medida de sua especificidade, para os dois idiomas. Alguns autores apareceram com maior frequência sobre alguns termos como: (i) adjuvantes (UNDERWOOD, 2003, 2007), (ii) mecanismos de espalhamento explicados (VENZMER, 2011) e (iii) organossiliconados (STEVENS, 1993a, 1993b; KNOCHE, 1994; PENNER; BUROW; ROGGENBUCK, 1999; HILL, 1999).

Com relação ao uso técnico do siliconado com testes de eficácia explorando tópicos como mecanismos de ação a exemplo de fluidez estomatal, penetração cuticular, microscopia de escaneamento confocal a laser como ferramenta para verificar a fluidez estomatal, destacam-se alguns precursores como: Gaskin (1995a, 1995b), Zabkiewicz (2013), Humble, Kennedy e Simpelkamp (2004), Sieverding et al. (2006), Policello (1996) e Liu (2004).

O material será disponibilizado primeiramente na forma de publicação (manuscrita) e na forma de banco de dados (eletrônica), agilizando deste modo a busca de informação.

3.2 Uso de surfactante organossiliconado no controle de *Brachiaria decumbens* utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação)

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Produção Vegetal da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP), no período de abril a junho de 2013. Foi utilizado o delineamento experimental em blocos casualizados, com quatro repetições para cada tratamento.

Foi utilizada a espécie *Brachiaria decumbens*, sendo realizada a semeadura em vasos de capacidade de 2 L, contendo substrato Plantmax. Aos 15 dias após a semeadura foi realizado o desbaste das plantas, deixando apenas nove plantas por vaso. A aplicação dos tratamentos foi realizada 30 dias após a semeadura, quando as plantas apresentavam perfilho com cerca de cinco folhas completamente expandidas.

Foram aplicadas doses de glifosato - Roundup Original® (0, 135, 270, 540 e 1080 g.ha⁻¹), sendo cada dose aplicada juntamente com diferentes concentrações de surfactante organossiliconado - Break Thru® (0, 50 e 100 L.ha⁻¹).

Foi utilizado volume de calda de 200 L.ha⁻¹, sendo as aplicações realizadas com o auxílio de pulverizador costal, pressurizado a CO₂, utilizando o bico 8002 e com velocidade de aplicação de 1 m.s⁻¹.

Foram realizados dois ensaios, um sem a presença de chuva simulada e outro com chuva após a aplicação. A simulação de chuva foi realizada 30 minutos após a aplicação dos tratamentos, sendo aplicados 10 mm de água em cinco minutos. No dia da aplicação, a temperatura média foi de 20°C e o dia permaneceu nublado.

Foram avaliados o percentual visual de controle das plantas daninhas aos 7 e 21 dias após a aplicação dos tratamentos, por meio de escala percentual de notas, em que zero representava nenhum controle, e 100% o controle total das plantas (SBCPD, 1995). Aos 7 dias foi realizada avaliação do índice Spad e quantificação da peroxidação lipídica nas folhas, sendo que essa última análise foi realizada somente no experimento com chuva simulada.

Para a determinação do índice Spad foi utilizado medidor portátil de clorofila (clorofilômetro marca Minolta, modelo Spad-502), que permite leituras instantâneas do teor relativo de clorofila na folha sem destruí-la.

A quantificação da peroxidação lipídica foi determinada de acordo com a técnica de Heath e Packer (1968), modificada por Rama Devi e Prasad (1998). Foram macerados 100 mg do material vegetal, sendo posteriormente homogeneizado em 5 mL de solução contendo ácido tiobarbitúrico (TBA) a 0,25% e ácido tricloroacético (TCA) a 10% (0,25 g de TBA e 10 g de TCA em 100 mL de água). Em seguida, o conteúdo foi transferido para tubos de ensaio com rosca e papel filme, sendo incubado em banho-maria a 90°C, por 1 hora. Após resfriamento, o homogeneizado foi centrifugado a 8.000 r.p.m. por 15 minutos, à temperatura ambiente e, em seguida, o sobrenadante coletado de cada amostra foi submetido a leituras de absorvância em espectrofotômetro UV - visível a 560 e 600 nm. Os resultados foram expressos em nmol de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) por grama de matéria fresca.

Ao final do experimento, foram avaliadas a massa de matéria seca das plantas. Para isso, as plantas foram retiradas do vaso e cada órgão da planta foi acondicionado, separadamente, em sacos de papel. A secagem das diferentes partes da planta realizada utilizando-se o método padrão em estufa com circulação de ar forçada e com temperatura de 70°C, até massa constante. Ao final da secagem, as plantas foram pesadas em balança de precisão de 0,01 g.

Os dados obtidos foram submetidos à análise fatorial (5 doses de glifosato, 2 doses de organossiliconados, e com e sem chuva) por meio do teste F (análise de variância). Em seguida, os dados foram submetidos ao teste de Tukey (doses de silicone) e regressão (doses de glifosato), ambos a 5% de significância, com auxílio do programa estatístico Sisvar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura e definição das demandas regulatórias e de pesquisa

4.1.1 Produtos comerciais no Brasil e nos Estados Unidos da América

No Brasil a falta de entendimento sobre o tema “adjuvante” por parte dos órgãos regulatórios, das empresas e usuários, quando comparado com outros países, a exemplo dos Estados Unidos, prejudica o desenvolvimento de novos produtos no mercado.

Ao se comparar os produtos comerciais existentes e utilizados no Brasil com os grupos de adjuvantes dos EUA descritos de maneira clara, ficou caracterizada que a definição por ingrediente ativo dos grupos de adjuvantes disponíveis no Brasil não ajuda os usuários a buscar melhores alternativas de uso, onde os mesmos se confundem na sua descrição em sua forma.

4.1.2 Estimativa do tamanho do mercado de adjuvantes

Em geral, observa-se que o mercado de adjuvantes no mundo representa cerca de 2,5 a 3,5% do mercado total de agroquímicos do país considerado.

Salienta-se que a dificuldade em quantificar o tamanho do mercado de adjuvantes no mundo existe, principalmente no Brasil, devido à denominação de “outros”, dificultando ainda mais uma estimativa.

4.1.3 Surfactantes organossiliconados

Foi possível observar que os adjuvantes: (i) organossiliconados super espalhantes ficaram conhecidos pela redução da tensão superficial e eficácia superiores quando comparados aos surfactantes não iônicos orgânicos, como adjuvantes agrícolas e (ii) os organossiliconados não espalhantes indicaram existir importância na redução da tensão superficial sem espalhamento.

Melhora no desempenho dos fungicidas, inseticidas e herbicidas, utilizados em doses muito baixas, inicialmente utilizado com Roundup® na Nova Zelândia e eficazes não somente no aumento da absorção total de herbicidas, mas em diminuir o tempo necessário para evitar perda por lavagem por chuva apresenta-se como uma característica positiva.

A baixa tensão superficial, o super espalhamento e o aumento do molhamento rapidamente seriam a chave para o desempenho do mesmo, entrando através dos estômatos.

Estudos com produtos radiomarcados realizados pelo *Research Institute* da Nova Zelândia confirmaram isso.

4.1.4 Informações sobre adjuvantes organossiliconados

Stevens (1993ab) apresentou grande contribuição ao repassar informações básicas sobre o uso de adjuvantes organossiliconados até 1993.

Após 20 anos, em 2013, Zabiquievicz fez uma revisão (ISAA, 2013) sobre esta classe especial de surfactante apresentando suas propriedades físico-químicas.

4.1.5 Interesse no uso de adjuvantes

Pode-se observar que o interesse quanto ao uso dos adjuvantes continuará a ser elevado pelos benefícios que os mesmos podem trazer quando combinados de uma forma correta com ingredientes ativos diversos em diversas condições.

Neste sentido os organossiliconados abrem oportunidades para utilização de suas formas puras (ou blendas) devido aos seguintes fatores: (i) capacidade de molhamento única, (ii) propriedades penetrantes e espalhantes, (iii) molhabilidade, (iv) redução de dose e (v) potencial substituto do grupo de nonilfenol etoxilado.

As combinações de uso com agroquímicos sistêmicos, seus efeitos sobre a absorção foliar (via cuticular ou estomatal) e resistência à chuva são propriedades positivas, bem como, o desempenho fisiológico (fitotoxicidade) e os efeitos sobre a translocação dos ingredientes ativos aumentam o interesse sobre esta família de produtos.

4.1.6 Caracterização dos organossiliconados

Existem várias denominações para os adjuvantes organossiliconados.

Geralmente formados por uma cadeia principal sobre a qual cadeias laterais orgânicas de trisiloxano (principalmente, EO/PO - poliéter, ou apenas óxido de etileno - poliéter) estão ligadas.

No caso do: (i) polimetil siloxano (organo modificado polisiloxano) ter-se-á um siloxano com comprimento de cadeia com mais de quatro átomos de silício e (ii) siloxano alquil modificado como o espalhante de óleo, também é organossiloxano modificado com grupo orgânico alquilo.

4.1.7 Limitações de uso dos adjuvantes organossiliconados

São relatadas algumas limitações na literatura quanto aos surfactantes siliconados espalhantes: (i) hidrólise em pH ácido e básico, (ii) potencial de perda por lavagem dependendo do volume de água, (iii) antagonismo com outros surfactantes quando usados ao mesmo tempo e (iv) especificidade de uso para alguns herbicidas.

As limitações dos organossiliconados foram relacionadas com combinações de pulverizações agrícolas em pH muito ácido ou básico, segundo vários autores.

Misturas são preparadas e aplicadas em períodos curtos e não seria uma limitação, dependendo do momento do uso, bem como para uso em formulação, uma possibilidade, seria ajustar o pH da solução.

O antagonismo com outros surfactantes contidos dentro dos produtos agroquímicos foi explorado, mas para o agricultor torna-se difícil esta percepção e ficou restrito ao grupo dos herbicidas (glifosatos) com aminas graxas etoxiladas.

A perda por lavagem por uso excessivo do organossiliconado espalhante, seria algo a se levar em conta com relação a dose, volume de água, alvo, temperatura, sistemas de aplicação, como também os organossiliconados não espalhantes sendo possibilidades para estudo.

4.1.8 Necessidade de estudos científicos

Estudos científicos direcionados por: (i) região, (ii) cultivo, (iii) grupo químico, (iv) agroquímico, (v) condição climática, (vi) necessidade, (vii) tecnologia de aplicação e (viii) aspectos técnicos com os adjuvantes organossiliconados espalhantes e não espalhantes em sua forma pura ou blendas, solúveis em água ou óleo, em soluções de pulverização ou formulações poderiam levar a muitas descobertas importantes e benéficas para o Brasil.

4.1.9 Modo de ação dos organossiliconados

Verificou-se para os organossiliconados (organossiliconados) que o super espalhamento e a redução da tensão superficial, bem como sua ação através do mecanismo de fluidez estomatal, penetração cuticular ou combinação dos dois mecanismos, resultam em aumento da eficácia biológica no uso de vários grupos químicos.

Os diferentes adjuvantes organossiliconados (organossiliconados), usados como espalhantes de água e polimetil siloxanos usados como espalhantes de óleos, melhorando a

penetração de ingredientes ativos em substratos hidrofílicos e lipofílicos explicariam os efeitos biológicos traduzidos como benefícios.

4.1.10 Métodos para medição de tensão superficial

Existem métodos de medição da tensão superficial baseados no princípio onde: (i) as moléculas da superfície sofrem forças de atração para a fase principal, sendo necessária a aplicação de energia para separar as moléculas da superfície desta fase, (ii) o aumento da área de superfície implicando em aumento do trabalho e (iii) existe uma força necessária para aumentar a área, a qual é contraposta pela tensão superficial do líquido.

4.1.10.1 Método da placa de Wilhelmy

Já para a tensão superficial dinâmica, a qual depende da taxa da formação da interface, sendo mais significativa do que a tensão superficial estática, a tensão superficial dinâmica mudaria com o tempo, uma vez que os surfactantes precisam de um tempo para cobrir uma nova superfície criada.

Os métodos de determinação de tensão superficial dinâmica, baseiam-se no princípio da criação de uma nova superfície durante a medição e determinação da tensão superficial em função da durabilidade desta nova superfície, ou seja, o método com um tensiômetro de pressão máxima da bolha.

4.1.10.2 Método do tensiômetro de pressão máxima

Vários métodos para verificação da tensão superficial foram relatados como o método de pressão máxima de bolhas sendo uma alternativa a ser utilizada.

As análises das tensões superficiais, com posterior estudo de espalhamento, podem ajudar na distinção entre espalhamento e molhamento, como sendo uma forma de diferenciação dos produtos surfactantes siliconados e outros.

O método do tensiômetro de pressão máxima (da bolha) seria um dos métodos mais usados, para a determinação da tensão superficial dinâmica. Sucintamente, tem-se o seguinte procedimento: (i) o ar soprado através de um capilar dentro de um líquido, (ii) a pressão atinge seu máximo quando uma bolha é obtida na forma de uma hemisfera, (iii) a pressão cai com o aumento da bolha e sua separação do capilar e (iv) a pressão máxima da bolha é utilizada para o cálculo da tensão superficial.

4.1.11 Conceito de fluidez estomatal e penetração

A princípio, fluidez estomatal e penetração podem acontecer em qualquer cultura e com todas as substâncias (com tamanho de partícula menor do que a abertura de um estômato ativo) completamente solúveis em água, ou que tenham sido solubilizadas em um solvente e depois emulsionadas em água entrariam nos tecidos.

Percebeu-se que existe uma discussão sobre fluidez estomatal e não fluidez estomatal ser importante e como ocorre.

Alguns pesquisadores dizem ser importante, em muitos trabalhos, enquanto outros, reportam em seus estudos que a eficácia atribuída ao uso de herbicidas com silicone super-espalhante a fluidez estomatal não seria tão importante e sim a penetração.

A Figura 15 mostra a forma como se cortam as lâminas foliares nos estudos sobre fluidez estomatal

Ao se observar as fotos, de acordo com o brilho do corante: (i) percebe-se onde o corante está entrando na folha e (ii) a profundidade que ele entra.

Figura 15 - Representação das secções nas folhas (a) plano XZ e (b) plano XY

Foi demonstrado por PPCNZ (*Plant Protection Chemistry New Zealand*) em 2012, em estudo não publicado de propriedade da Evonik Industries AG, em estudo de microscopia confocal de escaneamento a laser sobre infiltração estomatal utilizando adjuvante organossiliconado Break Thru[®] (S200 ou S240) nas doses de 0,1 por cento sobre massa, com corante *Oregon Green 488* e corante *Rhodamine B (red)* a penetração de corantes em folhagens de espécies de folhas largas (*broad leaves*) onde: (i) o tratamento com *Rodamina B* mostrou apenas corante sobre a superfície da folha sem adjuvante (controle), delineando levemente estômatos visíveis (Figura 16a); e (ii) e na secção transversal da cutícula da folha pouca visibilidade (Figura 16e), com setas.

Cortes transversais da folha confirmaram abertura dos estômatos (Figura 16fg), conforme indicado na Figura 16 nas caixas brancas.

Ao se adicionar os surfactantes Break Thru[®] (S200 ou S240) com *Rodamina B* as células epidérmicas foram fortemente marcadas com corante (Figura 16bcfg), sendo que nas secções horizontais, o corante se acumulou no vacúolo epidérmico, mas não nas paredes celulares.

Segundo o estudo mencionado, supondo-se que o corante entrou nas células da epiderme através de suas paredes periclinais internas, após penetrar na folha através dos estômatos, pois a marcação das células epidérmicas com corante estaria sempre associada aos estômatos abertos.

Figura 16 - Superfície adaxial da folha de feijão: infiltração estomatal com corante Rhodamine B, secções da camada horizontal epidérmicas (a-d) e secções verticais (e-h)

A infiltração estomatal com a distribuição do corante Rodamina B em feijão (parte abaxial da folha) + 0,1% por peso do surfactante Break Thru[®] (S240) em células inferiores

das folhas após a infiltração dos estômatos mostraram semelhanças à superfície adaxial (Figura 17).

O corante não foi detectado abaixo das células epidérmicas (Figura 17c). As secções transversais da superfície abaxial indicaram algum acúmulo do corante nos limites do vacúolo, ou acumulando-se nas paredes das células da epiderme, que não era evidente na superfície adaxial (Figura 17cd – setas).

Figura 17 - Superfície da folha de feijão (a- abaxial) e (b- adaxial): infiltração estomatal com corante Rhodamine B + Break Thru[®] (S240) (0,1%), secções da camada horizontal (a-b) e secções verticais (c-d)

Oregon green, um corante conhecido por ser acumulado na camada de mesofilo de feijão quando os estômatos estão fechados, e assim a sua penetração nas células da folha de feijão via estomática (infiltração), com 0,1% de Break Thru[®] (S200), pode ser visualizada. Observou-se com menor e maior ampliação (Figura 18af), onde as células epidérmicas são vistas em esboço célula (*) e cada vez com mais corante (seta), tanto as células da parede do mesofilo (*) e vacúolos de células (seta) mostraram o carregamento com o corante (Figura 18e).

Inicialmente, células epidérmicas mais próximas aos estômatos abertos mostraram apenas o carregamento da parede celular, mas ao longo do tempo e com o aumento da distância a partir de células estomatais, essas ficaram cheias de corante (Figura 18).

Buscando uma investigação mais profunda sobre a infiltração estomatal, soluções com dois corantes, *Oregon green* e *Rodamina B*, em feijão foram misturados com adjuvante Break Thru[®] (S200) (0,1%) e aplicados à superfície adaxial da folha de feijão (Figura 18).

Figura 18 - Superfície abaxial da folha de feijão: infiltração estomatal com corante *Oregon green* + Break Thru[®] (S200) (0,1%), secções da camada horizontal (a-f) e secções verticais (g-h)

De acordo com a Figura 19: (i) o corante *Oregon green* ficou mais concentrado nas células guardas e paredes celulares da epiderme, (ii) o corante Rodamina B mais evidente nas células dos vacúolos (Figura 19ac), (iii) o corante *Oregon green* foi visível inundando a camada de mesofilo, tanto entre e dentro de células do mesofilo (Figura 19de) e (iv) o 'espaço' preto limitado por o corante verde é a cavidade subestomática (c).

Uma vista em secção transversal da folha (Figura 19g) mostra as diferentes fases de enchimento dos corantes individuais das folhas das células: (i) o corante Rodamina B preenchendo as células epidérmicas (R), (ii) o corante *Oregon green* preenchendo a célula epidérmica (O), (iii) duas células epidérmicas marcadas (D), (iv) a célula do mesofilo com suas paredes contendo *Oregon green* é mostrada com setas e uma célula do mesofilo preenchido com *Oregon green* mostrado com um asterisco (*), (v) nenhum corante Rodamina B foi detectado em células de mesofilo e (vi) a Figura 19f mostra a localização de sinal de *Oregon green* e os cloroplastos (azul claro) nas células do mesofilo.

Figura 19 - Superfície adaxial da folha de feijão: infiltração estomatal com corante (*Oregon green* + Rhodamine B) com surfactante Break Thru® (S200) (0,1%)

Segundo Zhu (1992), o surfactante organossiliconado atua apenas sobre as propriedades físicas da solução de aplicação da água, reduzindo a tensão superficial de soluções aquosas de pulverização tão baixo quanto 22 mN.m^{-1} , melhor retenção da pulverização sobre a superfície da planta alvo foi observada, ao ser comparada ao adjuvante nonilfenol etoxilado.

Reddy e Singh (1992) avaliaram os benefícios de adjuvantes organossiliconados na redução do período sem chuva após aplicação de herbicidas e concluíram que diferentes aumentos da absorção e translocação em plantas diferentes e a escolha de adjuvantes para herbicidas poderiam variar de espécie para espécie.

4.1.12 Absorção, retenção, redução de volume de água e cobertura

Os resultados mostraram que a redução da tensão superficial, o super espalhamento, a melhor cobertura e humectação de soluções de pulverização promovida pelo organossiliconados, estaria associado com uma melhor retenção e deposição de soluções de

pulverização nas folhas cerosas e pilosas. Isso compensaria a bioeficácia reduzida através de algumas tecnologias de aplicação, por exemplo, quando os bicos de baixa deriva são usados, gerando gotas de pulverização com cobertura incompleta. Volumes de água mais baixos poderiam ser usados para otimizar a tecnologia de pulverização e a aplicação para melhorar a eficiência através da pulverização em áreas maiores em um tempo mais curto.

4.1.13 Eficácia biológica

O aumento da eficácia biológica com a combinação de qualquer grupo químico buscando melhor absorção, penetração dos ingredientes, benefícios de melhor cobertura, penetração e redução de volume de água nos tratamentos foram demonstrados.

Os organos siloxanos combinados com agentes de bio-controle possuem efeitos sinérgicos e somatórios em sua utilização, sendo algo positivo a se explorar.

A utilização de adjuvantes não espalhantes siliconados parecem indicar algumas vantagens práticas: (i) redução da perda por lavagem; (ii) secagem mais lenta em condições quentes e secas; (iii) não havendo necessidade de combinação com umectantes; e (iv) doses de utilização mais baixas.

O aumento da eficácia biológica em produtos para proteção e plantas (agroquímicos) pelos adjuvantes organossiliconados têm sido relatados buscando explorar os mecanismos de ação como o super espalhamento através da redução da tensão superficial, a fluidez estomatal e penetração cuticular com ingredientes ativos lipofílicos e hidrofílicos.

Seus usos com grupos de agroquímicos e benefícios demonstrados, onde a baixa tensão superficial das soluções dos surfactantes organossiliconados seria a principal diferença em comparação aos surfactantes tradicionais.

4.1.14 Toxicologia e ambiente

Uma visão geral sobre a fitotoxicidade do surfactante foi publicada (GASKIN, 1995b) e uma vez que vários membros da família de organossiloxanos atendem à exigência de regulamentação EPA (*Environmental Protection Agency*) 40CFR n ° 180, 910 são isentos de tolerância em alimentos, quando utilizados como ingredientes inertes, o que implica em nenhuma citotoxicidade.

Ao longo do tempo, foram relatados maiores efeitos tóxicos dos adjuvantes organossiliconados no controle e susceptibilidade de artrópodes de corpo mole, como também afetando a sobrevivência de outros insetos e ácaros.

4.1.15 Registro de organossiliconados

No Brasil, levando-se em conta os aspectos legais sobre a regulamentação de agrotóxicos, os adjuvantes recomendados com aplicação de agroquímicos têm sido submetidos à análise dos órgãos competentes perante a legislação relativa aos produtos agrotóxicos e tiveram 3 momentos: (i) até 1990 não eram regulamentados, porém registrados como agroquímicos; (ii) de 1990 até 2002, podiam ser registrados legalmente como agroquímicos; e (iii) de 2002 em diante, voltaram a não ser registrados e autoridades governamentais realizaram registros.

No Brasil existe a necessidade de revisão e harmonização das definições sobre o assunto “adjuvante”. Contradições são frequentes com relação ao tema, onde as poucas definições de grupos existentes para os adjuvantes induzem ao entendimento equivocado por parte do mercado sobre estes produtos.

Bulas e recomendações de uso por parte das empresas fabricantes de agroquímicos e o entendimento do usuário final tornam-se incorretas. Entender a terminologia, comparar e entender os usos mundialmente dos adjuvantes, bem como explorar em detalhes o que existe disponível no Brasil abrirá um caminho para melhor entendimento destes produtos e suas aplicações.

Trabalhos e esforços começaram em 2012, envolvendo a AENDA (Associação Brasileira de Defensivos Genéricos) e representantes de empresas produtoras de adjuvantes e pesquisadores, no sentido de buscar um melhor entendimento do assunto, para apresentação de uma proposta ao MAPA, no sentido de criar classificações adequadas aos produtos “adjuvantes” existentes no mercado.

4.2 Uso de surfactante organossiliconado no controle de *Brachiaria decumbens* utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação)

A partir dos dados obtidos foi possível observar que no experimento com chuva simulada, aos sete dias após a aplicação dos tratamentos (DAP) não foram verificadas diferenças significativas no percentual de controle de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas a diferentes doses de silicone (Tabela 14). No entanto, aos 21 DAP, foram observadas diferenças no controle de plantas daninhas entre as doses de silicone utilizadas juntamente com a menor dose de glifosato (135 g.ha⁻¹).

Tabela 14 - Percentual de controle de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 7 e 21 dias após a aplicação dos tratamentos (DAP). Piracicaba, SP. 2013

aplicação dos tratamentos (DAP): Fluência, 31. 2013						
Doses de glifosato	Doses de silicone (mL.ha ⁻¹)					
(g.ha ⁻¹)	0	50	100	0	50	100
	7 DAP			21 DAP		
	Com chuva simulada					
0	0 ^{ns}	0	0	0 a*	0 a	0 a
135	5	5	3	23 c	38 b	73 c
270	15	15	16	90 a	90 a	95 a
540	15	18	20	95 a	95 a	100 a
1080	16	16	18	100 a	100 a	100 a
CV (%)	28,83			10,57		
DMS (%)	7,20			12,07		
	Sem chuva simulada					
	0	50	100	0	50	100
	7 DAP			21 DAP		
	0 a	0 a	0 a	0 a	0 a	0 a
	8 a	11 a	10 a	40 c	75 b	95 a
135	18 a	23 a	22 a	83 b	88 ab	100 a
270	16 b	20 b	28 a	85 a	100 a	100 a
540	20 b	19 b	30 a	100 a	100 a	100 a
1080	27,02			13,66		
CV (%)	7,35			16,67		
DMS (%)						

* Médias seguidas por letras iguais nas colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância. ^{ns}: não significativo

No experimento em que não houve a presença de chuva simulada, a aplicação de silicone juntamente ao glifosato proporcionou diferenças significativas no controle das plantas daninhas já nos primeiros 7 DAP, sendo que estas diferenças foram evidenciadas quando ocorreu a utilização de silicone associada às doses de 540 e 1080 g.ha⁻¹ de glifosato (i.a.). Nesses tratamentos a dose de 100 mL.ha⁻¹ de silicone proporcionou aumento de 75 e 50% no controle das plantas daninhas, respectivamente, quando comparados com os tratamentos sem a aplicação de silicone.

No entanto, aos 21 DAP, as diferenças no percentual de controle somente foram evidenciadas em baixas doses de glifosato (135 e 270 g.ha⁻¹ do i.a.). A dose de 135 g.ha⁻¹ do i.a. associada a 100 mL.ha⁻¹ de silicone proporcionou aumento de 137% na eficiência de controle de *Brachiaria decumbens*.

O efeito observado com a adição de silicone na menor dose de glifosato pode ser resultado da propriedade do silicone de reduzir a tensão superficial da gota, facilitando então o espalhamento, e proporcionando maior área de contato entre a superfície foliar e herbicida, o que leva ao aumento da absorção (VAN VALKENBURG, 1982; STEVENS et al., 1991, 1994). Além disso, de acordo Balneaves, Gaskin e Zabkiewicz (1993), a utilização de sub

doses de herbicida é o que permite que os efeitos de diferentes surfactantes sobre herbicida sejam melhores avaliados.

No entanto, alguns trabalhos mostram que os efeitos da aplicação de doses de silicone podem ser observados também em doses maiores de glifosato. Franco, Burga e Veronese (2012ab) que realizaram simulação de chuva 1 hora após a aplicação dos tratamentos e encontraram diferenças para a aplicação de silicone (0 a 200 mL.ha⁻¹) em doses maiores de glifosato (720 e 1080 g.ha⁻¹), no controle de *Cynodon dactylon*. Efeitos da aplicação destas mesmas doses de silicone em doses maiores de glifosato (360, 480 e 720 g.ha⁻¹), também foram observadas nas espécies *Ipomoea grandifolia*, *Euphorbia heterophylla*, *Senna obtusifolia* e *Echinochloa colonum* (FRANCO; BURGA; VERONESE, 2012ab).

Neste experimento, o efeito do glifosato observado somente na menor dose pode estar relacionado à época de realização do experimento, período em que as plantas daninhas estavam menos vigorosas, necessitando de menores doses do herbicida para o controle.

As análises de regressão mostraram que aos 7 DAP, no experimento com chuva simulada, as doses de 800, 691 e 787 g.ha⁻¹ de glifosato foram as que proporcionaram maior percentual de controle de *Brachiaria decumbens*, quando associadas a 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹ de silicone, respectivamente (Figura 20a). Sem a presença de chuva, as melhores doses de glifosato passaram a ser as doses de 793, 668 e 797 g.ha⁻¹, quando aplicadas juntamente com 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹ de silicone, respectivamente (Figura 20b).

Aos 21 DAP, onde houve a presença de chuva simulada, observou-se que a dose de glifosato mais eficiente para o controle de *Brachiaria decumbens* sem a associação com silicone foi de 805 g.ha⁻¹. A aplicação do silicone proporcionou que doses menores de glifosato passassem a ser mais eficientes no controle, evidenciando valores de 733 g.ha⁻¹, quando aplicada juntamente com 50 mL.ha⁻¹ de silicone e 726 g.ha⁻¹, quando aplicada com 100 mL.ha⁻¹ (Figura 20c).

Nesta mesma data, as plantas que não foram submetidas à chuva simulada foram controladas de forma mais eficiente na presença de 805 g.ha⁻¹ de glifosato, quando não aplicado o silicone. A aplicação do silicone proporcionou maior eficiência de controle para as doses de 733 e 726 g.ha⁻¹ do i.a., quando associadas a 50 e 100 mL.ha⁻¹ de silicone, respectivamente (Figura 20d). As equações de regressões e seus respectivos valores do coeficiente de determinação para as variáveis analisadas podem ser observados na Tabela 15.

Figura 20 - Percentual (Pc, %) de controle de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato (D, g.ha⁻¹) juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 7 e 21 dias após a aplicação dos tratamentos (DAP). Piracicaba, SP. 2013

Tabela 15 - Equações de regressão ajustadas para as variáveis avaliadas em plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Piracicaba, SP. 2013

Avaliação	Dose de silicone (mL.ha ⁻¹)	Com chuva simulada		Sem chuva simulada	
		Equação	R ²	Equação	R ²
Percentual de Controle (7DAP)	0	$y = -3E-05x^2 + 0,048x + 0,3346$	0,89	$y = -3E-05x^2 + 0,0476x + 2,0385$	0,84
	50	$y = -4E-05x^2 + 0,0553x - 0,0577$	0,95	$y = -5E-05x^2 + 0,0668x + 2,4808$	0,83
	100	$y = -4E-05x^2 + 0,0636x - 1,1615$	0,92	$y = -5E-05x^2 + 0,0797x + 0,7308$	0,98
Percentual de Controle (21DAP)	0	$y = -0,0002x^2 + 0,3219x + 5,5385$	0,90	$y = -0,0002x^2 + 0,3035x - 0,6923$	0,90
	50	$y = -0,0002x^2 + 0,2932x + 25,846$	0,70	$y = -0,0002x^2 + 0,2957x + 4,8462$	0,92
	100	$y = -0,0002x^2 + 0,2906x + 27,692$	0,69	$y = -0,0002x^2 + 0,2987x + 17,077$	0,85
Valor Spad	0	$y = -0,0117x + 30,351$	0,77	-	-
	50	$y = -0,0053x + 23,21$	0,77	-	-
	100	$y = -0,0044x + 23,652$	0,69	-	-
Peroxidação Lipídica	0	$y = 0,0233x + 13,36$	0,94	-	-
	50	$y = 0,0227x + 19,366$	0,96	-	-
	100	$y = 0,0267x + 20,992$	0,81	-	-
Massa seca	0	$y = 7E-07x^2 - 0,001x + 0,3989$	0,87	$y = 7E-07x^2 - 0,001x + 0,3706$	0,76
	50	$y = 9E-07x^2 - 0,0013x + 0,4587$	0,84	$y = 9E-07x^2 - 0,0014x + 0,4455$	0,81
	100	$y = 5E-07x^2 - 0,0008x + 0,2515$	0,72	$y = 5E-07x^2 - 0,0007x + 0,2545$	0,72

Um dos sintomas do efeito do herbicida no controle das plantas daninhas é o amarelecimento das folhas, este sintoma pode ser elucidado por meio da análise do valor Spad (Tabela 16). No experimento com chuva simulada, nas plantas em que foram aplicados 135 g.ha⁻¹ de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado foi observada a redução no teor de clorofila, houve redução de 29 e 25% do índice Spad para as doses de 50 e 100 mL.ha⁻¹ de silicone, respectivamente, quando comparadas com o controle. Nas demais doses não foram observadas diferenças significativas do valor Spad com a adição de silicone. Quando não ocorreu a presença de chuva simulada, também não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos realizados.

Os modelos de regressão para esta variável mostraram que houve redução linear do valor Spad na medida em que foi aumentada a dose de glifosato aplicada, esse desempenho foi observado para as três doses de surfactante organossiliconado utilizado (Tabela 16).

Tabela 16 - Valor Spad de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos sete dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013

Dose de glifosato (g.ha ⁻¹)	Dose de silicone (mL.ha ⁻¹)					
	0	50	100	0	50	100
	Com chuva simulada			Sem chuva simulada		
0	32,1 a ¹	24,8 a	25,0 a	28,3 a	25,2 a	26,9 a
135	31,2 a	22,2 a	23,5 a	25,4 ab	21,8 a	21,5 ab
270	23,7 b	20,1 a	20,5 a	21,9 bc	23,9 a	21,6 ab
540	21,6 b	20,2 a	20,7 a	20,6 bc	19,7 a	21,1 ab
1080	19,5 b	18,1 a	19,6 a	19,1 c	23,6 a	20,3 b
CV (%)	14,6			13,7		
DMS (%)	6,8			5,9		

¹ Médias seguidas por letras iguais nas colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância

A diminuição do teor de clorofila das plantas, mensurada indiretamente por meio do valor Spad, é um efeito secundário do herbicida glifosato (COLE, 1985).

Esse herbicida inibe a síntese de ácido δ -aminolevulínico (AAL), que é um dos precursores da biossíntese de clorofila (KITCHEN; WITT; RIECK, 1981; NILSON, 1985; MOLDES, 2006).

A redução do teor de clorofilas pela aplicação de glifosato levou ao aumento da peroxidação lipídica (Tabela 17). A adição de 100 mL.ha⁻¹ de silicone proporcionou o

aumento de 72% na peroxidação lipídica com a dose de 135 g.ha⁻¹ e 82% com a dose de 540 g.ha⁻¹ de glifosato, quando comparado com o tratamento controle.

Os modelos de regressão evidenciaram o aumento linear do nível de peroxidação lipídica em plantas de *Brachiaria decumbens*, a partir do incremento das doses de glifosato, desempenho que foi verificado para todos os tratamentos com silicone utilizados (Figura 21).

Figura 21 - Valor Spad (Vs) e Peroxidação lipídica (PL, nmol[tbars].g⁻¹[matéria fresca]) de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹, com a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos sete dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013

Os pigmentos clorofilianos, especificamente os carotenoides, funcionam como estruturas fotoprotetoras (TAIZ; ZEIGER, 2009). O mecanismo de fotoproteção envolve a supressão dos estados triplete da clorofila, evitando a formação de oxigênio singlete (O₂) via sensibilização, ou seja, transferência de energia triplete da clorofila para o carotenoide (CARDOSO, 1997; TAIZ; ZEIGER, 2009). Portanto a redução de carotenoides leva ao aumento de radicais livres nas plantas, o que desencadeia uma série de processos dentro das plantas como, por exemplo, a peroxidação lipídica, que está relacionada com o dano ocasionado pelos radicais livres à membrana lipídica das células. Esses danos na membrana lipídica levam a perda de seletividade da membrana, extravasamento de conteúdo da célula e, consequentemente, morte da célula (BLOKHINA; VIROLAINEN; FAGERSTEDT, 2003).

Tabela 17 - Peroxidação Lipídica (PL – nmol TBARS g⁻¹ MF) de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹, com a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos sete dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013

Doses de Glifosato (g.ha ⁻¹)	Doses de silicone (mL.ha ⁻¹)		
	0	50	100
0	12,2 a	19,2 a	15,2 a
135	15,5 b	21,1 ab	26,7 a
270	23,8 a	28,6 a	28,1 a
540	24,0 b	29,6 b	43,7 a
1080	38,6 a	44,3 a	45,5 a
CV (%)	9,98		
DMS (%)	17,41		

* Médias seguidas por letras iguais nas colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância

A redução dos pigmentos clorofilianos também pode levar a diminuição da taxa fotossintética, desta forma, ocorre também menor produção de fotoassimilados, que poderia ser utilizado no acúmulo de massa da planta. Portanto, plantas com menores teores de clorofila, representado pelo valor Spad, também apresentaram menor quantidade de massa seca (Tabela 18).

A partir dos dados de massa secas das plantas, observou-se que na dose de 135 g.ha⁻¹ do i.a., a aplicação de 100 mL.ha⁻¹ de silicone proporcionou diminuição de 68% na massa seca das plantas em relação ao controle, no experimento com chuva simulada (Tabela 18).

Tabela 18 - Massa seca de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 30 dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, SP. 2013

Doses de Glifosato (g.ha ⁻¹)	Doses de silicone (mL.ha ⁻¹)					
	0	50	100	0	50	100
	Com chuva simulada			Sem chuva simulada		
0	1,35 a*	1,61 a	0,95 b	1,35 b	1,61 a	0,95 c
135	0,69 a	0,63 ab	0,22 b	0,46 a	0,49 a	0,258 a
270	0,38 a	0,35 a	0,21 a	0,34 a	0,33 a	0,237 a
540	0,35 a	0,29 a	0,15 a	0,32 a	0,22 a	0,20 a
1080	0,29 a	0,27 a	0,15 a	0,23 a	0,22 a	0,19 a
CV (%)	24,24			24,58		
DMS (%)	0,35			0,24		

* Médias seguidas por letras iguais nas colunas não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância

Os modelos de regressão evidenciaram para o experimento com chuva simulada, que as plantas de *Brachiaria decumbens* apresentaram menor teor de massa seca nas doses de 714, 722 e 800 g.ha⁻¹ de glifosato, quando associado as doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹ de silicone, respectivamente (Figura 22a). Por outro lado, sem a presença de chuva simulada, as plantas apresentaram menor quantidade de massa seca em quando submetidas a doses de 714, 778 e 700 g.ha⁻¹ do i.a., quando aplicadas com 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹ de silicone, respectivamente (Figura 22).

Figura 22 - Massa seca de plantas de *Brachiaria decumbens* submetidas à aplicação de doses de glifosato juntamente com surfactante organossiliconado nas doses de 0, 50 e 100 mL.ha⁻¹, com e sem a realização de chuva simulada de 10 mm. Avaliações realizadas aos 30 dias após a aplicação dos tratamentos. Piracicaba, 2013

4.3 Considerações finais

4.3.1 Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura e definição das demandas regulatórias e de pesquisa correspondentes

A vantagem do adjuvante organossiliconado estaria em variações de quantidade e estrutura, podendo se criar uma variedade de produtos sob medida para um certo desempenho ou ações específicas.

Observou-se também que permitem penetração de uma quantidade maior do ingrediente ativo na planta em condições difíceis conferindo resistência a chuva nas pulverizações agrícolas, podendo permitir a redução dos volumes de pulverização.

Muitos experimentos de campo com ampla gama de cultivos em todos os continentes, institutos independentes e serviços de extensão rural os adjuvantes organossiliconados atestaram tais benefícios.

Pensando-se no efeito fitotóxico, sua degradação rápida pode ser uma vantagem ambiental, em comparação a outros surfactantes não iônicos como o nonil fenol etoxilado,

como sendo uma alternativa à substituição do mesmo em alguns casos, usando doses muito menores.

Os mesmos são relativamente benignos ao ambiente, porém, com capacidade de matar insetos e ácaros por "afogamento" físico ou processo de asfixia que ocorre por cobertura completa ou imersão dos insetos, como relatados por alguns pesquisadores.

Os organossiliconados somente podem atingir o conceito de “fluidez estomatal” se o mesmo for super espalhante e reduzir tensão superficial de maneira significativa, diferente dos organossiliconados penetrantes.

Em alguns casos o super espalhamento e inundação estomática são bons e alguns casos não necessários, mas podem ser ruins por provocar perda por escorrimento, dependendo de alguns fatores.

Ficou evidente que a redução de tensão superficial muito baixa, sem o super-espalhamento, possa ser a chave para o desempenho do adjuvante organossiliconado com herbicidas e surfactante organossiliconado não espalhante combinados com fungicidas, inseticidas e reguladores vegetais etc de plantas não foram estudados.

Qualquer revisão dos silicões deveria referenciar o trabalho de Humble, Kennedy e Simpelkamp (2004), sobre adjuvantes organossiliconados que não espalham, pouco conhecido o fato do surfactante organossiliconado a exemplo do não espalhante ser um bom adjuvante.

No Brasil, as discussões a respeito do tema adjuvantes estão em andamento e mostram a existência de um consenso a respeito, onde a comparação com os Estados Unidos da América podem trazer benefícios para o setor, na busca de uma regulamentação mais acertiva.

4.3.1.1 Classes de adjuvantes, produtos comerciais no Brasil e grupos de adjuvantes utilizados nos Estados Unidos da América

Com base nas informações levantadas: (i) a falta do entendimento sobre o tema adjuvante e (ii) as poucas e incorretas definições existentes para consultas, faz com que os órgãos regulatórios, as empresas e usuários, não tenham como se orientar e se beneficiar das tecnologias existentes.

Pelo que se observou nos levantamentos, definindo-se uma associação específica das categorias dos adjuvantes, ficaria mais fácil o entendimento destes no Brasil.

O sistema de consulta sobre os vários tipos de adjuvantes existentes e suas funcionalidades, dentro do mercado americano, seria um caminho para buscar as soluções

técnicas de acordo com as necessidades locais e possíveis buscas de produtos similares, atualmente classificados de forma errônea, ou ainda não existentes.

4.3.1.2 Estimativa do tamanho do mercado de adjuvantes

Ao se criar uma associação específica e definir melhor as categorias a exemplo do que acontece nos Estados Unidos da América, como observado no alinhamento entre o CPDA, o EPA e os usuários, esta tarefa tornar-se ia mais simples no Brasil, sendo a sua quantificação facilitada.

Trabalhos foram iniciados por parte do governo (MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) com apoio da comunidade científica e das empresas através de uma melhor regulamentação, a qual se abriria caminho para uma estimativa qualitativa e quantitativa mais adequada sobre este mercado.

4.3.1.3 Surfactantes organossiliconados

As análises das informações sobre a utilização e o desempenho dos adjuvantes organossiliconados mostraram muitos dados científicos, mas devem continuar.

A pesquisa indicou alguns pontos entre as variações de produtos, para estudos posteriores: (i) o super espalhamento pode não ser essencial para a atividade; (ii) o mecanismo de ação com herbicidas acontece através da fluidez estomatal, sob altas temperaturas ou baixa umidade do filme umectante (produzido pelo super espalhante), o qual secaria tão rapidamente que eles não seriam eficazes com todos os herbicidas e (iii) a fluidez estomatal é um conceito importante, mas não seria a resposta completa para tudo, porque estômatos, geralmente, localizam-se na parte inferior da folha e a solução atinge a parte adaxial da folha.

4.3.1.4 Histórico

Baseado nas informações sobre os organossiliconados, verifica-se muitos aspectos disseminados em vários países, principalmente, na Nova Zelândia e Estados Unidos, como os primeiros a usar esta tecnologia.

No Brasil, o organossiliconado ainda não obteve uma exploração adequada em função do próprio sistema regulatório e falta de conhecimento profundo deste grupo de produtos.

Uma sugestão seria um maior contato com literaturas, empresas, pesquisadores, fabricantes para o melhor entendimento e suas possibilidades de uso, como seus potenciais benefícios.

4.3.1.5 Interesse no uso de adjuvantes

Os mercados vão continuar sua busca por produtos especiais e menos tóxicos, bem como alternativas para auxiliar os produtos fitossanitários existentes a realizar seu trabalho.

O Brasil e algumas regiões da América do Sul apresentam potenciais de desenvolvimentos, devido à pouca exploração do tema ocorrida ao longo dos últimos anos.

4.3.1.6 Caracterização dos organossiliconados

A denominação de organossiliconados pode causar confusão, pois é ao mesmo tempo organossiloxano, organossiliconado e organossiloxano modificado e o termo trisiloxano para esses produtos não estaria completamente certo, mas em geral são aceitos. Organossiliconados 100% não diluídos seria uma opção de denominação.

4.3.1.7 Limitações de uso dos adjuvantes organossiliconados

Quanto ao uso de organossiliconado, a formulação de concentrados aquosos com trisiloxano deve ser feita com ajuste do pH neutro, aumentando o período de vida útil da formulação em tanque de mistura, bem como misturas preparadas e aplicadas no mesmo dia não seriam afetadas pelo fator de pH.

O antagonismo com outros surfactantes contidos nos produtos agroquímicos deve ser melhor explorado para cada situação específica.

4.3.1.8 Modo de ação dos organossiliconados

A fluidez estomatal não é o principal meio de aumento de eficácia isoladamente.

A ação penetrante dos organossiliconados (não espalhantes) pode ser uma opção para o uso com grupos dos herbicidas não seletivos, mas também com herbicidas seletivos como por exemplo no cultivo de milho e em cereais, e todos os fungicidas sistêmicos em cereais, batatas, frutas e legumes.

4.3.1.9 Tensão superficial e espalhamento

Com relação ao adjuvante organossiliconado, medição da tensão superficial juntamente com métodos de testes para uma classificação adequada, sobre a capacidade de espalhamento e não espalhamento dos mesmos, diferenciariam o molhamento do espalhamento: (i) reivindicação de teste para surfactante não iônico e agente molhante: Ensaio ASTM método D-1331, o qual é usado para determinar a tensão dinâmica.

Nos Estados Unidos da América, um agente molhante deve reduzir a tensão superficial de 45 dinas.cm^{-1} a uma concentração de 0,5 por cento em massa, sendo esta especificação muito superficial onde a maioria dos adjuvantes pode passar, mas atualmente existe uma discussão para reduzir esta concentração para 0,025 por cento; e (ii) reivindicação de teste para agente espalhante: Atualmente o CPDA permite usar a forma de agente humectante e molhante de forma intercambiável e ao meu ver as diferenças sobre produtos siliconados comparadas aos produtos convencionais como o grupo de nonil fenol etoxilado não ficam claras. O método da ASTM D2578 ou outros métodos de ensaio sobre ângulo de contato atenderiam uma reivindicação sobre agente espalhante, com distinção entre espalhamento e molhamento como uma forma de diferenciação para adjuvantes organossiliconados.

4.3.1.10 Conceito de fluidez estomatal e penetração

A pesquisa mostrou que existem discussões sobre a importância e ocorrência da fluidez estomatal.

A princípio, fluidez estomatal e penetração podem acontecer com qualquer cultivo e com todas as substâncias, com tamanho de partícula menor do que a abertura de um estômato e ativos completamente solúveis em água, ou que tenham sido solubilizados em um solvente e depois emulsionados em água entrariam nos tecidos.

Avaliações em cultivos estressados com estômatos fechados (sob intenso calor e umidade relativa baixa), comparando resultados quanto à eficácia com herbicidas em situações de não estresse com organossiliconados super espalhantes e não espalhantes, podem indicar se a fluidez estomatal seria ou não a principal via de eficácia.

4.3.1.11 Absorção, retenção, redução de volume de água e cobertura

Foram demonstradas que: (i) a redução da tensão superficial, (ii) o super espalhamento e (iii) a melhor cobertura e umectação de soluções de pulverização promovida pelo organossiliconados, estariam associadas com a melhor retenção e deposição de soluções de pulverização nas folhas cerosas e pilosas.

Todos os aspectos mencionados, juntamente com a redução do volume de água em aplicações, seriam um diferencial da tecnologia a ser explorado no Brasil otimizando a tecnologia de aplicação através da pulverização em áreas maiores, em um tempo mais curto pelo uso dos adjuvantes super espalhantes.

4.3.1.12 Eficácia biológica

Pelo que foi estudado, o super espalhamento seria uma fonte de desempenho do adjuvante organossiliconado, porém podendo não ser a única maneira, quando ensaios de campo com herbicidas à base de sulfonilureia, imidazalinone, e auxina o com surfactante organossiliconado não espalhante foram pelo menos tão eficazes quanto o super espalhante.

4.3.1.13 Toxicologia e meio ambiente

O termo toxicidade leva a conclusões equivocadas e controversas sobre o surfactante organossiliconado ser comparado à um inseticida e seu modo de ação. Os organossiliconados são relativamente benignos ao ambiente, mas eles têm a capacidade de matar insetos e ácaros.

Trata-se de um afogamento, processo físico de asfixia que ocorre por cobertura completa ou imersão dos insetos.

Existem poucos estudos com abelhas onde surfactante organossiliconado foi incluído, como também sua fitotoxicidade plantas e são controversos devendo ser interpretados de maneira cuidadosa, necessitando mais pesquisas a respeito.

4.3.1.14 Registro de organossiliconados

A regulamentação deve levar em conta esses produtos como químicos que estarão sendo combinados com agroquímicos e agindo no ambiente.

Com relação ao surfactante organossiliconado, métodos de teste para uma classificação adequada, sobre sua capacidade de super espalhamento ou não espalhamento, comparado a outros surfactantes seria positivo para a sua diferenciação.

Em alguns países os adjuvantes são classificados como materiais inertes ou diluentes adicionados aos agroquímicos ou fertilizantes de plantas.

O modelo de registro de adjuvantes dos Estados Unidos da América se mostra adequado e simples ao que poderia ser aplicado de maneira similar no Brasil.

Nos Estados Unidos da América, os adjuvantes usados em misturas de tanque: (i) nos estados de Washington e Califórnia devem ser registrados antes da venda, (ii) outros estados podem ou não regulamentar de alguma forma e (iii) não há regulamentação federal para mistura.

Dentro do EPA (*Environmental Protection Agency*), os adjuvantes são classificados como inertes. Alguns Estados Americanos, ao receber a informação sobre a venda de um adjuvante, verificam dentro do sistema do EPA o cadastro do mesmo como inerte, seguindo

regras e após verificação, o Estado possui liberdade para solicitar dados e testes adicionais do adjuvante.

No Canadá, os adjuvantes são regulamentados pela Agência Reguladora de Pragas (PMRA) *Pest Management Regulatory Agency* (PMRA) da seção de Saúde do *Health Canada*, onde cada adjuvante deve ser avaliado e comprovada sua segurança e eficácia com cada ingrediente ativo a ser combinado, uma exigência rigorosa que evita seu uso generalizado e o atual conteúdo questionável nos Estados Unidos.

No México, segundo o regulamento sobre registros de agroquímicos, fertilizantes, substâncias tóxicas e materiais perigosos, os adjuvantes não necessitam de registro.

4.3.2 Uso de surfactante organossiliconado no controle de *Brachiaria decumbens* utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação)

O uso de surfactante organossiliconado Break Thru[®] (dose de 100 mL.ha⁻¹) utilizando glifosato (135 g.ha⁻¹ de i.a), em condições controladas (casa de vegetação), demonstrou aumento de eficácia em *Brachiaria decumbens* mesmo em condições de chuva (10 mm) simulada 30 minutos após a aplicação, resultando na redução da massa de matéria seca e do índice Spad, e no aumento da peroxidação lipídica.

5 CONCLUSÕES

5.1 Identificação de oportunidades referentes à utilização de organossiliconado na agricultura

Os adjuvantes organossiliconados podem ser usados de modo geral para herbicidas, fungicidas, inseticidas, reguladores vegetais, fertilizantes foliares e biopesticidas, devido às características toxicológicas e ambientais favoráveis, bem como os benefícios proporcionados melhorando a ação dos produtos.

Dentre os benefícios proporcionados, destaca-se a maior penetração, absorção, retenção e cobertura de ingrediente ativo devido ao conceito de fluidez estomatal e penetração cuticular, que pode permitir redução do volume de água que evita perda por escoamento e permite melhor eficiência no manejo de problemas fitossanitários.

Os adjuvantes organossiliconados não são iguais. Para se obter melhores resultados, é importante considerar: (i) as condições ambientais, (ii) as espécies vegetais, (iii) os sistemas de aplicação, (iv) o sistema de cultivo como um todo, (v) os ingredientes ativos e (vi) o alvo.

5.2 Definição de demandas regulatórias e de pesquisa

5.2.1 Definição de demandas regulatórias

A criação de uma regulamentação clara e simples é necessária, utilizando a normatização existente nos Estados Unidos como referência. Conforme discutido no *Workshop sobre Adjuvantes Agrícolas no Brasil*, promovido pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), o adjuvante deve ser tratado como um produto químico, o qual estará sendo combinado com os produtos agroquímicos existentes no mercado.

5.2.2 Definição de demandas de pesquisa

Demandas de pesquisa, como estudar os diferentes adjuvantes organossiliconados com relação às suas propriedades, as possibilidades de novas combinações personalizadas que forneçam o melhor desempenho quanto à retenção possível e espalhamento maior, cobrindo as superfícies.

Levantamento das patentes existentes, bem como material ainda não compilado, incluindo produtos do passado e novos e compilação das informações disponíveis e criação de banco de dados seriam algo importante a ser considerado.

5.3 Avaliação do efeito da adição de surfactante organossiliconado associado ao uso de glifosato no controle de *Brachiaria decumbens*, com a ocorrência de chuva simulada em condições controladas (experimento em casa de vegetação)

O surfactante organossiliconado foi eficiente no controle de *Brachiaria decumbens* utilizando glifosato em condições controladas (casa de vegetação) e com chuva simulada.

A propriedade do adjuvante organossiliconado em doses baixas, combinado com o glifosato e seu mecanismo de ação atuando em condições de chuva através da (i) fluidez estomatal e ou (ii) penetração cuticular e absorção, resultou em aumento de eficácia.

REFERÊNCIAS

- AGROCALIDAD. **Agrocalidad normativa insumos agrícolas**. 2011. Disponível em: <<http://www.agrocalidad.gob.ec/normativa-insumos-agricolas/>>. Acesso em: 01 nov. 2013.
- AGROFIT. Brasília: Ministério Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2013. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 01 nov. 2013.
- AGROLINK. Mercado mundial de adjuvantes agrícolas. **Agrolink notícias**, 2013. Disponível em: <http://www.agrolink.com.br/noticias/mercado-mundial-de-adjuvantes-agricolas-deve-crescer-5-3--ate-2018_183527.html>. Acesso em: 01 out. 2013.
- AGROPEC. 2013a. Disponível em: <<http://www.defesaagropecuaria.com>>. Acesso em: 01 dez. 2013.
- AGROPEC. Empresa de Consultoria em Defesa Agropecuária, Sociedade Brasileira de Defesa Agropecuária. **Adjuvantes agrícolas no Brasil situação atual e proposta de revisão do marco regulatório**: adjuvantes no Brasil. Brasília: MAPA, 2013b. Workshop. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/Agropec2/apresentao-de-flvio-matarazzo-junior>>. Acesso em: 10 dez. 2013.
- AGROPROFESSIONAL. **Global adjuvant market forecast**. 2013. Disponível em: <<http://www.agprofessional.com/news/Global-adjuvant-market-forecast-to-reach-217-billion-230653041.html>>. Acesso em: 10 jan. 2014.
- AGROW. **Organossiliconado surfactants - adjuvants and additives in crop protection by Duncan Allison**: PJB Publ., 2003. 151 p.
- _____. **Adjuvants and additives in crop protection DS 256**. London: Informa UK Publ., 2006. 235 p.
- _____. **Agra-net**. 2014. Disponível em: <<https://agra-net.net/agrow/>>. Acesso em: 01 jul. 2014.
- ANTUNIASSI, U.R.; CORREA, M.R.; NEGRISOLI, E.; VELINI, E.D.; PERIM, L.; OLIVEIRA, R.B. Influência de adjuvantes e períodos de chuva na aplicação de Haloxyfopmetil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 27., 2010, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2010. p. 3419-3423.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS GENÉRICOS. 2013a. Disponível em: <http://www.aenda.org.br/index.php?option=com_content&view=article&id=254:adjuvante-indispensavel-mas-sem-lei&catid=49&Itemid=174>. Acesso em: 01 jul. 2014.
- _____. **Informativo AEN-0704 /2013: VIGNA é entrevistada pela Agrow sobre adjuvantes**. 2013b. Disponível em: <<http://www.aenda.org.br>>. Acesso em: 01 jul. 2014.
- _____. **Informativo AEN-0641: situação do Nonil e Alquil Fenol**. 2014. Disponível em: <<http://www.aenda.org.br>>. Acesso em: 01 agosto. 2014.

BALNEAVES, J.M.; GASKIN, R.E.; ZABKIEWICZ, J.A. The effect of varying rates of glyphosate and an organosilicone surfactant on the control of gorse. **Annals of Applied Biology**, United Kingdom, v. 122, p. 531-536, 1993.

BAYLIS, A. **Market scope understanding adjuvants**. 2014. Disponível em: <<http://www.crop-protection-monthly.co.uk/>>. Acesso em: 01 fev. 2014.

BLOKHINA, O.; VIROLAINEN, E.; FAGERSTEDT, K.V. Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review. **Annals of Botany**, London, v. 91, n. 2, p. 179-194, 2003.

BONNINGTON, L.S. Fate of organosilicone surfactants. In: THOMAS, P. KNEPPER, PIM DE VOOGT, DAMIA, BARCEL. **Analysis and fate of surfactants in the aquatic environment**. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2003 p. 627-653. (Comprehensive Analytical Chemistry, 40).

BOTELHO, R.V.; PIRES, E.J.P.; TERRA, M.M. Efeitos de surfactantes e da cianamida hidrogenada na brotação de gemas de videiras, cv. Niagara Rosada. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 51, n. 295, p. 325-332, 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto número 4074, 2002**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=515>>. Acesso em: 01 out. 2013.

BRAY, R.; FOSTER, B.; MACLEOD, D.; MCLEAN, J. **Siloxane solutions**. 2013. Disponível em: <http://www.epa.govt.nz/search-databases/HSNO%20Application%20Register%20Documents/APP201365_SUBMISSION102606%20-%20National%20Beekeepers%20Association%20-%2011SEP2012.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2014.

BUICK, R.D.; ROBSON, B.; FIELD, R.J. A mechanistic model to describe organosilicone surfactant promotion of triclopyr uptake. **Pesticide Science**, Canterbury NZ, v. 36, n. 2, p. 127-133, 1992.

BURGA, C.A. Eficácia de Break Thru em mistura com três formulações de glifosato no controle de ervas perenes e anuais em condições de simulação de chuva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado. **Anais...** Londrina: SBCPD; 2002. p. 632.

CARDOSO, S.L. Fotofísica de carotenóides e o papel antioxidante do betacaroteno. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, p. 535-540, 1997.

CERBATO, L. **Dispersão e controle da antracnose em feijoeiro, RS**. 2013. p. 1-142. Dissertação (Doutorado em Fitopatologia) - Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2013.

CIARLO, T.J.; MULLIN, C.A.; FRAZIER, J.L.; SCHMEHL, D.R. Learning impairment in honey bees caused by agricultural spray adjuvants. **Plos One**, Pensilvânia, v. 7, n. 7, p. 1-12, 2012.

COLE, D.J. Mode of action of glyphosate: a literature analysis. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths, 1985. chap. 5, p. 48-74.

COMPENDIUM. **Glossary of terms**. 2013a. Disponível em: <http://www.herbicide-adjuvants.com/glossary_of_terms.htm>. Acesso em: 01 jul. 2013.

_____. **Compendium of herbicide adjuvants**: organosilicone surfactante. 2013b. Disponível em: <<http://www.herbicide-adjuvants.com/adjprod-type.htm>>. Acesso em: 01 jul. 2013.

COREY, E.N.; LANGFORD, G.S. Sulfated alcohols in insecticides. **Journal of Economical Entomology**, Washington, v. 28, p. 257-260, 1935.

COUNCIL OF PRODUCERS AND DISTRIBUTORS OF AGROTECHNOLOGY. 2001. Disponível em: <<http://cpda.com> <http://cpda.com/who-we-are/httpcpda-kiradavian-comimportance-of-tion-program-2/>>. Acesso em: 01 fev. 2014.

_____. **Compendium herbicides-adjuvants**. 2014. Disponível em: <<http://www.herbicide-adjuvants.com> e <http://www.herbicide-adjuvants.com/>>. Bryan Young: Southern Illinois University. Acesso em: 10 mar. 2014.

COWLES, R.S.; COWLES, E.A.; MCDERMOTT, A.M.; RAMOUTA, D. Inert formulation ingredients with activity: toxicity of trisiloxane surfactant solutions to twospotted spider mites (Acari: Tetranychidae). **Journal of Economical Entomology**, Connecticut, v. 93, p. 180-188, 2000.

CUTHBERTSON, A.G.S.; BLACKBURN, L.F.; NORTHING, P.; LUO, W.; CANNON, R.J.C.; WALTERS, K.F.A. Leaf dipping as an environmental screening measure to test chemical efficacy against *Bemisia tabaci* on poinsettia plants. **International Journal of Environmental Science Technology**, York, v. 6, p. 347-352, 2009.

DATAPHYSICS. **Surface and interface measuring Instruments**. 2014. Disponível em: <<http://www.dataphysics.de>>. Acesso em: 01 ago. 2014.

DIRKSE, F.B. Improved control of populations of the serpentine leaf miner *liriomyza trifolii* with reduced sensitivity for abamectin and cyromazine by addition of the organo-modified trisiloxane Zipper to the spray liquid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings** Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. p. 1-4.

DIRKSE, F.B.; KOECKHOVEN, J. Improved control of organophosphate and pyrethroid resistant populations of *Aphis frangulae* in potatoes with pymetrozine by addition of the organosilicone Zipper to the spray liquid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings** Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. p. 1-6.

DONOVAN, B.J.; ELLIOTT, G.S. **Donovan Scientific Insect Research, Canterbury Agricultura e Ciência**. New Zealand Plant Protection Society. 2001. Disponível em: <<http://www.nzpps.org> Refer to http://www.nzpps.org/terms_of_use.html>. Acesso em: 01 jul. 2014.

DOWN, S. **The decline in bees: are pesticide surfactants to blame?** 2013. Disponível em: <<http://www.separationsnow.com/details/ezone/140dde0dd0c/Culture-club.html?tzcheck=1>>. (EPA, NZ, 2012). Acesso em: 10 jan. 2014.

EL SAG. **Servicio agrícola y ganadero resolucion.** 1999. Disponível em: <http://www.sag.cl/sites/default/files/resolucion_3670_1999_0.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2014.

ELMORE, C.D.; PAUL, R.N. Leaf surface micromorphology of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) and adjuvant response. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 5., 1998, Memphis. **Proceedings...** Memphis: International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 5., 1998. p. 43-48.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2009. Disponível em: <<http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/contaminant/contaminantOverview.do?contaminantId=10220>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

_____. Environmental Protection Agency. **Pesticide registration manual.** 2014. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/pesticide-registration/pesticide-registration-manual>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

ESPINOZA, A.B.; RUELAS, M.C. Actividad biológica de herbicidas, surfactants y lluvia en malezas de importância agrícola em México. In: CONGRESO ASOCIACIÓN LATINOAMERICANA DE MALEZAS, 20., 2011, Vinã del Mar. **Resúmenes...** Vinã del Mar: Anais do XX Congresso da Asociación Latinoamericana de Malezas, 2011. p. 15.

EVONIK. **Break Thru.** 2013. Disponível em: <<http://www.Break Thru.com>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

_____. **Brochure oil enhancer.** 2014a. Disponível em: <<http://www.Break Thru.com/product/Break Thru/Documents/Brochure-Oil-Enhancers-EN-web.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2014.

_____. **Brochure Break Thru S240.** 2014b. Disponível em: <<http://www.Break Thru.com/product/Break Thru/Documents/brochure-Break Thru-s-240-PT-web.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2014.

_____. **Super spreaders wetters.** 2014c. Disponível em: <<http://www.Break Thru.com/product/Break Thru/en/products/super-spreaders-wetters/pages/default.aspx>>. Acesso em: 01 ago. 2014.

_____. **Brochure additives for pesticide formulations.** 2014d. Disponível em: <<http://www.Break Thru.com/product/Break Thru/Documents/brochure-additives-for-pesticide-formulations.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

_____. **Zinc in sugar beets with Break Thru S240.** 2014e. Disponível em: <http://www.Break Thru.com/product/Break Thru/Documents/zinc_in_sugar_beets_with_Break Thru_s240.pdf>. Acesso em: 01 jul. 2014.

FARM CHEMICALS. **Farmchemicals international**. 2013. Disponível em: <<http://www.farmchemicalsinternational.com/article/print/34161/6/11/2013>>. Acesso em: 01 fev. 2014.

FIELD, R.F.; BISHOP, N.G. Promotion of stomatal infiltration of glyphosate by an organic silicone surfactant reduces the critical rainfall period. **Pesticide Science**, Canterbury, NZ, v. 24, p. 550-562, 1988.

FIELD, R.J.; DOBSON, N.N.; TISDALL, L.J. Species specific sensitivity to organosilicone surfactant-enhancement of glyphosate uptake. In: FOY, C.L. (Ed.). **Adjuvants for agrochemicals**. Boca Raton: CRC Press, 1992. p. 423-431.

FORD, R.E.; FURMIDGE, C.G.L.; MONTAGNE, J.T.W. The role of surface-active agents in the performance of foliar sprays. In: Middleton and Sanderson. **Surface activity and the microbial cell**. London: Society of Chemical Industry, 1965. p. 214-243. (SCI Monography, 19).

FORSTER, W.A.; VAN LEEUWEN, R.M. Characterization of forest weed species and herbicide formulations to predict droplet adhesion and optimize spray retention. In: AUSTRALASIAN WEEDS CONFERENCE, 17., 2010, **Proceedings...** Rotorua NZ: Plant Protection Chemistry NZ Ltd., 2010. p. 348-351.

FORSTER, W.A.; ZABKIEWICZ, J.A. Effect of an organosilicone surfactant on spray drop adhesion and retention by pea (*Pisum sativum*) leaf surfaces. In: NEW ZEALAND PLANT PROTECTION CONFERENCE, 47., 1994, New Zealand. **Proceedings...** Rotarua: New Zealand Plant Protection Society, 1994. p. 387-391.

FORSTER, W.A.; ZABKIEWIECZ, J.A.; RIEDERER, M. Mechanisms of cuticular uptake of xenobiotics into living plants: 1. Influence of xenobiotic dose on the uptake of three model compounds applied in the absence and presence of surfactants into *Chenopodium album*, *Hedera helix* and *Stephanotis floribunda* leaves. **Pest Management Science**, New York, v. 60, p. 1105-1113, 2004b.

_____. Spray formulation deposits on leaf surfaces and xenobiotic mass uptake. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings** Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004a. p. 332-338

FORSTER, W.A.; ZABKIEWICZ, J.A.; LIU, Z.Q. Cuticular uptake of xenobiotics into living plants. Part 2: Influence of the xenobiotic dose on the uptake of bentazone, epoxiconazole and Pyraclostrobin, applied in the presence of various surfactants, into *Chenopodium album*, *Sinapis alba* and *Triticum aestivum* leaves. **Pest Management Science**, New York, v. 62, p. 664-672, 2006.

FRANCO, D.A.S.; BURGA, C.A.; VERONESE, R. Avaliação da eficácia de Break Thru[®] para melhorar glifosato no controle de plantas daninhas anuais em condições de chuva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 28., 2012. **Anais...** Campo Grande: Editora CD-ROM, 2012a. p.142-147.

_____. Avaliação da eficácia de Break Thru[®] para melhorar glifosato no controle de plantas daninhas perenes em condições de chuva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 28., 2012,. **Anais...** Campo Grande: Editora CD-ROM, 2012b. p.1480-1510

GASKIN, R.E. Effect of organosilicone surfactants on the foliar uptake of herbicides; stomatal infiltration vs cuticular penetration. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 4., 1995, **Proceedings...** Melbourne, 1995a. p. 243-248. (FRI Bulletin, 193),

_____. Phytotoxicity of agrochemical surfactants. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 4., 1995, **Proceedings...** Melbourne: International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 1995a. p. 193-200. (FRI Bulletin, 193).

_____. **Pest management in mangoes.** 2006. Disponível em: <<http://www.nufarm.com/AU/ArchivedNews>>. Acesso em: 15 fev. 2014.

GASKIN, R.E.; STEELE, K.D. Can an organosilicone adjuvant reduces aerial spray volumes for Scrub weed herbicides? In: INTERNATIONAL FOREST BIOSECURITY CONFERENCE, 2009, **Proceedings...** Rotorua NZ: New Zealand Plant Protection Society 2009. p. 225.

GASKIN, R.E.; STEVENS, P.J.G. Antagonism of the foliar uptake of glyphosate into grasses by organosilicone surfactants. Part 1: Effects of plant species, concentrations and timing of application. **Pesticide Science**, Cambridge, v. 38, p. 185-192, 1993a.

_____. Antagonism of the foliar uptake of glyphosate into grasses by organosilicone surfactants. Part 2: Effects of surfactant structure and glycerol addition. **Pesticide Science**, Cambridge, v. 38, p. 193-200, 1993b.

GASKIN, R.E.; ZABKIEWICZ, J.A. The effect of surfactants on the uptake and translocation of Glyphosate in Yorkshire fog. In: NEW ZEALAND WEED AND PEST CONTROL CONFERENCE, 42., 1989, Christchurch. **Proceedings...** Christchurch: New Zealand Plant Protection Society, 1989. p. 128-131.

_____. Effect of plant age and adjuvant on the foliar penetration and translocation of glyphosate in pampas Grass (*Cortadeira selloana*). In: FOY, C.L. **Adjuvants for agrichemicals.** Boca Raton: Library of Congress, 1992. chap. 37, p. 399-403, 1992.

GASKIN, R.E.; ELLIOTT, G.; MUNRO, P. Adjuvant technology to reduce spray application volumes on potatoes. In: BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE, 2000, Brighton. **Pests and diseases: proceedings...** Hampshire: British Crop Protection Council, 2000. p. 687-692.

GASKIN, R.E.; ELLIOTT, G.; STEELE, K.D. Novel organosilicone adjuvants to reduce agrochemical spray volumes on row crops. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 53, p. 350-354, 2000.

GASKIN, R.E.; HORGAN, D.; BOND, J. **Confocal microscopy study of stomatal infiltration with an organosilicone adjuvant**. Foz do Iguaçu: International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 10., 2013. **Poster...** Foz do Iguaçu: International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 10., 2013. 1v.

GASKIN, R.E.; MANKTELOW, D.W.; ELLIOTT, G.S. New adjuvant technology for pesticide use on wine grapes. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 55, p. 154-158, 2002.

GASKIN, R.E.; MANKTELOW, D.; GEELLEN, A. Adjuvant-enhanced, low volume spray programmers for pip fruit. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 8., 2007, Columbus. **Proceedings...** Columbus: International Society for Agrochemical Adjuvants, 2007. p. 1-4

GASKIN, R.E.; MANKTELOW, D.W.L.; PAK, H. Improving spray distribution and coverage on avocado trees in low volume, concentrate sprays. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 61, p. 147-152, 2008a.

_____. Use of adjuvant technology to improve the distribution of copper sprays on avocado canopies. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 61, p. 147-152. 2008b.

GASKIN, R.E.; MURRAY, R.J.; RAY, J.W. Interaction of organosilicone surfactant concentration and spray application factors in glyphosate efficacy. In: NEW ZEALAND WEED AND PEST CONTROL CONFERENCE, 49., 1996, Christchurch. **Proceedings...** Christchurch: New Zealand Plant Protection Society, 1996. p. 183-187.

GASKIN, R.E.; PATHAN, A.K.; VAN LEEUWEN, R. Maximizing uptake of herbicide mixtures into scotch broom with organosilicone adjuvant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 9., 2010, Munich. **Proceedings...** Munich: Technical University of Munich, 2010. p. 245-251.

GASKIN, R.E.; STEELE, K.D.; GEDDES, M.M. Use of an organosilicone surfactant to minimize spray application volumes for forestry scrub weed herbicides in New Zealand. In: AUSTRALASIAN WEEDS CONFERENCE, 17., 2007, Christchurch. **Proceedings...** Christchurch: Plant Protection Chemistry New Zealand, 2007. p. 344-347.

GASKIN, R.E.; ELLIOTT, G.; MUNRO, P.; MURRAY, R.J. Improving spray performance on onion crops with novel organosilicone adjuvant blends. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 6., 2001, **Proceedings...** Amsterdam: Plant Protection Chemistry New Zealand, 2001a. p. 327-332.

GASKIN, R.E.; HORGAN, D.; MCKENNA, C.; LOGAN, D. Novel uses of an organosilicone adjuvant to improve the targeting and control of agricultural insect pests. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 10., 2013, **Proceedings...** Foz do Iguaçu: International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 2013. p. 217.

GASKIN, R.E.; HORGAN, D.B.; VAN LEEUWEN, R.M.; MANKTELOW, D.W. Adjuvant effects on the retention and uptake of spirotetramat insecticide sprays on kiwifruit. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 63, p. 60-65, 2010.

GASKIN, R.E.; MANKTELOW, D.W.L.; SKINNER, S.J.; ELLIOTT, G.S. Use of a super spreader adjuvant to reduce spray application volumes on avocados. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 57, p. 266-270, 2003.

_____. Use of a super spreader adjuvant to reduce spray application volumes on avocados. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 56, p. 274, 2004b.

GASKIN, R.E.; MURRAY, R.J.; KRISHNA, H.; CARPENTER A. Effect of adjuvants on the retention of insecticide spray on cucumber and pea foliage. **New Zealand Plant Protection**, Rotorua, v. 53, p. 355-359, 2000.

GASKIN, R.E.; MURRAY, R.J.; SINGH, A.; ZABKIEWICZ, J.A. Visualizing surfactant-induced stomatal infiltration by confocal laser scanning microscopy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 5., 1998, Memphis. **Proceedings...** Memphis: 1998. p. 61-66.

GASKIN, R.E.; MURRAY, R.J.; STEELE, K.D.; STEVENSON, A. organosilicone surfactant reduces pesticide spray in kiwifruit orchards. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 6., 2001, Amsterdam. **Proceedings...** Amsterdam, 2001b. p. 191-196.

GASKIN, R.E.; HORGAN, D.; BOND, J.; SIMANOVA, E.; SKINNER, S. Visualizing Surfactant Effects on foliar uptake using confocal laser scanning microscopy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings...** Cape Town: ISAA2004a. p. 277-282

GASKIN, R.E.; STEELE, K.D.; MANKTELOW, D.W.L.; PAK, H.; ELLIOTT, G.S. Optimizing ground-based and aerial applications of concentrated, low-volume, agrochemical sprays on avocados. In: WORLD AVOCADO CONGRESS, 7., 2011, Cairns. **Actas...** Cairns: New Zealand Plant Protection Chemistry, 2011. p. 1-11.

GASKIN, R.E.; LOGAN, D.P.; MAY, W.; ROWE, C.A.; STEELE, K.D.; VAN LEEUWEN, R.M.; CONNOLLY, P.G. Control of passion vine hopper and cicada eggs on kiwifruit canes with bifenthrin and a new super penetrant adjuvant. **New Zealand Plant Protection Chemistry**, Rotorua, v. 65, v. 100-105, 2012.

GATARAYIHA, M.C.; LAING, M.D.; MILLER, R.M. Effects of adjuvant and conidial concentration on the efficacy of *Beauveria bassiana* for the control of the two spotted spider mite, *Tetranychus urticae*. **Experimental Applied Acarology**, Scottsville, Pietermaritzburg, v. 50, p. 217-229, 2010.

GHOSH, P. **Nptel courses module. 2 lecture: surface tension**. Guwahati: Department of Chemical Engineering IIT Guwahati, 2014. Disponível em: <<http://nptel.ac.in/courses/103103033/module2/lecture1.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2014.

GILDEON VAN ZYL, J.; SIEVERDING, E.G; VILJOEN, J.; FOURIE, P.H.; ZYL, J. Evaluation of two organosilicone adjuvants at reduced foliar spray volumes in South African citrus orchards of different canopy densities. **Crop Protection**, Western and Eastern Cape provinces of South Africa, v. 64, p. 198-206, 2014.

GOODWIN, R.M.; McBRYDE, H.M. **Effect of surfactants on honey bee survival**. New Zealand Plant Protection Society, 2000. Disponível em: <<http://www.nzpps.org>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

GRÜNING, B. **Silicones chemistry and technology vulkan-verlag Essen**: book from symposium organized by the firms Bayer Ag., Th. Goldschmidt Ag. and Wacker in collaboration with Haus der Technik and V. Essen. Essen: CRC Press, 1991. 125 p.

HAN, F.; LIU, Z.; ZHOU, Y.; XU, B. Special surfactants and functional surfactants: (III) preparation and properties of organic silicone surfactants. **Riyong Huaxue Gongye**, Mainland, China, v. 39, n. 2, p. 133-137, 2009a.

_____. Special surfactants and functional surfactants (IV) application of organic silicone surfactants. **Riyong Huaxue Gongye**, Mainland, China, v. 39, n. 3, p. 200-212, 2009b.

HARKINS, W.D.; JORDAN, H.F. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. **Journal of the American Chemical Society**, Utah, v. 52, n. 5, p. 1751-1772, 1930.

HAZEN, J.L. Adjuvants: terminology, classification and chemistry. **Weed Technology**, Lawrence, v. 14, n. 4, p. 773-784, 2000.

HEATH, R.L. PACKER, L. Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetic and stoichiometry of fatty acid peroxidation. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, Berkeley, v. 125, p. 189-198, 1968.

HENNING, J.; MULLER, F.; PEGGAU, J. Silicone surfactants: multitasking with backbone. **International Journal for Applied Science Journal**, Philadelphia, v. 127, n. 1/2, p.38-43, 2001.

HESS, F.D. Surfactants and additives. Novartis Crop Protection Inc. Proceedings of the California. **Weed Science Society**, Palo Alto, v. 51, p.156-172, 1999.

HILL, R.M. **Silicone surfactants**. New York: M. Dekker, 1999. 360 p. (Surfactant Science Series, 86).

_____. Silicone surfactants: new developments. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Wisconsin, v. 7, n. 5/6, p. 255-261, 2002.

_____. **Contribution from David Stock of Syngenta, Jealott's Hill, UK and Executive Committee Member of the ISAA**. Agrow 2006©. London: Informa UK Ltd., 2006a. p. 114-115.

_____. Other types of surfactants: silicone surfactants. In: FARN, R.J. (Ed.). **Chemistry and technology of surfactants**. Oxford: Blackwell, 2006b. p. 133-151.

HUMBLE, G.D.; BURGA, C. New relationships between spray volume and silicone surfactant use rates in herbicide performance. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 6., 2001, Amsterdam. **Proceedings...** Amsterdam: 2001. p. 218-223.

HUMBLE, G.D.; BURGA, C.A.; SCHAFER, D.E. Improved rain fastness of post emergent herbicides with the tank-mix adjuvant Break Thru S240. In: INTERNATIONAL WEED SCIENCE CONGRESS, 3., 2000, Foz do Iguassu. **Proceedings...** Foz do Iguassu: International Weed Science Society Oregon State University, 2000. 243 p.

HUMBLE, G.D.; KENNEDY, M.W.; SIMPELKAMP, J. Super spreading not required for efficacy of organo-modified siloxanes as adjuvants for herbicides. Proceedings of the 7th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings...** Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. p. 218-223.

IASPUBEPA Water Treatability Database United States Environmental Protection Agency. **Contaminant overview.** 2009. Disponível em: <<http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/contaminant/contaminantOverview.do?contaminantId=10220>>. Acesso em: 01 ago. 2014.

IMAI, T.; TSUCHIYA, S.; MONITA, K.; FUJIMORI, T. Surface tension-dependent surfactant toxicity on the green peach aphid, *Myzus persicae* (Sulzer) (Homoptera: Aphididae). **Applied Entomology Zoology**, Japan, v. 29, n. 3, p. 389-393, 1994.

IOWA STATE. **Adjuvants.** 2001. Disponível em: <<http://www.weeds.iastate.edu/mgmt/2001/additives.htm>>. Bob Hartzler: Iowa State University. Acesso em: 01 dez. 2013.

INSTITUTE FOR HEALTH AND CONSUMER PROTECTION. 2013. Disponível em: <http://edexim.jrc.ec.europa.eu/list_annex_chemical_details.php?type=G&annex=113&id_part=2>. Acesso em: 01 fev. 2014.

INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO. 2006. Disponível em: <<http://www.ica.gov.co/getattachment/8c946a8f-e9b2-48dc-a45f-f60b239cb8b5/2713.aspx>>. Acesso em: 01 nov. 2013.

INTERNATIONAL AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual book of ASTM standards, v. 06.01:** Designation D 1331, Standard Test Methods for Surface and Interfacial Tension of Solutions of Surface-Active Agents. 2001. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D1331.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2013.

_____. **Annual book of ASTM Standards, v. 08.01:** Designation D 2578, Standard Test Method for Wetting Tension of Polyethylene and Polypropylene Films. 2005. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D2578.htm>>. Acesso em: Agosto 2013.

_____. **Annual book of ASTM standards, v. 11.05:** Designation E 1519-13, Standard Terminology Relating to Agricultural Tank Mix Adjuvants. 2013. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/E1519.htm>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS. **Proceedings...** Cape Town: Document Transformation Technologies, 2004. 1-374 p.

_____. **Symposia proceedings...** Disponível em: <<http://ISAA Society www.isaa-online.org>>. Acesso em: 10 out. 2013.

JANSEN, J.J. Enhancement of herbicides by silicone surfactants. **Weed Science**, Fredricksburg, VA, v. 21, p. 130-135, 1973.

JOHNSON, R.M.; PERCEL, E.G. Effect of a fungicide and spray adjuvant on queen-rearing success in honey bees (Hymenoptera: Apidae). **Journal of Economical Entomology**, Washington, DC, v. 106, n. 5, p. 1952-1957, 2013.

JOHNSTONE, D.R. Spreading and retention of agricultural sprays on foliage. In: VAN VALKENBURG, W. (Ed.). **Pesticide formulations**. New York: Marcel Dekker, 1973. p. 343-386.

KENNEDY, M.W.; WILKOWSKI, S.P.; GRIMES, R.C. Formulating with trisiloxane surfactants: pH stability. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 5., 1998, Memphis. **Proceedings...** Memphis, 1998. p. 73-78.

KITCHEN, L.M.; WITT, W.W.; RIECK, C.E. Inhibition of chlorophyll accumulation by glyphosate. **Weed Science**, Champaign, v. 29, p. 513-516, 1981.

KLEIN, D.K.; WILKOWSKI, S.; SELBY, J. Silicone surfactants: novel adjuvants for agricultural applications. **Proceedings Southern Weed Science Society**, California, p. 162-167, 1996.

KNOCHE, M. Organosilicone surfactant performance in agricultural spray application: a review. **Weed Research**, AA Wageningen, The Netherlands, v. 34, p. 221-239, 1994.

KNOCHE, M.; HIROTO, T.; MARTIN, J.B. Stability of the organosilicone surfactant silwet L-77 in growth regulator sprays. **Hortscience**, Pleasanton CA, v. 26, n. 12, p. 1498-1500, 1991.

LA CAPITAL. 2014. Disponível em: <<http://www.lacapital.com.ar/la-region/La-Justicia-ratifico-una-ordenanza-que-prohibe-usar-un-agroquimico--20140320-0014.html>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

LAGUNAS, A.L.; MARTINEZ-SORIA, M.T.; MARTINEZ-SORIA, J.; SANZ-ASENSIO, A.; SALVADOR; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.M. Photocatalytic degradation of boscalid in aqueous titanium dioxide suspension: identification of intermediates and degradation pathways. **Applied Catal. B, Environmental**, Amsterdam, v. 98, p. 122-131, 2010.

LANI, A. **Maine gov safechem rules nonylphenol**. 2010. Disponível em: <http://www.maine.gov/dep/safechem/rules/nonylphenol%20support_document_final.pdf>. Acesso em: 01 jul. 2014.

LEECE, D.R.; DIROU, J.F. Comparison of urea foliar sprays containing hydro carbon or silicone surfactants with soil applied nitrogen in maintaining the leaf nitrogen concentration of prune trees. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, California, v. 104, n. 5, p. 644-648, 1979.

LIU, Z.Q.; ZABKIEWICZ, J.A. Cuticular uptake of glyphosate into wheat with organosilicone surfactant. In: NEW ZEALAND PLANT PROTECTION CONFERENCE, 50., 1997, Auckland. **Proceedings...** Rotarua: New Zealand Plant Protection Society, 1997. p. 129-133.

_____. Organosilicone surfactant mediated cuticular uptake of glyphosate into grasses. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 5., 1998, Memphis. **Proceedings...** Memphis, 1998. p. 119-124.

_____. Influence of surfactant mixtures on cuticular uptake of glyphosate into grasses. In: NEW ZEALAND PLANT PROTECTION CONFERENCE, 52., 1999, Christchurch. **Proceedings...** Christchurch: New Zealand Plant Protection Society, 1999. p. 228-233.

LIU, Z.Q. Confocal laser scanning microscopy: an attractive tool for studying the uptake of xenobiotics into plant foliage. **Journal of Microscopy**, Oxford, v. 213, p. 87-93, 2004.

LIU, Z.Q.; ZABKIEWICZ, J.A. Uptake of glyphosate into wheat: Surfactant interaction and mechanistic implications. **New Zealand Plant Protection**, Rotarua, v. 53, p. 345-349, 2000.

LIU, Z.Q.; GASKIN, R.E.; ZABKIEWICZ, J.A. Characterization of forest weed species and herbicide formulations to predict droplet adhesion and optimize spray retention. **Weed Research**, Rotorua, v. 44, p. 237-243, 2004.

LIUS, T.X.; STANSLY, P.A. Insecticidal activity of surfactants and oils against silver leaf whitefly (*Bemisia argentifolii*) nymphs (Homoptera: Aleyrodidae) on collards and tomato. **Pesticide Management Science**, Oxford, v. 56, p. 861-866, 2000.

MARKETS. **Global adjuvant market forecast**. 2013. Disponível em: <<http://www.agprofessional.com/news/Global-adjuvant-market-forecast-to-reach-217-billion-230653041.html>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

MASCARIN, G.M.; KOBORI, N.N.; QUINTELA, E.D.; ARTHURS, S.P.; DELALIBERA JÚNIOR, I. Toxicity of non ionic surfactants and interactions with fungal entomopathogens toward *Bemisia tabaci* biotype B. **International Organization for Biological Control**, Amsterdam, v. 59, p. 111-123, 2013.

MATARAZZO, F.; DOMINGUES, F. **Adjuvants in Brasil: market overview, technical aspects and regulatory issues (combined lecture)**. Foz do Iguaçu: ISAA, 2013. 29p.

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

MEIDNER, H.; MANSFIELD, T.A. **Physiology of stomata**. New York: McGraw-Hill Book, 1968. 181 p.

MENDONÇA, G.G.; VELINI, E.D.; MARTINS, D.; MENDONÇA, C.G. Efeitos de surfactantes sobre a tensão superficial e a área de molhamento de soluções de glifosato sobre folhas de tiririca. **Planta Daninha**, Rio de Janeiro, v. 17, p. 355-365, 2000.

MOLDES, C.A. **Resposta de enzimas antioxidantes à aplicação do herbicida glifosato em variedades de soja transgênica e não transgênica**. 2006. 92p. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

MONTÓRIO, G.A. **Eficiência dos surfactantes agrícolas na redução da tensão superficial**. 2001. 70 p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2001.

MULLIN, C.A.; CHEN, J. Quantitative determination of trisiloxane surfactants in beehive environments based on liquid chromatography coupled to mass spectrometry. **Environmental Science Technology**, Annapolis, v. 47, p. 9317-9323, 2013.

MURPHY, D.S.; POLICELLO, G.A. Surfactant blend of organosilicone and polyalkylene oxide polymers useful as an agricultural adjuvant. **US Patent**, Danbury, v. 5, p. 104-647, 1992.

MURPHY, G.J.; POLICELLO, G.A.; RUCKLE, R.E. Formulation considerations for trisiloxane based organosilicone adjuvants. In: BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE ON WEEDS, 1991, Brighton. **Proceedings...** Brighton: British Crop Production Council Publications, 1991. p. 355-362.

NILSON, G. Interactions between glyphosate and metals essential for plant growth. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths, 1985. chap. 4, p. 35-47.

NOÛY, D.; LECOMTE, P. An interfacial tensiometer for universal use. **The Journal of General Physiology**, New York, v. 7, n. 5, p. 625-633. 1925.

PADDAY, J.F.; PITT, A.R.; PASHLEY, R.M. Menisci at a free liquid surface: surface tension from the maximum pull on a rod. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 71, n. 10, p. 1919-1931, 1974.

PATHAN, A.K.; KIMBERLEY, M.A.; FORSTER, W.A.; STEELE, K.D.; GASKIN, R.E. Effects of retention and uptake on biological performance of glyphosate. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 8., 2007, Columbus. **Proceedings...** Christchurch: International Society for Agrochemical Adjuvants, 2007. 9p.

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

_____. Introductory statement on adjuvants. In: YOUNG, B. **Compendium of herbicide adjuvants**. 5th ed. Carbondale: Southern Illinois University, 2000b. 66 p.

PENNER, D.; BUROW, R.F.; ROGGENBUCK, F.C. Use of organosilicone surfactants as agrichemical adjuvants. In: HILL, R.M. (Ed.). **Silicone surfactants**. New York: M. Dekker, 1999. p. 241-258. (Surfactant Science Series).

PETROFF, L.J.; SNOW, S.A. Silicone surfactants. In: Dow Corning Corporation. **Silicone surface science**. Midland: Dow Corning Corporation, 2012. chap. 9, p. 243-280. (Advances in Silicon Science, 4).

PLANT PROTECTION CHEMISTRY NEW ZEALAND. **Our science up take**. 2013. Disponível em: <<http://www.ppcnz.co.nz/our-science/our-science-uptake.html>>. Acesso em: 10 dez. 2013.

_____. **Our science**. 2014a. Disponível em: <<http://www.ppcnz.co.nz/our-science/our-science.html>>. Acesso em: 08 jan. 2014.

_____. **Publications**. 2014b. Disponível em: <<http://www.ppcnz.co.nz/publications.html>>. Acesso em: 08 jan. 2014.

POLICELLO, G.A. A surfactant blend of a polyalkyleneoxide polysiloxane and an organic compound having a hydrophobic moiety. **US Patent**, Danbury, v. 5, p. 558-806, 1996.

POLICELLO, G.A.; MURPHY, G.J. The influence of co-surfactants on the spreading ability of organosilicone wetting agents. **Pesticide Science**, California, v. 37, p. 228-230, 1993.

POLICELLO, G.A.; STEVENS, P.J.G.; FORSTER, W.A.; GASKIN, R.E. The influence of cosurfactant and role of spreading in stomatal infiltration by organosilicone. In: COLLINS, H.M.; HALL, F.R.; HOPKINSON, M. (Ed.). **Pesticide formulations and application systems**. Philadelphia: ASTM, 1996. v. 15, p. 59-66.

PURITSH, G.S. Pesticidal soaps and adjuvants: what are they and how do they work? In: LOWER MAINLAND HORTICUTURAL IMPROVEMENT ASSOCIATION GROWERS SHORT COURSE, 23., **Proceedings...** Canadian Mainland: Abbotsford, B.C. [s.n.], [s.l.], 1981. p. 53-67.

RAMA DEVI, S.E.; PRASAD, M.N.V. Copper toxicity in *Ceratophyllum demersum* L. (Coontail), a free floating macrophyte: response of antioxidant enzymes and antioxidants. **Plant Science**, Hyderabad, v. 138, p. 157-165, 1998.

RAY, J.W.; RICHARDSON, B.; VANNER, A.L.; COKER, G. Herbicide efficacy in relation to herbicide rate, surfactant rate and spray application volume. In: NEW ZEALAND PLANT PROTECTION CONFERENCE, 52., 1999. **Proceedings...** Christchurch: New Zealand Plant Protection Society, 1999. p. 223-227.

REDDY, K.N.; SINGH, M. Organossiliconado adjuvant effects on glyphosate efficacy and rainfastness. **Weed Technology**, Lawrence, v. 6, p. 361-365, 1992.

RICHARDS, T.W.; COOMBS, L.B. The surface tensions op water, methyl, ethyl and isobutyl alcohols, ethyl butyrate, benzene and toluene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 37, 1656-1676. 1915.

ROE, R.J. Interfacial tension between polymer liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 31, n. 2, p. 228-235, 1969.

ROGGENBUCK, F.C.; ROWE, L.; PENNER, D.; PETROFF, L.; BURROW, R. Increasing post emergence herbicide efficacy and rain fastness with silicone adjuvants. **Weed Technology**, Michigan, v. 4, p. 576-580, 1990.

ROGGENBUCK, F.C.; BUROW, R.F.; PENNER, D. Relationship of leaf position to herbicide absorption and organosilicone adjuvant efficacy. **Weed Technology**, Michigan, v. 8, p. 582-585, 1994.

RUEEGG, J.; EDER, R.; ANDERAU, V. **Improved application technics ways to higher efficacy of fungicides and insecticides in field grown vegetables**. United Kingdom: Outlooks on Pest Management Research Information, 2006. 5 p.

RUITER, H.; UNDERWOOD, A. Registration of adjuvants and current use in a selection of European countries. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings...** Cape Town, 2004. p. 200-206.

RUIZ, M.A.; HERNANDEZ, A.; LACER, J.M.; GALLARDO, V. The development of silicone chemistry II Hydrophilic silicones. **Journal of Applied Cosmetology**, Rome, v. 21, n. 4, p. 147-157, 2003.

SAMES, W.J.; LUKEFAHR, M.J.; LOWRY, W.L. Killing honey bee swarms, feral and managed colonies. **American Bee Journal**, Hamilton, v. 130, n. 12, p. 810, 1990.

SÁNCHEZ-VILLEGAS, H.W.; MARÍN, C.P. **Evaluación em laboratorio de hongos entopatógenos para el control de *Antiteuchus* sp. (Hemiptera: Pentatomidae) plaga de la macadamia**. 2008. Disponível em: <http://www.oriusbiotecnologia.com/jdownloads/macadamia/2008-01_cenicafe-micosplag_en_antiteuchus_sp-chinche_de_macadamia-.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2013.

SCHEPERS, H.T.A.M.; MEIER, R. Effect of an organosilicone adjuvant on the biological efficacy of fungicides applied with low-drift air induction nozzles in potato and onion. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 6., 2001, Amsterdam. **Proceedings...** Amsterdam, 2001. p. 245-250.

SCHLACHTER, I.F.; KRANE, F.G. Silicone surfactants. In: RANDAL, M. HILL. **Novel surfactants**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 585-622. (Surfactant Science Series, 114).

SCHMIDT, G.L.F. **Industrial applications of surfactants**. In: KARSA, D.R. (Ed.). London: Royal Society of Chemistry, 1990. v. 2, p. 24-32. (Special Publication, 77).

SECRETARIA DE SALUD. **Primera sección diario oficial de la federacion Mexico**. 2014. Disponível em: <http://dof.gob.mx/nota_to_pdf.php?fecha=13/02/2014&edicion=MAT>. Acesso em: 10 jul. 2014.

SIEVERDING, E.; BLANDA, G.; MONETA, P.; SCHLACHTER, I.F. Break Thru[®] S240 - A new adjuvant class for the application of crop protection products in Italy. **ATTI Giornale Fitopatologiche**, Riccione, Rimini v. 1, p. 15-22, 2006.

SIEVERDING, E.; HUMBLE, G.D.; SCHLACHTER, I.F. A new herbicide adjuvant based on a non-super spreading trisiloxane surfactant. **Journal of Plant Diseases and Protection, Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz Sonderheft**, Stuttgart, v. 20, p. 1005-1011, 2006.

SIEVERDING, E.; DIRKSE, F.; MONETA, P.; FLEUTE-SCHLACHTER, I. Ottimizzazione dei trattamenti per irrorazione con l'impiego edl coadjuvante Break Thru® S 240 nella difesa della vite dalle malattie fungine. **ATTI Giornate Fitopatologiche**, Cervia, Ravenna, v. 2, p. 399-406, 2008.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. 2013. Disponível em: <<http://www.sindiveg.org.br/http://www.helenachemical.com/Pages/home.aspx>>. Acesso em: 10 nov. 2014.

SINGH, D.; SINGH, M. Rain fastness of glyphosate by adjuvants. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 4., 1995, Melbourne. **Proceedings...** Melbourne, 1995. p. 385-390. (FRI Bulletin, 193).

_____. **Absorption and translocation of glyphosate with conventional and organosilicone adjuvants**. Kyoto: Weed Science Society of Japan, 2008. p. 382-386

SINGH, M.; MACK, R.E. Effect of organosilicone-based adjuvants on herbicide efficacy. **Pesticide Science**, Sussex, England, v. 38, p. 219-225, 1993.

SLABBERT, O.; VAN DEN BERG, J. The effect of the adjuvant, Break Thru S240, on whorl penetration and efficacy of foliar insecticide applications against *Chilo partellus*. **South African Journal of Plant and Soil**, Greenside, v. 26, n. 4, p. 254-258, 2009.

SOCIEDADE BRASILEIRA DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. **Procedimentos para instalação, avaliação e análise de experimentos com herbicidas**. Londrina, 1995. 42 p.

_____. 2013. Disponível em: <https://www.sympla.com.br/workshop-adjuvantes-agricolas-no-brasil-situacao-atual-e-proposta-de-revisao-do-marco-regulatorio_15565>. Acesso em: 01 dez. 2013.

SRINIVASAN, R.; HOY, M.A.; SINGH, R.; ROGERS, M.R. Laboratory and field evaluations of silwet l-77 and kinetic alone e in combination with imidacloprid and abamectin for the management of the Asian Citrus Psyllid, *Diaphorina citri* (Hemiptera: Psyllidae). **Florida Entomology**, Lutz, v. 91, p. 87-100, 2008.

STACHECKI, S.; PRACZYK, T.; ADAMCZEWSKI, K. Adjuvant effects on plant growth regulators in winter wheat. **Journal of Plant Protection Research**, Poznań, v. 44, n. 4, p. 60-318, 2004.

STADTMUELLER, S.; KLEIN, K.D.; KOPPEN, K.; VENZMER, J. Synthesis and investigation of the surface active properties of new silane surfactants. In: WORLD SURFACTANTS CONGRESS, 4., 1996, Barcelona. **Proceedings...** Barcelona: Royal Society Chemistry, 1996. p. 605-611.

STARK, J.D.; WALTHALL, W.K. Environmental toxicology and chemistry, Agricultural Adjuvants: acute mortality and effects on population growth rate of *Daphnia pulex* after chronic exposure. **Environmental Toxicology Chemistry**, Pensacola, v. 22, n. 12, p. 3056-3061, 2003.

STAROV, V.M.; WHITE, L. Editorial overview. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Cambridge, v. 16, p. 257-258, 2011.

STEVENS, P.J.G. Organosiliconado surfactants: Structure, special properties, current use and future potential. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGRICHEMICALS, 3., 1992, Cambridge. **Proceedings...** Cambridge: Society of Chemical Industry, 1992. 103-122 p.

_____. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGRICHEMICALS, 3. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGRICHEMICALS, 3., 1992, Cambridge. **Proceedings...** Cambridge: Society of Chemical Industry, 1993a.

_____. Organosilicone surfactants as adjuvants for agrochemicals. **Pesticide Science**, Sussex, v. 38, p. 103-122, 1993b.

STEVENS, P.J.G.; GASKINS, R.E.; HONG, S.O.; ZABKIEWICS, J.A. Contributions of stomatal infiltration and penetration to enhancements of foliar uptake by surfactants. **Pesticide Science**, Sussex, v. 33, p. 371-382, 1991.

_____. Pathways and mechanisms of foliar uptake as influenced by surfactants. In: FOY, L. (Ed.). **Adjuvants for Agrochemicals**. Boca Raton: CRC Press, 1992. p. 385-398.

STEVENS, P.J.G.; WALKER, J.T.S.; SHAW, P.W.; SUCKLING, D.M. Organosilicone surfactants: tools for horticultural crop protection. In: BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE, PESTS AND DISEASES, THORNTON HEATH, 1994. Brighton. **Proceedings...** Brighton, 1994. v.1/3, p. 755-760

STOCK, D.; HOLLOWAY, P.J. Possible mechanisms for surfactant induced foliar uptake of agrochemicals. **Pesticide Science**, Sussex, v. 38, p. 165-177, 1993.

SUN, J.; FOY, C.L.; WITT, H.L. Effect of organosilicone surfactants on the rain fastness of primisulfuron in velvet leaf (*Abutilon theophrasti*). **Weed Technology**, Lawrence, v. 10, p. 263-267, 1996.

SUN, J.S.; POLICELLO, G.A.; PACCIONE, M.A. Determination of organosilicone surfactant phytotoxicity in different vegetable species. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PESTICIDE FORMULATION AND APPLICATION SYSTEMS, 23., 2003, Conshohocken. **Proceedings...** Conshohocken: ASTM International, 2003. p. 77-84

SURFACE-TENSION. 2014. Disponível em: <<http://www.surface-tension.org/interfacial%20tensiometer/interfacial%20tension%20meter.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

SURFAPLUS. 2013. Disponível em: <<http://www.surfaplus.com>; <http://www.surfaplus-rd.com/>; <https://www.surfaplus-is.com/>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Tradução de E.R. Santarém et al. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2009. 819p.

TATTERSFIELD, F.; GIMINGHAM, C.T. Studies on contact insecticides. Part IV. The insecticidal action of the fatty acids, their methyl esters and sodium and ammonium salts. **Annals of Applied Biology**, Wellesbourne, v. 14, p. 331-358, 1927.

TICE, C.M. Selecting the right compounds for screening: does Lipinski's rule of 5 for pharmaceuticals apply to agrochemicals? **Pesticide Management Science**, Sussex, v. 57, p. 3-16, 2001.

TOWNSON, J.K.; BUTLER, R. Uptake, translocation and phytotoxicity of imazapyr and glyphosate in *Imperata cylindrica*: effect of herbicide concentration, position of deposit and two methods of direct contact application. **Weed Research**, United Kingdom, v. 30, p. 235-243, 1990.

TU, M.; RANDALL, J.M. Adjuvants. In: TU, M.; RANDALL, J.M. **Weed control methods handbook the nature conservancy**. Davis: TNC, 2003. chap. 8, p. 1-24.

UNDERWOOD, A.K. **Organosilicone surfactants: adjuvants and additives in crop protection**. Duncan Allison: Agrow Report; PJB Publ., 2003. 74 p.

_____. Recent changes in the global agrochemical and adjuvants markets. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGROCHEMICALS, 8., 2007, Columbus. **Proceedings...** Columbus, 2007. p. 1-9

VAN DEN BERG, J.; VILJOEN, D. Effect of the organo-trisiloxane surfactant, Break Thru S240, on the depth of penetration of insecticides into maize whorls and chemical control of stem borers, **South African Journal of Plant and Soil**, Eastern Cape (EC) province of South Africa, v. 24, n. 3, p. 172-175, 2007.

VAN VALKENBURG, J.W. Terminology, classification and chemistry. In: WANAMARTA, G., KELLS, J.J.; PENNER, D. **Adjuvants for herbicides**. Champaign: Weed Science Society of America, 1982. p. 1-9.

VAN ZYL, J.G.; SIEVERDING, E.G.; VILJOEN, D.J.; FOURIE, P.H. Evaluation of two organosilicone adjuvants at reduced foliar spray volumes in South African citrus orchards of different canopy densities. **Crop Protection**, Stellenbosch, v. 64, p. 198-206, 2014.

VÁŇOVÁ, M.; HAJŠLOVÁ, J.; MATUSINSKY, P.; SPITZEROVÁ, D.; LANCOVÁ, K. Protection of matling spring barley against *Fusarium* spp. using fungicides and Silwet L-77 adjuvant. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 7., 2004, Cape Town. **Proceedings...** Cape Town: International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, 2004. p. 355.

VENZMER, J. Superspreading: 20 years of physicochemical research. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, London, v. 16, p. 335-343, 2011.

WILHELMY, L. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. **Annalen der Physik**, Weinheim, v. 119, n. 6, p. 177-217. 1863.

WOLFENBARGER, D.A.; LUKEFAHR, M.J.; LOWRY, W.L. Toxicity of surfactants and surfactant-insecticide combinations to the bollworm, tobacco budworm, and pink bollworm. **Journal of Economical Entomology**, Washington DC, v. 60, p. 902-904, 1967.

WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Herbicide handbook**. 7th ed. Champaign, 1994. 313 p.

WWF World Wide Fund for Nature. **Publication briefings:** Nonylphenol. 2013. Disponível em: <<http://www.ngo.grida.no/wwfneap/Publication/briefings/Nonylphenol.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

ZABKIEWICZ, J.A. **Organo silicone surfactants progress in their use and our understanding over 20 years.** Rotorua: Scientific Consultants, 2013. p. 75-84

ZABKIEWICZ, J.A.; LIU, Z.Q. Cuticular uptake of glyphosate into wheat with organosilicone surfactant. In: NEW ZEALAND PLANT PROTECTION CONFERENCE, 50., 1997. **Proceedings...** Rotorua: Plant Protection Chemistry, NZ Forest Research Institute, 1997. p. 129-133.

ZABKIEWICZ, J.A.; STEVENS, P.J.G. Silwet surfactants have physical and physiological properties which enhance the performance of herbicide spray formulations. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLANT PROTECTION IN THE TROPICS, 3., 1990, Pahang. **Proceedings...** Pahang: Genting Highlands, 1990. p. 20-24.

ZABKIEWICZ, J.A.; FORSTER, W.A.; STEELE, K.D.; LIU, Z.Q. Comparison of uptake into field bean (*Vicia faba*) and wheat (*Triticum aestivum*) of organosilicone and nonsilicone surfactants. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS, 4., 1995, Melbourne. **Proceedings...** Melbourne: NZ FRI, 1995. p. 219-224. (Bulletin, 193).

ZHU, X. Surfactant fluid microstructure and surfactant aided spreading. Ph.D. Thesis, **University of Minnesota**, Minnesota, v. 4, p. 40-43, 1992.

ZUIDEMA, H.H.; WATERS, G.W. The influence of contact angle on surface tension measurements by the ring detachment method. **Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)** Bristol, v. 13, p. 312, 1941.