

## I SILOSSANI ORGANO MODIFICATI NELLE APPLICAZIONI AGROCHIMICHE

R. HAENSEL<sup>1</sup>, C. RIEDL<sup>1</sup>, C. POFFENBERGER<sup>2</sup>, E. SIEVERDING<sup>1</sup>,  
G. WINDBIEL<sup>1</sup>, P. MONETA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Evonik Industries AG, Goldschmidtstr. 100, 45127 Essen, Germania

<sup>2</sup>Evonik Industries AG, Hopewell, VA, USA

<sup>3</sup>Evonik Degussa International AG, Zurigo, Svizzera

rene.haensel@evonik.com

### RIASSUNTO

I trisilossani sono ben noti nelle applicazioni agricole a mezzo spray per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale sino a valori inferiori a 22 mN/m il che porta ad un migliore assorbimento e penetrazione di agrofarmaci e micronutrienti. I trisilossani appartengono ad un'importante classe di sostanze chimiche, i silossani organo modificati (OMS). Sono basati su un catena polidimetilsilossanica, a cui vengono innestate catene laterali organiche, come i polieteri. Mentre la catena silossanica fornisce una bassa tensione superficiale, gli innesti organici permettono di regolare la compatibilità con la formulazione. Le caratteristiche chimico-fisiche e applicative sono determinate dal numero e dalla natura degli innesti organici e dal rapporto silossano/organico. La proprietà fondamentale rimane l'alta attività superficiale. Con una formulazione accurata, effetti quali la distensione di acqua o di olio aumentano la bio-disponibilità dei principi attivi. Inoltre, le applicazioni includono antischiuma e antiadesivi per migliorare la scorrevolezza dei semi. Questo documento descrive le proprietà interfacciali degli OMS e soprattutto la loro applicazione come distendenti per olio e antischiuma in formulazioni di agrofarmaci. Sono dimostrate, inoltre, le prestazioni in combinazione con agenti disperdenti in formulazioni SC.

**Parole chiave:** distendenti d'olio, potenziatori d'olio, tensione superficiale, disperdenti, formulazioni EC, SC e OD

### SUMMARY

#### APPLICATION OF TRISILOXANES IN PLANT PROTECTION

Trisiloxanes are well known for agricultural spray applications for the capability of reducing surface tension to as low as 22 mN/m which leads to better uptake and penetration of pesticides and micronutrients. The trisiloxanes belong to an important class of chemicals; the organomodified siloxanes (OMS). These OMS are based on a polydimethylsiloxane backbone, onto which organic side chains like polyether are attached. Whereas the siloxane backbone provides a low surface tension, the organic grafts adjust the compatibility with the formulation. The physicochemical - and application properties are determined by the number and nature of the organic grafts and the siloxane/organic ratio. The key property remains the high surface activity. Carefully adjusted formulation, applications such as spreading of water or oil and surface modifications such as anti-crystallization of active ingredients increases the bio delivery of active ingredients. Furthermore, applications include antifoaming and release properties to improve the flow-ability of seeds. This paper describes the interfacial properties of OMS, and especially their application as oil enhancers and antifoams for pesticide formulations. The performance in combination with dispersants in SC formulations is demonstrated.

**Keywords:** Oil spreader, Oil enhancer, Surface tension, Dispersants, EC, SC and OD formulations

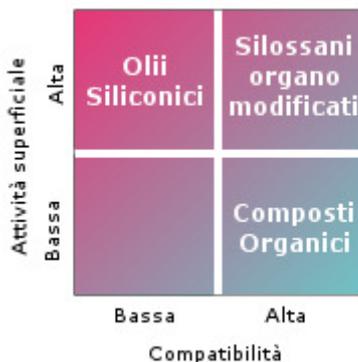
## INTRODUZIONE

Evonik è impegnata a migliorare l'efficacia degli agrofarmaci. Una delle competenze principali della Società sono i coadiuvanti a base di silossani organo modificati (*Organic Modified Siloxane* - OMS). Nuovi composti candidati sono continuamente testati in studi di laboratorio, seguiti da prove in campo in tutto il mondo per assicurare che il miglioramento delle prestazioni desiderato sia raggiunto. Additivi importanti sono i coadiuvanti a base di trisilossani. Questi additivi sono noti per abbassare la tensione superficiale dell'acqua sino a valori inferiori a 22 mN/m. Questa è una condizione necessaria per ottenere il *superspreading* ovvero la riduzione dell'angolo di contatto tra la goccia e il substrato sino ad un valore di 0°. Un ulteriore requisito è che essi formino aggregati come vescicole o fasi lamellari. Per ottenere questo, è necessario regolare accuratamente la compatibilità dei trisilossani con la formulazione da applicare anche nel caso di miscele estemporanee (applicazione in botte). La chimica OMS è estremamente versatile; estendendo la catena principale silossanica e variando gli innesti organici, le proprietà della molecola possono essere modificate da idrosolubili a oleosolubili.

### Silossani Organo Modificati (OMS)

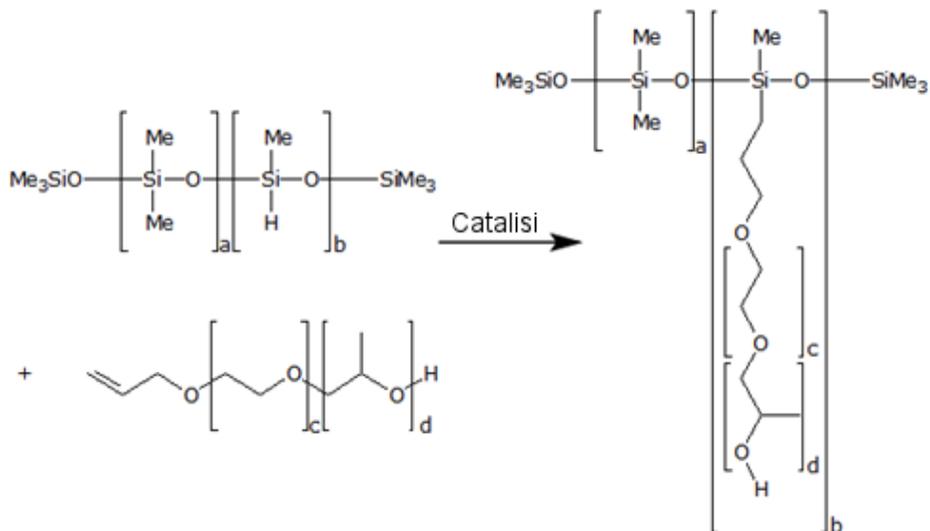
Attività superficiale e compatibilità sono alquanto antitetiche. Considerando che l'olio di silicone ha una elevata attività superficiale, ma una compatibilità bassa, tensioattivi organici possono essere del tutto compatibili con acqua o olio, ma la loro attività di superficiale è spesso molto bassa. Una combinazione di entrambe le proprietà si ottiene nei cosiddetti silossani organo modificati (Figura 1). Essi sono basati su una catena di polidimetilsilossano (cioè olio di silicone), su cui sono innestate le catene laterali organiche (ad esempio copolimeri di ossido di etilene e ossido di propilene).

Figura 1: Silossani organo modificati combinano l'attività superficiale dei siliconi e la compatibilità di composti organici



La sintesi delle molecole di OMS è ottenuta attraverso una reazione, mediata da un catalizzatore, a base di platino, chiamata d' idrosililazione (Figura 2).

Figura 2. Reazione di idrosililazione

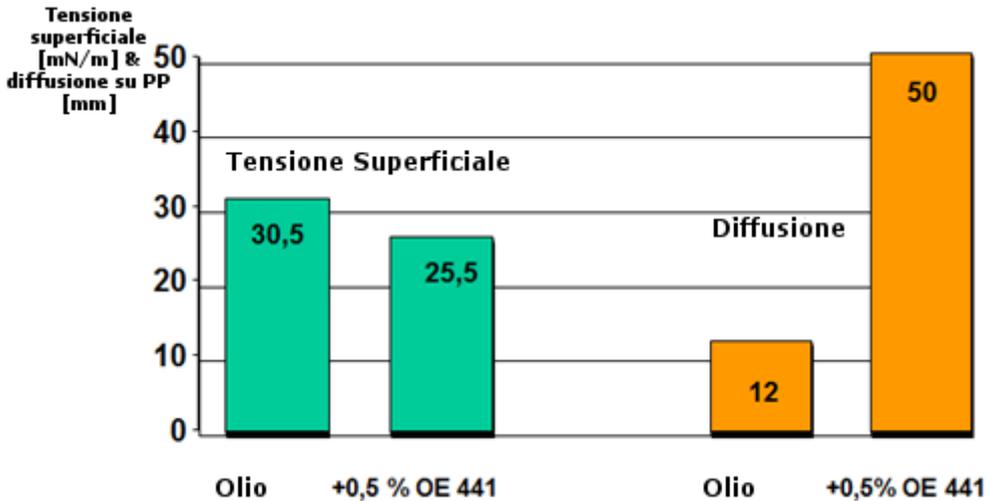


Mentre la struttura silconica imparte la bassa tensione superficiale che è tipica dei siliconi e che è necessaria per il *spreading*, gli innesti organici forniscono compatibilità dell'OMS con il mezzo. Pertanto, la maggior parte delle proprietà fisico-chimiche e l'applicazione degli OMS sono determinati dalla lunghezza della catena principale silossanica e dal numero e la natura degli innesti organici. La solubilità o insolubilità in una matrice determina sostanzialmente le prestazioni dell'OMS. Impiegando innesti organici idrofili possono essere progettati OMS solubili in acqua. Attraverso la combinazione di gruppi idrofili legati a una struttura silconica costituita da tre atomi di silicio, si formano i trisilossani. L'alta attività superficiale deriva dalla testa formata dal gruppo trisilossano. Quando l'OMS contiene una catena silconica più estesa (spesso indicato come polisilossano) e gruppi apolari sono agganciati alla struttura silconica, si ottiene una compatibilità tra l'OMS e sistemi a base olio. A causa della bassa tensione superficiale della porzione silossanica dell'OMS, il prodotto riduce la tensione superficiale degli oli e questo porta a una migliore diffusione e distribuzione delle goccioline di olio sulle superfici bersaglio.

### Potenziatori di olio a base di silossani organo modificati

Queste caratteristiche di diffusione sono mostrate in Figura 3. Breack-thru® OE 441 (polisilossano modificato polietere) è incorporato in olio di semi metilato. Grazie alla sua calibrata solubilità e conseguente riduzione della tensione superficiale, l'OMS permette una migliore diffusione dell'olio. Questa diffusione è di grande importanza, perché è possibile aumentare le prestazioni di agrofarmaci (OD, EC) e ridurre la quantità di olio nebulizzato e quindi ridurre i costi, il rischio di fitotossicità e le preoccupazioni ambientali. Grazie alla possibilità di variare la componente organica collegata alla catena silossanica, i potenziatori d'olio possono essere progettati per un ampio spettro di solventi e tipi di formulazione.

Figura 3. Tensione superficiale e diffusione di olio di semi metilato con Breack-thru OE 441

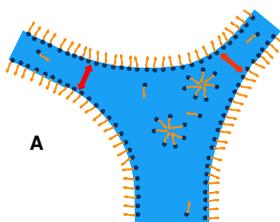


Breack-thru OE 441 è inoltre anche disperdibile in acqua e, quindi, adatto come coadiuvante per formulazioni SC. Eccellenti risultati in prove in campo sono stati ottenuti con il prodotto come coadiuvante per erbicidi pre-emergenza. Grazie alla sua bassa tensione superficiale che è una proprietà generale di tutti i polisilossani, il prodotto adsorbe su superfici solide e può diffondersi in una pellicola sottile. Questo aiuta a prevenire che particelle solide di antiparassitari formino agglomerati. Inoltre questo effetto può essere usato per la concia di semi. Lo strato sottile fornisce proprietà anti adesive a causa della catena silossanica che aumenta la scorrevolezza dei semi. L'effetto filmogeno è anche responsabile della protezione dei principi attivi contro foto degradazione ed evaporazione.

#### Antischiuma per le formulazioni agrochimiche a base di OMS

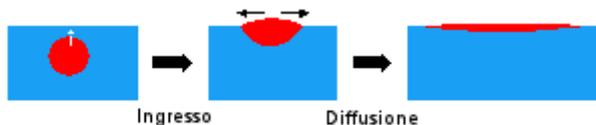
Durante l'applicazione in campo può verificarsi la formazione di schiuma causando particolari problemi agli utilizzatori finali. In sistemi acquosi, le lamelle della schiuma sono stabilizzate da forze repulsive tra i mono strati di tensioattivi (Figura 4), le schiume in ambiente acquose possono essere abbastanza stabili.

Figura 4. Stabilizzazione di lamelle di schiuma



In generale, agenti di controllo della schiuma sono gocce d'olio, che penetrano nell'interfaccia aria / liquido per formare una lente oleosa e che si diffondono all'interfaccia. (Figura 5).

Figura 5. Meccanismo d'azione degli agenti di controllo della schiuma



I requisiti termodinamici per la penetrazione e la diffusione di una goccia di antischiuma sono, rispettivamente, penetrazione positiva  $E$  e coefficiente di diffusione  $S$ , come qui definiti:

$$E = \gamma l + \gamma l/d - \gamma d > 0; S = \gamma l - \gamma l/d - \gamma d > 0$$

dove  $\gamma l$  è la tensione superficiale del liquido,  $\gamma l/d$  la tensione interfacciale tra liquido e antischiuma, e  $\gamma d$  la tensione superficiale dell'antischiuma. Gli oli di silicone vengono spesso usati come antischiuma/disareanti in quanto caratterizzati dalla tensione superficiale insolitamente bassa. Tuttavia, gli oli silconici sono notoriamente immiscibili in sistemi a base acquosa. Per superare questo ostacolo, le catene silconiche dell'antischiuma possono essere modificate come precedentemente spiegato con gruppi organici per superare incompatibilità, pur mantenendo una elevata efficienza e bassi dosaggi d'impiego. Questi esempi dimostrano la versatilità della chimica dei silossani organo modificati, e il loro straordinario valore per l'industria agrochimica.

Al fine di fornire esempi pratici, riportiamo di seguito le nostre indagini con silossani organo modificati di Evonik in combinazione con il disperdente polimerico Breack-thru DA 646 in formulazioni di agrofarmaci. Sono anche i nostri studi per comprendere le modalità di azione per questo OMS.

### MATERIALI E METODI

I tensioattivi utilizzati sono stati: Breack-thru OE 441 (polisilossano organo modificato polietere), Breack-thru S 240 (trisilossano organo modificato); Breack-thru DA 646 (non-ionico, polietere modificato, 100% di attivo) forniti da Evonik Industries. Breack-thru AF 9903 antischiuma (polisilossano organo modificato, Evonik), Proxel<sup>®</sup> GXL (1,2-benzisotiazolin-3-one, Arch Chemical), Bentone<sup>®</sup> 1000 (bentonite modificata, Elementis Specialties) e gomma Xantane (Vanderbilt) forniti da fornitori commerciali.

Il principio attivo utilizzato è stato imidacloprid (Provado<sup>®</sup> 1.6 SC, 1-(6-cloro-3-piridylmentyl)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamina) (Bayer CropScience). Il prodotto è stato ottenuto dai produttori del principio attivo per la preparazione di formulazioni sperimentali.

#### Studi microscopia confocale con Breack-thru OE 441

Per capire meglio il meccanismo d'azione di Breack-thru OE 441, sono stati intrapresi studi (Bond, et al.) con il microscopio confocale a scansione laser (CSLM). Due coloranti sono stati selezionati come modello di agrofarmaci: verde Oregon 488 e Rhodamine B sono stati impiegati per simulare, rispettivamente, un agrofarmaco idrofilo (es glifosato) e uno moderatamente lipofilo.

Fagioli e frumento sono stati selezionati al fine di osservare gli effetti sulle cuticole e sulle cellule di guardia. La cuticola della foglia di fagiolo ha la comune forma ellittica, composta da due cellule di guardia leggermente separate al centro. Cellule di guardia adiacenti non sono distinguibili in apparenza. Al contrario, per il frumento, la cuticola è coperta da cera microcristallina, ha stomi graminacei allungati con caratteristica forma a manubrio tra cui compare il poro stomatico. Breack-thru OE 441 è stato introdotto nelle soluzioni di coloranti a 0,1 % p/p e applicato con microsiringa sulla foglia.

## Preparazione e macinatura dei formulati

Tutti gli ingredienti sono stati pre-miscelati in un Dispersmat<sup>®</sup> (VMA - Getzmann GMBH, Reichshof, Germania). Successivamente, le miscele sono state macinate in uno o più dei seguenti apparati :

- a. un mulino costituito da un cilindro in acciaio inox riempito perle di vetro di 2 mm di diametro.
- b. Szegvari Attritor System Mill dalla Union Process, Tipo B, Formato O, Akron, Ohio.
- c. Dyno<sup>®</sup> - Mill Research Lab agitator Bead Mill, WAB, Muttenz, Svizzera.
- d. SpeedMixer<sup>™</sup> FlackTec DAC 150 Series, Landrum, Carolina del Sud.

## Formulazioni

Le formulazioni adottate sono state riportate in Tabella 1.

Tabella 1. Formulazioni SC a base di imidacloprid 20 con Breack-thru DA 646 e OMS

Prodotto	Prova GW 1524, pp.%	Prova GW 1553, pp.%
Imidacloprid	20	20
Breck-thru DA 646	5	5
Breck-thru OE 441	3	
Breck-thru S 240		3
Propile glicole	3	3
Breck-thru AF 9903	0,5	0,5
Gomma Xantane	0,3	0,3
Proxel GXL	0,1	0,2
Acqua	qb	qb.

## Prova in campo

Prove in campo con l'imidacloprid sono state condotte in Brasile su cotone coltivato per il controllo dell'afide del cotone (*Aphis gossypii*).

## DISCUSSIONE

### Studi di *screening* con silossani organo modificati con disperdenti

Sulla base di questo studio e di altri precedenti, abbiamo concentrato i nostri sforzi verso lo sviluppo di formulazioni di agrofarmaci che incorporano il disperdente Breack-thru DA 646 in combinazione con Breack-thru OE 441 impiegato come bagnante e/o agente di diffusione. In primo luogo abbiamo riportato (Fleute - Schlacter, *et al.*, 2007 ), che Breack-thru OE 441 migliora l'efficacia di formulazioni EC, e studi successivi hanno dimostrato che, per le sue caratteristiche, è un coadiuvante vantaggioso per applicazioni sia in botte sia in formulati agrochimici.

Con una vasta gamma di solubilità, Breack-thru OE 441 è adatto come coadiuvante in formulazioni EC, OD e SC. Dagli studi di microscopia confocale con Breack-thru 441 su foglie di grano e fagiolo, abbiamo ottenuto risultati inconcludenti per il sistema idrofilo, ma una migliore penetrazione della superficie fogliare per i sistemi lipofili.

### Formulazioni di imidacloprid 20 SC

Un formulato commerciale di imidacloprid 20 SC è stato utilizzato come materiale di riferimento per giudicare la stabilità della formulazione e i profili disperdibilità /solubilità. Sono state preparate due formulazioni imidacloprid 20 SC in combinazione con Breack-thru

DA 646: una contenente Breack-thru 441 e l'altra contenente il superwetter trisilossanico, Breack-thru S 240.

Queste formulazioni Imidacloprid 20 SC sono state testate, in Brasile, per il confronto con Provado per il controllo dell'afide del cotone. Le prove in campo sono state condotte a 2 concentrazioni di imidacloprid, 35 e 70 g pa/ha, che sono, rispettivamente, pari alla piena e mezza dose indicata in etichetta. Come previsto, il controllo non trattato ha mostrato la peggiore infestazione, e si è dimostrato una risposta alla dose. Dieci giorni dopo l'applicazione, le due formulazioni di riferimento hanno mostrato controllo uguale o migliore di Provado (Tabella 2).

Tabella 2. Numero di afidi/20 foglie: controllo con formulazioni di imidacloprid

Tesi	Trattamento	Dose g pa/ha	1 DAT	3 DAT	7 DAT	10 DAT
1	Non trattato		156 a	197 a	483 a	773 a
2	Provado	70	57 e	94 d	276 c	558 c
3	Provado	35	124 b	185 b	347 b	649 b
4	GW 1524	70	54 g	62 g	148 i	226 i
5	GW 1524	35	104 c	108 c	198 g	340 fg
6	GW 1553	70	47 g	64 g	194 g	320 h
7	GW 1553	35	80 d	113 c	240 c	392 e

I dati sono estratti da prove con maggior numero di tesi con conseguente numero di gradi di libertà. Ciò spiega la mancanza di contiguità che si riscontra tra le lettere del test statistico poste al lato delle medie

È anche interessante notare che le formulazioni con Breack-thru S 240 (GW 1553) non erano significativamente migliori di quelli con Breack-thru OE 441 (GW 1524), e questo è un risultato inaspettato in quanto Breack-thru S 240 è conosciuto per essere un ottimo bagnante e penetrante.

#### **Studi di microscopia confocale a scansione laser (CLSM) con il silossano organo modificato Breack-thru OE 441**

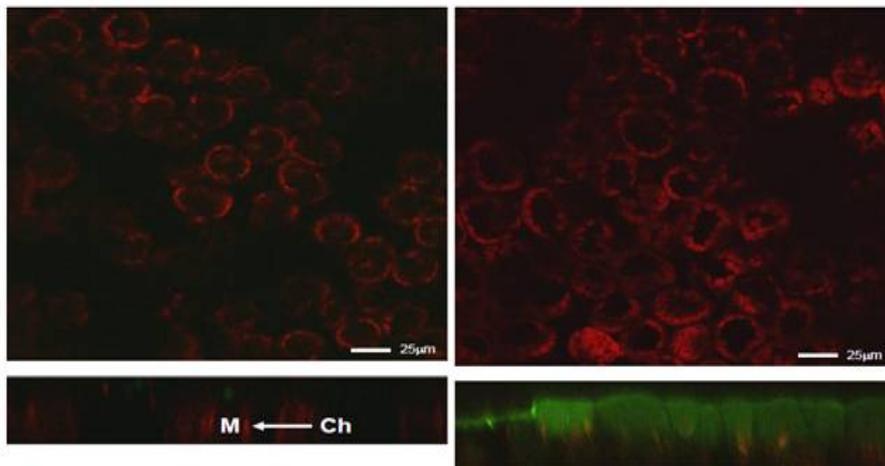
Il Breack-thru OE 441 è stato incorporato nelle due soluzioni coloranti a 0,1 % p/p ed è stato applicato con una microsiringa su foglie di fagioli e di frumento. Il trattamento con verde Oregon su ciascuna specie è stata esaminata dopo 19 ore, e la miscela con Rhodamine è stata esaminata 4 ore dopo il trattamento utilizzando la CLSM.

Come previsto, le cellule di guardia erano siti preferenziali di assorbimento in entrambe le specie. Tuttavia con il colorante verde Oregon, la cuticola, le cellule epidermiche o cellule del mesofillo di entrambe le specie non mostrano indicazione alcuna di una maggiore penetrazione. Tuttavia, per il Rhodamine, utilizzato come mimo per un principio attivo lipofilo, i risultati mostrano una migliore penetrazione con Breack-thru 441. Questi risultati sono presentati nella Figura 6 per la foglia di fagiolo (risultati simili sono ottenuti su foglie di frumento, seppur in maniera meno pronunciata). La colorazione rossa è dovuta all'auto-fluorescenza della clorofilla: la presenza di colorante è indicata dalla colorazione verde. L'auto-fluorescenza della clorofilla è osservata come cerchi rossi che delimitano i confini cellulari in sezioni orizzontali di foglie ottenute a circa 30 micron sotto la superficie fogliare. In sezione verticale di foglie, cloroplasti rossi indicano i confini dei vacuoli contenuti all'interno del mesofillo.

Le micrografie del mesofillo, sotto riportate, non mostrano evidenza di qualsiasi movimento nelle cellule del mesofillo 4 ore dopo il trattamento, con o senza adiuvante aggiunto. Le sezioni hanno confermato questi risultati. Senza adiuvante, il colorante era evidente solo nelle pareti dei pori stomatici. Con aggiunta di adiuvante, un'alta concentrazione di colorante era evidente nella cuticola cerosa (evidenziato da una banda di fluorescenza sottile che collega le

cellule epidermiche sulla superficie cellulare) e nei vacuoli delle cellule epidermiche, ma non nelle pareti cellulari.

Figura 6: Penetrazione di Rhodamine B in una foglia di fagiolo analizzata con CLSM. In alto: sezioni orizzontali del mesofillo a 30 micrometri sotto la superficie della foglia; sinistra: solo Rhodamine B, a destra: Rhodamine B + 0,1% Breack-thru OE 441. In basso: sezione verticale di foglie trattate con Rhodamine B (Ch=cloroplasto, M=cellula del mesofillo)



## CONCLUSIONI

Il lavoro conferma la versatilità dei silossani organo modificati. Esso mostra l'importanza di questa chimica come coadiuvante per le formulazioni di agrochimici. A seconda della loro struttura molecolare, gli OMS possono essere coadiuvanti, potenziatori di olio, antischiuma o anti-adesivanti. Il lavoro mette in evidenza le notevoli prestazioni del polisilossano organo modificato Breack-thru OE 441. Il potenziatore d'olio porta a una migliore diffusione e distribuzione delle goccioline di olio e aumenta le prestazioni di agrofarmaci. In studi preliminari di microscopia confocale il prodotto permette una migliore penetrazione nella cuticola e cellule epidermiche di sostanze lipofile.

## LAVORI CITATI

- Bond J., Gaskin R., Horgan D., van Leewen R., 2011. A confocal microscopy study on the effect of Breack-thru adjuvants on penetration of chemicals of varying lipophilicities into bean and wheat leaves. *PPCNZ*, September, 2011.
- Fleute-Schlacter I., Baltruschat H., Sieverding E., 2004. New dispersion additive for suspension concentrate formulations. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> ISAA*, Capetown, Africa.
- Poffenberger C., Sieverding E., Windbiel G., Moran-Puente D., Gaskin R., 2013. Incorporation of Polysiloxanes with dispersants to enhance stability and efficacy of oil dispersions and suspension concentrate. *Proceedings of the ISAA*.
- Sieverding E., Lindsay D, Fleute-Schlachter I., 2007. New polysiloxane for crop protection agents. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> ISAA*, Columbus, Ohio.
- Venzmer J., Haensel R., Stadtmueller S., 2007. What is so special about organomodified siloxanes. *Esslingen 7<sup>th</sup> International Colloquium*, January 2007.