UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu

FCA
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
UNESP | BOTUCATU

VITOR CARVALHO RIBEIRO DE ARAÚJO

RETENÇÃO DE FUNGICIDAS EM FOLHAS DE SOJA, EM FUNÇÃO DA OCORRÊNCIA DE CHUVA SIMULADA EM DIFERENTES MOMENTOS APÓS A APLICAÇÃO

Botucatu

2024

VITOR CARVALHO RIBEIRO DE ARAÚJO

RETENÇÃO DE FUNGICIDAS EM FOLHAS DE SOJA, EM FUNÇÃO DA OCORRÊNCIA DE CHUVA SIMULADA EM DIFERENTES MOMENTOS APÓS A APLICAÇÃO

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola.

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Rocha Antuniassi

Botucatu

2024

A663r

Araújo, Vitor Carvalho Ribeiro

Retenção de fungicidas em folhas de soja, em função da ocorrência de chuva simulada em diferentes momentos após a aplicação / Vitor Carvalho Ribeiro Araújo. -- Botucatu, 2024

56 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu

Orientador: Ulisses Rocha Antuniassi

1. Tecnologia de aplicação. 2. Rainfastness. 3. Adjuvantes. 4. Phakopsora pachyrhizi. 5. LC-MSMS. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Botucatu

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título:

RETENÇÃO DE FUNGICIDAS EM FOLHAS DE SOJA, EM FUNÇÃO DA OCORRÊNCIA DE CHUVA SIMULADA EM DIFERENTES MOMENTOS APÓS A APLICAÇÃO

AUTOR: VITOR CARVALHO RIBEIRO DE ARAUJO
ORIENTADOR: ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Agrícola, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ULISSES ROCHA ANTUNIASSI (Participaçao Virtual)
Engenharia Rural e Socioeconomia / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu UNESP

Pesquisador Dr. FERNANDO KASSIS CARVALHO (Participaçao Virtual)
. / AgroEfetiva Serviços Ltda.

Prof. Dr. KLEBER PEREIRA LANÇAS (Participaçao Virtual)
Engenharia Rural e Socioeconomia / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu UNESP

Prof. Dr. CAIO ANTONIO CARBONARI (Participaçao Virtual)
Producao Vegetal / Faculdade de Ciencias Agronomicas de Botucatu

Prof. Dr. JOÃO PAULO ARANTES RODRIGUES DA CUNHA (Participaçao Virtual)
Instituto de Ciências Agrárias / Universidade Federal de Uberlândia

Botucatu, 13 de março de 2024.

A minha avó Geny Moura de Carvalho Santos (in memorian),
minha mãe Evânia Tereza Carvalho Ribeiro,
meu pai Joaquim Arnaldo de Araújo,
meu irmão Walisson Carvalho Ribeiro de Araújo,

Dedico

AGRADECIMENTOS

A minha avó Geny Moura (in memorian), por ter sido minha mãe (como a chamava) e por toda a sabedoria e amor.

Aos meus pais, Evânia e Joaquim, pelo amor e apoio em todo decorrer de toda minha vida.

Ao meu irmão Walisson, pelo companheirismo e amizade.

A minha avó Sônia Souza, pelo apoio e amor.

Ao meu orientador Ulisses Antuniassi, pela confiança, orientação e oportunidades ímpares que me proporcionam crescimento profissional e pessoal.

A minha namorada Malba Sousa, pelo amor e companheirismo.

A todos os meus amigos do laboratório de máquinas para pulverização da FCA/UNESP pela amizade, companheirismo e momentos inesquecíveis compartilhados ao longo dessa jornada de pós-graduação.

A todos os meus parceiros da Agroefetiva, pelas oportunidades.

A empresa Bayer CropScience pela parceria na realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. A essa agência, os meus agradecimentos.

RESUMO

A chuva é um dos elementos meteorológicos mais importantes nas aplicações de fungicidas, uma vez que a mesma pode lavá-los das folhas, gerando falha de controle das doenças e acarretando em novos custos de aplicação. O objetivo deste estudo foi determinar a resistência à remoção pela chuva dos ingredientes ativos de fungicidas comerciais da parte aérea de plantas de soja expostas à chuva simulada em cinco intervalos de tempo após a aplicação. Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado com cinco repetições. Cada unidade experimental correspondeu a um vaso de 1,7 L preenchido com 0,5 kg de substrato comercial nos quais foram mantidas 3 plantas de soja, cultivar M6410 IPRO. O experimento foi realizado com os fungicidas Ativum® (epoxiconale + piraclostrobina + fluxapiroxade), Elatus® (azoxistrobina + bevnzovindiflupyr) e Fox Xpro® (proticonazol + trifloxistrobina + bixafen), combinados respectivamente com os adjuvantes Assist (óleo mineral), Nimbus (óleo mineral), Aureo (éster metílico de óleo de soja), compondo os tratamentos do experimentos juntamente com uma testemunha sem aplicação. A aplicação dos tratamentos foi realizada por meio de um simulador de pulverização e chuva em sala fechada. Cada unidade experimental foi submetida, primeiramente à aplicação do fungicida + adjuvante e na sequência à chuva, em exposição única, a um determinado intervalo de tempo: 0, 30, 60, 120 e 360 minutos após o tratamento fitossanitário. As plantas foram submetidas a duas lavagens consecutivas com 170 mL de água deionizada após a aplicação dos fungicidas para posterior quantificação dos teores de ingredientes ativos na superfície das folhas. O material vegetal resultante foi moído e submetido à liofilização por 72 horas. A solução resultante da lavagem pela chuva e o material vegetal foram devidamente preparados para análise cromatográfica. Essas soluções foram submetidas a cromatografia líquida de alta eficiência associado a espectrometria de massas (LC-MSMS) para identificação dos teores dos ingredientes ativos em estudo. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott com $p<0,05$. Houve interação significativa entre a retenção percentual média de ingredientes ativos e o intervalo de tempo entre a aplicação e o intervalo de exposição da parte aérea de plantas de soja à chuva simulada (IAC). O mesmo ocorreu para a extração percentual média e a IAC. Todos os ingredientes ativos estudados tiveram a extração reduzida e a retenção

aumentada em função do aumento de tempo entre a aplicação do fungicida e a chuva considerando o período de 0 a 360 minutos. Os ingredientes ativos proticonazol, trifloxistrobina e bixafen, os quais compõe a formulação do FOX Xpro®, foram os que apresentaram os maiores teores retidos e consequentemente os menores teores extraídos nas plantas de soja tratadas e expostas à chuva, independentemente do tempo transcorrido entre a aplicação e a exposição (IAC). A trifloxistrobina foi o ativo mais resistente à lavagem pela chuva entre os demais que compõem o Fox Xpro® e entre os demais fungicidas avaliados para os IACs de 30 e 60 minutos.

Palavras-chave: tecnologia de aplicação; *Rainfastness*; adjuvantes; *Phakopsora pachyrhizi*; lc-msms.

ABSTRACT

Rain is one of the most important meteorological elements to be considered in fungicide applications, since it can wash them from the leaves, generating failure to control diseases and causing new application costs. The objective of this study was to determine the rainfastness of the active ingredients of commercial fungicides from the aerial part of soybean plants exposed to simulated rain in five time intervals after application. A completely randomized design with five replications was used. Each experimental unit corresponded to a 1.7 L pot filled with 0.5 kg of commercial substrate in which 3 soybean plants were kept, cultivar M6410 IPRO. The experiment was carried out with the fungicides Ativum® (epoxiconale + pyraclostrobin + fluxapiroxy), Elatus®. (azoxystrobin + bevnzovindiflupyr) and Fox Xpro® (proticonazole + trifloxystrobin + bixafen), with the addition of the adjuvants Assist (mineral oil) (soy oil methyl ester), respectively. A control without application was added to the treatments. The application of the treatments was performed by means of a simulator of spraying and rain in closed room. Each experimental unit was submitted, first to the application of the fungicide + adjuvant and following the rain, in single exposure, at a certain time interval: 0, ½, 1, 2 and 6 hours after the phytosanitary treatment. The plants were subjected to two consecutive washes with 170 mL of deionized water after the application of fungicides for subsequent quantification of the contents of active ingredients on the leaf surface. The resulting plant material was ground and subjected to lyophilization for 72 hours. The solution resulting from the rain washing and the plant material were properly prepared for chromatographic analysis. These solutions were submitted to high performance liquid chromatography associated with mass spectrometry (LC-MSMS) to identify the contents of the active ingredients under study. The data were submitted to analysis of variance (ANOVA) and the means compared by the Scott-Knott test with $p < 0.05$. There was a significant interaction between the average percentage retention of active ingredients and the time interval between the application and the exposure interval of the aerial part of soybean plants to simulated rain (TAR). The same occurred for the average percentage extraction and the TAR. All the active ingredients studied had reduced extraction and retention increased due to the increase of time between fungicide application and rain considering the period from 0 to 360 minutes. The active ingredients proticonazole, trifloxystrobin and bixafen, which compose the formulation of Fox Xpro®, were the ones that presented the highest

retained contents and consequently the lowest extracted contents in the soybean plants treated and exposed to rain, time between application and exposure (TAR). Trifloxystrobin was the most resistant to rain washing among the others that make up Fox Xpro®. and among the other fungicides. Trifloxystrobin was the most resistant active to rain washing among the others that make up Fox Xpro®. and among the other fungicides evaluated for TARs of 30 and 60 minutes.

Keywords: application technology; *Rainfastness*; adjuvants; *Phakopsora pachyrhizi*; lc-msms.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 15

2 REVISÃO DE LITERATURA..... 17

2.1 Ferrugem asiática da soja..... 17

2.2 Fungicidas usados no controle de ferrugem asiática da soja..... 19

2.3 Deposição e absorção de fungicidas pelas folhas..... 22

2.4 Influência de condições meteorológicas na aplicação de fungicidas..... 24

2.5 Resistência à remoção pela chuva (rainfastness) de fungicidas 27

2.6 Uso de adjuvantes na aplicação de fungicidas..... 29

3 MATERIAL E MÉTODOS..... 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 38

5 CONCLUSÕES..... 47

REFERÊNCIAS..... 49

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de soja [Glycine max (L.) Merr.] do mundo, com uma produção de 154,657 milhões de toneladas na safra de 2022 / 2023, o que corresponde a 38,40% da produção mundial do grão de acordo com o 12° levantamento de safra da CONAB referente a esse ano produtivo. A área cultivada nessa safra foi de aproximadamente 44,07 milhões de hectares, ocupando 54,36% da área total de produção de grãos do país. Os três Estados brasileiros com maior produção do grão são Mato Grosso, Paraná e Rio Grande do Sul, respectivamente.

Os efeitos do *La niña* elevou a precipitação de chuvas nas áreas de cerrado e isso contribuiu para o aumento da produção do grão na safra 2022/23 em comparação com a anterior. A chuva é um elemento climático essencial para a produtividade das culturas de grãos, pois a maior parte das áreas de produção são de sequeiro. No entanto, a chuva também pode gerar efeitos adversos sobre alguns fatores de produção que afetam a cultura da soja como a ocorrência de doenças e a eficácia dos tratamentos fitossanitários.

A principal doença da cultura da soja no Brasil é a ferrugem asiática da soja (FAS) causada pelo fungo *Phakopsora pachyrhizi* Syd. & P. Syd. Em condições de alta severidade da doença, as plantas entram em senescência precoce e as perdas na produção podem chegar a 100%. A redução dos danos causados pela doença depende das estratégias de manejo adotadas, em que o controle químico é fundamental dentro dos programas de manejo integrado de doenças.

Os principais fungicidas utilizados para o controle da FAS pertencem aos grupos dos triazóis, triazolinediona, estrobilurinas e carboxamidas, os quais tem como características em comum serem sistêmicos e atuarem em sítios de ligação específicos dentro da célula do patógeno. Os fungicidas multissítios que atuam por contato tem sido amplamente utilizados nos últimos anos a fim de elevar eficácia do tratamento e mitigar a resistência dos fungos aos fungicidas sítio-específicos. A associação de fungicidas multissítios aos de ação em sítio específico também tem importância na tecnologia de aplicação, especificamente na proteção da lavagem pela chuva dos fungicidas sistêmicos (Araújo, 2020).

A eficácia dos fungicidas na proteção contra os fitopatógenos pode ser totalmente comprometida quando são removidos da superfície vegetal pela chuva. O

potencial dessa remoção depende das características físicas e químicas da superfície vegetal, da formulação do fungicida, da composição da calda, da duração da exposição e do intervalo entre a aplicação e a chuva.

O entendimento dos fatores que afetam a remoção de fungicidas pela chuva é fundamental para tomada de decisão correta sobre a necessidade de reaplicações, assim como para auxiliar nos desenvolvimentos de novas técnicas e tecnologias para mitigação dessa perda. O objetivo deste trabalho foi determinar a resistência à remoção pela chuva dos ingredientes ativos que constituem os produtos comerciais Fox X Pro® (trifloxistrobina, protioconazol e bixafen), Ativum® (epoxiconale, piraclostrobina e fluxapiroxade) e Elatus® (azoxistrobina e benzovindiflupir) da parte aérea de plantas de soja expostas à chuva simulada em cinco períodos de tempo posteriores à aplicação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Ferrugem asiática da soja

A ferrugem asiática da soja é uma doença causada pelo fungo *Pakhopsora pachyrhizi.* Os sintomas iniciais são pequenas manchas com diâmetro máximo de 1 mm, mais escuras que o tecido foliar sadio, de coloração verde a cinza-esverdeada (Grigolli, 2014). Gradualmente, a mancha torna-se marrom clara a marrom escura, abre-se em um pequeno poro que produz esporos. À medida que a esporulação avança, o tecido foliar ao redor lesão pode tornar-se cinza a marrom clara (lesão suscetível) e ou marrom avermelhado (lesão resistente) (Fiallos, 2011; Godoy *et al.*, 2017). Em casos graves, quando a doença atinge as plantas durante a fase de formação das vagens ou quando se inicia a formação do núcleo, esta provoca abortos e queda das vagens (Yorinori, 2002).

Em sua fase terminal, a doença causa desfolha e maturação precoce das plantas, levando a uma perda de produtividade de até 90% (Hartman *et al*., 2015). A ferrugem asiática da soja tem causado graves prejuízos às lavouras em todo o país desde o início do século XXI (Yorinori *et al.*, 2002). Além disso, causa maior perda de rendimento das culturas e, portanto, o investimento em controle fitossanitário tem sido maior, o que tem contribuído para aumentar gradativamente o custo de produção (Richetti e Roese, 2011).

A infecção ocorre preferencialmente no momento da floração ou após o fechamento do dossel por proporcionar condições favoráveis para o desenvolvimento dos esporos. A radiação solar direta e a ultravioleta podem afetar positivamente o controle dos esporos do fungo, limitando sua sobrevivência (Isard *et al*., 2006). A maior incidência e severidade ocorre quando o dossel da cultura está fechado pelo desenvolvimento de um microclima que favorece o aumento de umidade e sombra, que limita a ação dos raios solares (Godoy *et al*., 2020). O cultivo sucessivo da soja na mesma área, assim como semeadura próxima às áreas que estão em estádio de desenvolvimento vegetativo avançado também favorecem a infecção e progressão da doença em novos cultivos (Godoy *et al*., 2020).

Longos períodos de folhagem úmida ou com orvalho e variações diárias de temperatura entre 15 e 28 °C favorecem a doença, que atinge seu ápice durante a

fase inicial de enchimento da soja (Yonori *et al*., 2002). Nunes et al., (2018), com base na análise da precipitação volumétrica, validaram o modelo de previsibilidade da ferrugem da soja e chegaram à conclusão de que o número de aplicações de fungicidas poderia ser reduzido utilizando o modelo proposto.

É importante explorar estratégias de controle de doenças prevalentes no manejo integrado de doenças, como o tipo de cultivo, controle cultural e legislativo por meio do vazio sanitário (Yonori *et al*., 2004; Koga *et al*., 2008). O controle químico é o mais utilizado por ser mais eficaz a curto prazo (Miles *et al*., 2007; Mueller *et al*., 2009). Fungicidas no controle da doença podem ser ao menos três vezes no Mato Grosso (Siqueri, 2005). Entretanto, a quantidade de aplicações para que o controle seja bem-sucedido depende da cultura e o fungicida escolhido (Navarini *et al*., 2007).

Os principais fungicidas são dos grupos químicos das carboxamidas, estrobilurinas e triazóis, além de suas misturas (Nunes *et al*., 2018). Navarini et al., (2007) concluíram que as estrobilurinas aplicadas preventivamente durante o estádio reprodutivo atingem maior eficiência no controle. Porém, a utilização continua desse princípio ativo pode diminuir a eficiência no controle no decorrer de anos e auxiliar na seleção de patógenos resistentes (Bridi, 2017).

Godoy (2009) relatou que na safra de 2006/07 houve aumento na resistência da ferrugem da soja aos fungicidas triazóis. Ensaios cooperativos realizados na safra 2009/09, concluíram a ocorrência de sinergismo entre triazóis e estrobilurinas, principalmente para aqueles que foram aplicados sobre soja que foi semeada tardiamente. Godoy et al. (2018) relataram que ciproconazol, azoxistrobina e tebuconazol perderam a eficácia no controle nas safras de 2003/04 a 2017/18.

O uso de fungicidas multissítios tem sido adicionado à mistura de fungicidas para aumentar a eficácia dos tratamentos fitossanitários (Gottems, 2015). Alves e Juliatti (2018) concluíram que houve a redução da incidência de ferrugem no campo ao adicionar mancozebe em misturas de fungicidas específicas. Souza (2017) encontrou eficácia semelhança na adição de mancozebe em misturas de econazol e picoxistrobina ou azoxistrobina e piraclostrobina + fluoxiproxade reduzindo a severidade da ferrugem asiática da soja. Os mesmos autores concluíram que o aumento da concentração de fungicidas multissítios nessas misturas reduzem a incidência e severidade da doença e a sinergia desses fungicidas ocorre pela sua

ação em diversos processos bioquímicos nas células fúngicas (Azevedo, 2003). Alves e Juliatti, (2018) observaram que a adição de mancozebe às misturas fluxapiroxade + piraclostrobina; azoxistrobina + benzovindiflupir; trifloxistrobina + protioconazol e tebuconazol + picoxistrobina aumentou potencialmente o controle da ferrugem-asiática da soja.

De acordo com Fiallos (2011), aplicações que ocorrem antes do estabelecimento da doença e reduzem sua quantidade inicial representam melhor resultado, já que a incidência da doença está baixa. O autor ainda coloca que há maior intensidade da ferrugem no estrato inferior das plantas de soja pelo motivo de se estabelecer mais cedo e possuir maior duração de umidade foliar. Como solução, aplicações antes do fechamento das entre linhas causado pelas folhas da soja resultam melhor controle por distribuir o fungicida no terço inferior da planta e atingir a doença em seu estágio inicial.

De acordo com Godoy et al. (2020), fungicidas com eficácia de controle em torno de 50% para a ferrugem-asiática têm sido misturados com fungicidas multissítios (clorotalonil, mancozebe e oxicloreto de cobre). No entanto, os fungicidas multissítios não são capazes de recuperar o controle de sítios-específicos que tenham uma eficácia inferior a 50% (Reis *et al*. 2017).

A escolha da molécula do fungicida é um fator determinantes para a eficácia do controle de doenças em plantas. No entanto, fatores como a escolha das pontas de pulverização, tamanho de gota, adjuvantes, condições meteorológicas e horário de aplicação também interferem no controle dos patógenos (Cunha, Juliatti e REIS, 2014; Cunha e Peres, 2010). As gotas produzidas durante a pulverização devem atravessar o terço superior e médio da barreira foliar e atingir as folhas mais velhas para facilitar a proteção contra os fungos a fim de se obter a efeito biológico esperado do fungicida (Ozkan *et al*., 2006). Portanto, a tecnologia de aplicação continua sendo um importante fator que afeta o manejo da ferrugem asiática da soja (Cunha *et al*., 2016).

2.2 Fungicidas usados no controle de ferrugem asiática da soja

Os principais fungicidas empregados no controle da Ferrugem Asiática da Soja pertencem aos grupamentos de mecanismos de ação denominados Inibidores da

desmetilação (IDMs), inibidores de quinona externa (IQe) e Inibidores da enzima succinato desidrogenase (ISDH).

O primeiro grupo (IDMs) inclui os fungicidas pertencentes ao grupo dos triazois e triazolintiona. Os triazois compõe um dos maiores e mais importantes grupos de fungicidas para o controle de doenças de plantas. São quimicamente caracterizados pela presença da porção 1,2,4-triazol nas variedades de compostos desse grupo. Os fungicidas pertencentes ao grupo químico dos triazois são curativos, erradicantes, sistêmicos e com elevado poder residual. Além disso, são sítio-específicos atuando por meio da inibição da desmetilação do lanosterol inibindo a biossíntese de ergosterol. Eles bloqueiam a enzima citocromo-dependente P450 C-14 alfa-demetilase, que é necessária para converter lanosterol em ergosterol (Reis, Reis e Carmona, 2016).

Os principais ingredientes ativos pertecentes a esse grupo são: tebuconazol, ciproconazol, propiconazol, difenoconazol, metconazol, tetraconazol, flutriafol, miclobutanil, epoxiconazol e triadimenol. O protioconazol, apesar de possuir o mesmo mecanismo de ação dos triazois (IDMs) , é classificado de modo distinto em um grupo denominado triazolintiona, por possuir sítio de ligação diferente aos demais triazois (FRAC, 2023). Além disso, esse ingrediente ativo possui uma característica particular, que é o fato de se converter em outra mólecula conhecida como proticonazol desthio (Dong *et al*. 2019; Lehoczki-Krsjak *et al*. 2013). O metabólito protioconazol-desthio foi encontrado como a forma ativa primária inibidora da atividade da enzima CYP51 em fungos (Parker *et al*. 2013).

O protioconazol ($C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$) possui como características físico-químicas: densidade de 1,36 g cm^{-3} (20°C), solubilidade em água de 300 mg L^{-1} (20°C, Coeficiente de partição (log P) de 2,0, pressão de vapor de $7{,}4.10^{-7}$ mPa a 20°C e ponto de fusão e ebulição de 139.1°C e 437°C, respectivamente. Já o epoxiconazol ($C_{17}H_{13}ClFN_3O$) possui densidade de 1,37, solubilidade em água de 8,42 mg L^{-1} (20°C), log P de 3,3, pressão de vapor de 3,5 10^{-4} mPa a 20°C e ponto de fusão e ebulição de 134°C e 310°C, respectivamente (Pubchem, 2023).

Os fungicidas inibidores de quinona externa (IQs), conhecidos como estrobirulinas, possuem espectro de ação amplo, são extremamente eficientes na inibição da germinação dos esporos fúngicos, é degradada rapidamente pelo metabolismo vegetal e possui excelente custo-benefício, o que os tornaram amplamente utilizados na proteção dos cultivos (Feng *et al*., 2020).

A atividade fungicida dessas substâncias ocorre devido à sua capacidade de se ligarem a um ponto específico nas mitocôndrias, conhecido como sítio Qo (Quinona oxidase). Essa ligação provoca a interrupção da transferência de elétrons entre o citocromo b e o citocromo c1 no complexo III mitocondrial. Como consequência, ocorre a interrupção da produção de energia pelo fungo, uma vez que a síntese de ATP pela mitocôndria é inibida, levando ao controle da doença.

As estrobirulinas são substâncias naturais presentes nos fungos basidiomicetos. Diversas substâncias desse grupo foram isoladas e utilizadas como fungicidas naturais, como a estrobirulina-A (Balba, 2007). Além dessas, foram desenvolvidas e sintetizadas uma grande variedade estrobirulinas análogas como a azoxistrobina, iraclostrobina, fluoxastrobina, kresoxim-methyl, trifloxistrobina, picoxistrobina e metominostrobina, as quais são fundamentais para o controle de importantes doenças de plantas como as manchas foliares, mofos e ferrugens (Bartlett *et al*., 2001).

A azoxistrobina ($C_{22}H_{17}N_3O_5$) possui como características físico-químicas: densidade de 1,34 g cm^{-3} (20°C), solubilidade em água de 6,7 mg L^{-1} (20°C), log P de 2,5, pressão de vapor de 1.10^{-7} mPa a 20°C e ponto de fusão e ebulição de 116°C e 360°C, respectivamente. A trifloxistrobina ($C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$) possui densidade de 1,36, solubilidade em água de 0,61 mg L^{-1} (20°C), Log P de 4,5, pressão de vapor de $3,4.10^{-3}$ mPa a 20°C e ponto de fusão 73°C. A sua degradação ocorre a 285°C, antes de atingir o ponto de ebulição (PUBCHEM, 2023). A piraclostrobina ($C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$) possui densidade de 1,37, solubilidade em água de 1,9 mg L^{-1} (20°C), Log P de 3,99, pressão de vapor de $2,6.10^{-5}$ mPa a 20°C e ponto de fusão 63,7°C. A sua degradação ocorre a 200°C, antes de atingir o ponto de ebulição (Pubchem, 2023).

As carboxamidas possuem ação sistêmica, protetora e curativas. Elas agem no complexo II da cadeia respiratória, especificamente na succinato-desidrogenase. O complexo II transfere elétrons do FADH2 para a coenzima Q, através do aceptor de elétrons FAD. Quando a respiração é inibida, a síntese de ATP e outras moléculas intermediárias essenciais para o microrganismo são impedidas, afetando sua função. Portanto, também atuam na respiração celular assim como as estrobilurinas, no entanto essas êm como alvo o complexo III (FRAC, 2023). Atualmente as carboxamidas possuem apenas quatro ingredientes ativos registrados para o manejo de FAS: benzovindiflupir, fluxapiroxade, bixafen e impirfluxan (Agrofit, 2023).

O benzovindiflupir ($C_{18}H_{15}Cl_2F_2N_3O$) possui densidade de 1,466 g/cm^3, solubilidade em água de 0,98 mg L^{-1} (20°C), Log P de 4,3, pressão de vapor de 3,2.

10^{-6} mPa a 20°C e ponto de fusão de 148,4°C. A sua degradação ocorre a 285°C, decompõe-se antes de atingir o ponto de ebulição. Já o bixafen ($C_{18}H_{12}Cl_2F_3N_3O$) possui densidade de 1,43, solubilidade em água de 0,49 mg L^{-1} (20°C), Log P de 2,0, pressão de vapor de $4{,}6.10^{-5}$ mPa a 20°C e ponto de fusão 146,6 °C. A sua degradação ocorre a 250 °C, antes de atingir o ponto de ebulição. O fluxapiroxade ($C_{18}H_{12}F_5N_3O$) possui densidade de 1,471 g cm^{-3} a 20 ºC, solubilidade em água de 3,44 mg L^{-1} (20°C), Log de P de 3,12, pressão de vapor $2{,}7.10^{-6}$ mPa a 20°C e ponto de fusão de 156,8 °C. A sua degradação ocorre a 230°C, antes de atingir o ponto de ebulição.

Tabela 1 – Características físico-químicas de fungicidas utilizados no controle de ferrugem asiática da soja

Fungicidas	Características físico-químicas					
	Densidade	**Solubilidade**	**Log de P**	**Pressão de Vapor**	**Ponto de fusão**	**Ponto de ebulição**
Epoxiconazol	1,37	8,42	3,30	$3{,}50\ 10^{-4}$	134,00	310
Protioconazol	1,36	300,00	2,00	$7{,}40\ 10^{-7}$	139,10	437
Azoxistrobina	1,34	6,70	2,50	$1{,}00\ 10^{-7}$	116,00	360
Piraclostrobina	1,37	1,90	4,00	$2{,}60\ 10^{-5}$	63,70	200*
Trifloxistrobina	1,36	0,61	4,50	$3{,}40\ 10^{-3}$	73,00	285*
Benzovindiflupir	1,466	0,98	4,30	$3{,}20\ 10^{-6}$	148,40	285*
Bixafen	1,43	0,49	2,00	$4{,}60\ 10^{-5}$	146,60	250*
Fluxapiroxade	1,47	3,44	3,12	$2{,}70\ 10^{-6}$	156,80	230*

*refere-se a temperatura de degradação, uma vez que a mesma ocorre antes de atingir o ponto de ebulição.

2.3 Deposição e absorção de fungicidas pelas folhas

A superfície da planta como folhas e caules podem apresentar diferentes características de absorção dos pesticidas, bem como as propriedades dos mesmos podem afetar essa absorção. A folha é constituída pelo tecido denominado de epiderme, que recobre toda a sua superfície, seguido pelas nervuras que se ramificam pelo mesofilo. A folha possui estômatos (formados por um orifício central e duas células guardas em torno do mesmo) que regulam a entrada e saída de substâncias na transpiração foliar. Além disso, as células da epiderme são revestidas de cutina (substância cerosa a base de polímeros heterogêneos de cadeia longa de 16 ou 18

carbonos) formando a cutícula, que por sua vez permite a realização de um controle na transpiração da folha. A cutícula é hidrofóbica e contém a transpiração a fim de proteger a epiderme e as células presentes na camada inferior à epiderme (mesófilo) e evitar assim a morte da folha por desidratação (Viera *et al*., 2010).

Nesse sentido, a adição de caldas líquidas, como os pesticidas, na superfície das folhas constitui um desafio para o sucesso do controle fitossanitário, já que total absorção ocorre quando os produtos atravessam as barreiras da cutícula, parede celular e membrana plasmática. As moléculas do composto também devem conseguir desviar dos mecanismos de detoxificação das plantas para que tenham efeito biológico desejado (Lamego e Schaedler, 2019; Viera *et al*., 2010).

A cutícula é formada por 80% de ácidos graxos, é revestida por plaquetas cerosas e celulose com cutina (Buchanan; Gruissem; Jones, 2005). A adstringência dos lipídeos foliares tende a dificultar a penetração e absorção de produtos polares e facilitar o processamento de apolares (Gaskin e Kirkwood, 2018). No entanto, a retenção de pesticidas nas folhas pode ser afetada por suas características físico-químicas em relação as características das próprias folhas dentro de cada tipo de cultura (Reynolds *et al*., 1994).

Pesticidas lipídicos de penetração epidérmica apolares e pesticidas de penetração aquosa, se torna fácil de se adentarem na atmosfera saturada perto da superfície da planta. A presença de umidade superficial facilita a circulação dos princípios ativos pelo apoplasto. Por outro lado, a baixa umidade relativa do ar e a alta temperatura são prejudiciais a essa absorção, pois aumentam a transpiração, causam murchamento e reduzem a permeabilidade da epiderme (Rodrigues, 2003). De acordo com Reis et al. (2016) a redução absorção foliar reduz o efeito de fungicidas protetores, em contato com a folhagem.

Informações sobre o princípio ativo e as propriedades dos pesticidas são fatores importantes, principalmente sobre a mobilidade do produto na planta ou no solo, para cada situação existe uma cobertura diferente de gotas para serem pulverizadas. Em caso de pesticidas de contato o alvo principal deve ser coberto o máximo possível, ou seja, a pulverização deve conter gotas mais finas. A cobertura ideal para o controle da ferrugem asiática da soja é de 30 a 50 gotas cm^2 que podem ser obtidas utilizando taxas de aplicação entre 150 L ha^{-1} e 200 L ha^{-1} (Koger *et al*., 2006; Wolf, 2006). Já

para produtos sistêmicos que podem ter um alcance menor no controle desejado recomenda-se realizar a aplicação com gotas mais grossas (Cunha; Reis; Santos, 2006; Antuniassi e Boller, 2019).

De maneira geral, a eficácia do fungicida pode ser afetada pelas condições ambientais que envolvem a degradação química, física ou biológica do ingrediente ativo (Thacker; Young, 1999). De acordo Stefanello, (2014) para ocorrer a difusão das substâncias aplicadas na superfície foliar, é necessário que ocorra um equilíbrio destas com a atmosfera, as taxas de difusão foliar são majoritariamente estabelecidas pela concentração externa da solução que está em contato com a superfície.

Madalosso et al. (2017) relataram sobre a influência da luz solar no mecanismo fisiológico das plantas de soja, pois estas posicionam suas folhas abertas durante o dia a fim de aumentar a absorção de luz solar. À medida que escurece e a noite avança pela madruga, esse mecanismo fecha lentamente as folhas apontando-as em direção ao solo. Os autores observaram que no final da madrugada (entre 3h e 6h) a eficiência das aplicações não foram satisfatórias, permanecendo abaixo dos melhores momentos, 9h, 18h e 23h.

Isso pode ser explicado pelo fato da ação da luz, a fisiologia dos estômatos e a fotossíntese afetarem a absorção de solutos pelas plantas. A circulação de massa de água aumenta com a abertura dos estômatos, e isso interfere indiretamente na absorção. A energia gerada pela fotossíntese, promove um aumento energético para o processo de absorção. Já em ausência de luz, somente ocorre a absorção passiva. Além de atuar na absorção, deve-se frisar a ação desse fator na formação do fluxo da translocação. Portanto, o aumento da intensidade luminosa eleva a absorção da folha. Por outro lado, a luz gera um incremento na produção de cera na superfície da folha, tornando-a mais resistente à água e dificultando a penetração de soluções aquosas. (Taiz e Zeiger, 2017).

2.4 Influência de condições meteorológicas na aplicação de fungicidas

Os fatores meteorológicos interferem decisivamente no resultado de uma aplicação de defensivos agrícolas. A temperatura, umidade relativa do ar, velocidade

do vento, orvalho e chuva são parâmetros fundamentais que podem afetar a segurança e sucesso do controle fitossanitário (Canova, 2015; Godoy *et al*., 2017).

Em temperaturas elevadas seleciona-se momentos específicos para que não haja perdas de gotas por evaporação e deriva. Em geral, a temperatura média ideal é de 10°C até 30°C, além disso, aumenta-se a evaporação das gotas e degradação do princípio ativo. Oscilações na temperatura causam maiores desafios para a aplicação, se a temperatura passa de 10°C para 20°C ou de 20°C para 30°C, por exemplo, a velocidade de evaporação de uma gota de água dobra (Adegas e Gazziero, 2020).

Acima de 30°C as plantas são afetadas, passando por estresse dificultando a absorção e o armazenamento dos pesticidas em suas folhas e caules. O estresse também pode ocorrer sob temperaturas inferiores a 10°C e afetar negativamente a absorção e o transporte de pesticidas, já que o metabolismo da planta estará lento. Assim é recomendado modificar a estratégia da aplicação para se obter o efeito desejado, como por exemplo, definir um período com melhor umidade relativa (Antuniassi *et al*., 2015).

A umidade relativa do ar interfere nas aplicações da mesma forma que a temperatura. A baixa umidade resulta em absorção e transporte reduzidos dos pesticidas aplicados. Quanto menor a umidade, maior o risco de perda de gotas pela evaporação. A umidade relativa do ar ideal deve estar entre 60 e 90% para que aplicação, absorção e efeito desejado do princípio ativo seja eficaz (Godoy *et al*., 2017).

A velocidade do vento é outro fator de igual importância para a eficiência da aplicação de defensivos agrícolas. Esta pode variar para mais e para menos e, ainda variar sua direção, dependendo da época do ano, do relevo e da região que poderá elevar o risco de deriva das aplicações. A velocidade do vento ideal é entre 3 e 10 km. h^{-1}. Acima de 10 km h^{-1} aumentará a possibilidade de deriva da aplicação, implicando no movimento de gotas para além do alvo. Abaixo de 3 km. h^{-1} as gotas finas, podem ficar suspensas no ar e não se depositarem no alvo (Godoy *et al*., 2017).

Aplicações diurnas e noturnas podem sofrer interferência da inversão térmica e correntes convectivas, podendo prejudicar a aplicação, principalmente se ocorrer no final da tarde e início da noite em regiões de baixas altitudes e ou próximas às matas.

A inversão térmica é conhecida devido à ausência de vento e o calor mais elevado, cujo está armazenado no solo e é refletido para a superfície gerando uma camada densa de calor que fica flutuante entre o solo e a cultura evitando a penetração de gotas no dossel inferior da cultura (Madalosso *et al*., 2017).

Outro fator importante que influencia nas aplicações de defensivos agrícolas é a condição de baixa temperatura e alta umidade, que pode ocasionar precipitações na forma de orvalho sobre as folhas das culturas, o qual se inicia durante a noite e persiste até manhã. A presença de orvalho pode causar diluição da calda aplicado ou até perda do produto por escorrimento dependendo do tamanho de gota ou adjuvantes utilizados durante a aplicação (Stefanello, 2014).

As condições ideias para pulverização podem ocorrer em alguns horários específicos, para que não haja interferências negativas com o clima, Sacon et al. (2017) avaliaram o horário de pulverização de fungicidas para o controle da ferrugem asiática da soja com os seguintes horários: 7, 9, 13, 17 e 20 horas e testemunha (sem pulverização). Os horários com menores produtividades foram 7 h (2575 kg. ha^{-1}) e testemunha (2487 kg. ha^{-1}), já as maiores foram 9 h (3705 kg. ha^{-1}), 13 h (3554 kg. ha^{-1}), 17 h (3467 kg. ha^{-1}) e 20 h (3405 kg. ha^{-1}). As aplicações proporcionaram ganhos de 6 a 16 % no peso de mil grãos, em relação a testemunha (0,178 kg). A eficácia do controle no horário de 7 h foi prejudicada pelo orvalho sobre as plantas, causando diluição, escorrimento e dificuldade de penetração no terço inferior da soja.

A umidade relativa do ar tem importância chave, sobretudo, quando está em níveis que culminam em precipitações. A ocorrência da chuva pode misturar a água precipitada com as gotas do pesticida depositadas sobre o alvo, diluindo, lavando parcial ou totalmente o princípio ativo depositado para o solo. Este leva um certo tempo para ser absorvido, e saber tal tempo é importante para determinar e respeitar o intervalo mínimo ideal entre a aplicação e a chuva. Além disso, chuvas mais intensas podem lixiviar mais rápido o produto da planta e não oferecer o tempo de absorção suficiente do princípio ativo pela planta (Debortoli, 2008; Pérez Rodríguez *et al*., 2015).

2.5 Resistência à remoção pela chuva (*rainfastness*) de fungicidas

O termo *rainfastness* refere-se à resistência à remoção pela chuva de defensivos agrícolas ou nutrientes foliares aplicados sobre da epiderme vegetal (Araújo, 2020). A lavagem das moléculas de defensivos agrícolas pela chuva gera perdas econômicas na agricultura. O produto utilizado no tratamento pode não ter o efeito biológico desejado e assim gerar perdas de produtividade em função da ação das pragas ou, se reaplicado, irá gerar novos custos associados ao tratamento fitossanitário.

Hunsche et al., (2007) alertam sobre a necessidade de mais estudos para entender a influência da chuva com a aplicação de pesticidas. A quantidade de resíduo ativo na superfície da folha para que tenha efeito biológico sobre as pragas é determinado pela diferença entre a quantidade de pesticida que se aderiu à folha durante a pulverização e a quantidade deste na folha após a chuva (Rich, 1954).

Mateus et al., (2004) concluíram que uma chuva de 10 mm posterior a aplicação de mepiquat remove completamente o ativo da superfície de folhas de plantas de algodão. Töfoli et al. (2014) avaliaram uma chuva de 20 mm por 6 minutos em cinco intervalos de tempo após a aplicação para requeima e pinta preta na cultura da batata às 0,5; 1; 2 e 4 horas. Os autores concluíram que fungicidas como picoxistrobina, azoxistrobina e mefenoxan são menos lavados pela chuva simulada do que os fungicidas clorotalonil e mancozebe. Ainda identificaram que as misturas de mefenoxan com mancozebe ou clorotalonil oferecem maior controle sobre a requeima da batata 4 horas após a aplicação, se assemelhando com uma condição sem chuva.

Hunsche et al., (2007) relataram que em mudas de macieira expostas continuamente a uma variação de 1 a 5 mm de chuva, o fungicida mancozebe teve sua resistência à lavagem influenciado pela intensidade e duração da mesma. Além disso, os autores observaram que a quantidade de resíduo do ingrediente ativo diminuiu de acordo com a quantidade de chuva (1 a 5 mm), sendo que em casos de chuva intensa (5 mm/h) e torrencial (8 mm/h) houve uma maior remoção do fungicida no primeiro nível de precipitação. Após 5 mm de chuva, as perdas foram de 90% em chuvas fortes e torrenciais, e 50% em chuvas fracas (Hunsche *et al*., 2007).

Oliveira, Santos e Guzzo (2002) realizaram uma avaliação da persistência e eficácia de diferentes fungicidas cúpricos, isoladamente ou em combinação com óleo

vegetal, no controle da ferrugem do cafeeiro (*Hemileia vastatrix*). Os fungicidas utilizados foram o óxido cuproso, hidróxido de cobre e oxicloreto de cobre, na proporção de 0,3% do ingrediente ativo.

Aas mudas de café foram pulverizadas 24 horas antes da inoculação dos urediniósporos e após 60 min da pulverização, metade das mudas foram submetidas chuva simulada de 20 mm por 6 minutos, repetidas quatro vezes com intervalos de uma semana. A outra metade não foi submetida à chuva simulada. Foram realizadas avaliações aos 30, 45 e 60 dias após a inoculação. O fungicida óxido cuproso sem adição do óleo foi mais eficiente no controle da doença que com adição do óleo na avaliação de 30 DAI, acima de 90% sem chuva e na presença de chuva 79%. Os autores ainda relataram que a mistura do oxicloreto de cobre + óleo vegetal com ou sem chuva não diferiu estatisticamente. Porém, a relação entre as mudas pulverizadas e não pulverizadas (testemunha) verificaram diferença significativa. A germinação média de esporos reduziu para 13,51% em mudas tratadas e 41,29% de para a testemunha, evidenciando a ação erradicante desse ingrediente ativo mesmo sob condição de chuva (Oliveira, Santos e Guzzo, 2002).

Inguagiato e Miele (2016) avaliando a influência de chuva simulada na eficiência de fungicidas fluazinam (0,8 kg i.a. ha^{-1}), clorotalonil (3,79 kg i.a. ha^{-1}) ou iprodiona (1,5 kg i.a. ha^{-1}) foram aplicados e submetidos à 2,54 mm de chuva para atingir uma taxa de 300 mm h^{-1} em intervalos de 15, 30, 60 minutos e comparados sem chuva simulada. O estudo foi conduzido visando o controle da mancha do dólar causada por *Sclerotinia homoeocarpa* F.T. Bennett. O fuazinam teve maior redução da mancha em todos os intervalos de chuva, O clorotalonil teve menor eficiência comparado ao fuazinan, acarretando aumento da doença. A iprodiona se comportou igual ao clorotalonil durante maior incidência da doença.

Weber et al. (1937) mostraram que uma única chuva forte removeu significativamente mais fungicida da superfície de folhas de macieiras do que várias chuvas leves de volumes iguais. A estratégia de adicionar adjuvantes às misturas de fungicidas pode melhorar o efeito de fungicidas sensíveis à chuva, proporcionando melhor adesão e permanência à superfície da folha de melão (Suheri e Latin, 1991). Combinações de fungicidas com adjuvantes ou outros fungicidas podem interferir na lavagem pela chuva. A utilização desses produtos aumenta a superfície de contato do

princípio ativo com a superfície da planta e reduz o tempo de absorção, tornando-a menos suscetível à lixiviação (Raetano e Chechetto, 2019).

Andersen et al. (2014) concluíram que a aplicação de uma concentração de 0,125% de surfactante não iônico em uma mistura de tebuconazol e proticonazol, 15 minutos após a aplicação na cultura de trigo em casa de vegetação e 60 minutos após a aplicação do dossel, ainda poderia manter sua eficácia na chuva. A combinação de propileno glicol e oxicloreto de cobre causou redução na perda de cobre devido à lavagem pela chuva simulada induzida pela tensão de cisalhamento da superfície artificial dentro de uma câmara de fluxo de cisalhamento rotativo (RSD) (*Paradelo et al*., 2008).

DeBortoli (2008) concluiu que a eficácia biológica de misturas de estrobilurinas e triazois foi negativamente afetada para o controle de ferrugem asiática da soja após a ocorrência de chuva simulada. Foi verificado que a eficácia ocorreu em diferentes níveis dentro das sete cultivares avaliadas.

2.6 Uso de adjuvantes na aplicação de fungicidas

Adjuvantes são substâncias sem propriedades pesticidas significativas presentes em formulações de pesticidas ou adicionadas à calda de pulverização com o objetivo de modificar as propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos de modo a melhorar sua eficiência e eficácia biológica (Cunha *et al*., 2010). Podem ser óleos, surfactantes ou polímeros que auxiliam na deposição, retenção e absorção do princípio ativo presente nas gotas que se depositarão na superfície foliar.

Zabkiewicz (2008) estudou a influência de líquidos com diferentes tensões superficiais e relatou que substâncias com tensões superiores a 76 mN m^{-1} não conseguem passar pelos estômatos das folhas e chegar ao mesófilo foliar. Caldas que possuem surfactantes organosiliconados podem apresentar tensão superficial de 22 mN m^{-1}, permitindo a absorção via estômato, pois são capazes de molhar superfícies altamente hidrofóbicas melhorando o espalhamento nas superfícies foliares.

Além disso, alguns surfactantes podem influenciar a eficácia do pesticida se a concentração for alterada. Entretanto, o aumento da concentração pode acarretar algum efeito negativo se sua concentração estiver acima do valor máximo da dose

recomendada. Pierce et al. (2008) relatam que o resíduo de gotas de alquil polioxietileno em umidade relativa de 80% formam “ilhas circulares” na região em que a gota se depositou quando a concentração é de 0,5% (53% de cobertura da gota) e “anéis sólidos” em concentrações de 1% (10% de cobertura da gota).

Debortoli (2008) relatou que a severidade final da ferrugem asiática da soja foi reduzida em 50% nos intervalos de chuva de 0 e 30 minutos após a aplicação dos fungicidas azoxistrobina + ciproconazol com o óleo Nimbus, com relação às aplicações sem adjuvante. Esse resultado corrobora com o fato de que adjuvantes podem aumentar a persistência do ingrediente ativo na folha e ser menos suscetível a remoção pela chuva. Melo et al., (2015) analisaram cinco adjuvantes em mistura dos quais três eram organosiliconados, um óleo parafínico e um óleo vegetal. Os organosiliconados causaram um menor ângulo de contato com as gotas depositadas, maior cobertura de superfície e maior quantidade de princípio ativo nas folhas do trigo e milho.

Hunshe et al. (2006) também avaliaram a resistência à chuva do fungicida de contato mancozebe com e sem adjuvantes, estes são o RSO 5, média de 5 unidades de óxido de etileno (EO) na cadeia hidrofílica e RSO 60 com média de 60 unidades de EO. As folhas avaliadas foram de mudas de maça, de feijão e plantas de couve-rábano, pois apresentam diferenças na rugosidade, quantidade e composição de ceras superficiais, retenção e resistência à chuva do mancozebe.

A adição de um adjuvante mais hidrofóbico (RSO 5) ou mais hidrofílico (RSO 60) à calda influenciou a retenção e a resistência à chuva. Os autores concluíram que o tipo de folha modifica a retenção e resistência à chuva do fungicida mancozebe aplicado via foliar. Isto indica que é necessário entender o tipo de cultura e os pesticidas utilizados a fim de otimizar as propriedades da calda para atingir um depósito ideal e resistente à chuva (Hunshe *et al*., 2006).

Hunshe et al. (2006) obtiveram em mudas de maça uma retenção e resistência de mancozebe após a chuva, a porcentagem de mancozebe remanescente variou de 6% em plantas testemunhas para 22% com adição de RSO 5 adicionado à calda. Em mudas de feijão a adição de RSO 5 à calda atingiu 67% de retenção de mancozebe e 65% nas testemunhas que não houve adição de RSO, tratamento RSO 60 a retenção foi de 55%. Já em couve-rábano as testemunhas tiveram um depósito inicial de 40

μg^{-1} e aumentou para 140 $\mu g\ g^{-1}$ após a adição de RSO 60 à calda, a resistência à chuva foi de 16% para testemunha, 42% para RSO 5 e 25% para RSO 60.

Symonds et al. (2016) realizaram o estudo de resistência à lavagem pela chuva simulada em escala laboratorial de um biopolímero a base de conchas de crustáceos chamado de quitosana com o fungicida azoxistrobina. Após 1 hora a aplicação houve a lavagem pela chuva intensa de 10 mm^{-1} do fungicida, concluíram que houve perda de cobertura nas folhas, porém quando misturado com quitosana houve cerca de 100% de retenção de azoxistrobina em superfícies foliares de *Vicia faba* (Fava) comprovando a utilização de quitosana.

Os adjuvantes podem contribuir para o controle de patógenos como *Phakopsora pachyrhizi* nas misturas em caldas fungicidas. Nascimento et al. (2015) avaliaram a germinação *in vitro* de uredinosporos de *P. pachyrhizi* e *P. kuehnii* submetidos ao tratamento com caldas fungicidas em mistura com diferentes adjuvantes: Assist®, Veget Oil®, NaturOil®, Break Thru®, Aureo®, Silwet® e Nimbus®. Todos os adjuvantes reduziram a germinação da ferrugem com uma hora de exposição. A partir de duas horas de exposição apenas as caldas contendo Assist®, Break Thru®, Aureo® e Nimbus® reduziram a germinação.

Borges et al. (2008) avaliaram óleos de *Cymbopogun citratus* (capim-limão), *Caryophilus aromaticus* (cravinho-da-índia) e *Rosmarinus officialis* (alecrim) e identificaram redução na germinação de esporos da ferrugem asiática da soja (FAS), obtendo inibição de 78,3, 76,1 e 76,1%, respectivamente. Medice et al. (2007) também trabalharam com óleos essenciais na germinação dos urediniosporos da FAS., sendo eles: *Cymbopogon nardus* (citronela), *Corymbia citriodora* (eucalipto), *Azadirachta indica* (nim) e *Thymus vulgaris* L (tomilho) nas concentrações de 1, 0,5, 1 e 0,3%, respectivamente. Todos os óleos interferem na germinação do fungo. Em meio ágar-água todos inibiram 100% a germinação dos urediniósporos. Todos óleos avaliados mitigaram a evolução da doença, em média de 34,6 a 60,7% na cultivar MG/BR46 (Conquista) e de 45,7 a 62, 3% na cultivar Suprema.

Tatajiba et al. (2008) avaliaram a eficiência dos fungicidas mancozeb e propiconazole no controle da sigatoka-amarela da bananeira e o efeito de óleo vegetal Agr'Óleo®, óleo mineral Assist® e espalhante adesivo Iharaguem® nesse controle. O tratamento mancozeb + Assist® gerou o maior nível de controle, sendo 53,5% superior

em comparação ao controle e, 40,5 e 30,5% em relação aos tratamentos mancozeb + Iharaguem® e propiconazole + Iharaguem®, respectivamente.

Existem diversas pesquisas sobre a utilização dos fungicidas associados aos adjuvantes e como estes efeitos ocorrem sobre fungos de maneira geral, principalmente sobre a ferrugem asiática da soja. Populações desse fungo tem se tornado cada vez mais resistentes e buscar por potencializadores como adjuvantes é importante, sejam a base de vegetais, minerais, siliconados ou biológicos, devem ser estudados em conjunto eles mesmos, fungicidas ou até mesmo isolados (Koga *et al*., 2011).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi implantado e conduzido no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia da Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, *Câmpus* de Botucatu-SP, entre os meses de abril e maio de 2019. As unidades experimentais corresponderam a vasos de 1,7 L de volume, preenchidos com 0,5 kg de substrato comercial, nos quais foram mantidas 3 plantas de soja em estádio V3, cultivar M6410 IPRO, e cultivados em casa de vegetação (Figura 1A).

Os tratamentos foram aplicados por meio de um sistema de pulverização com velocidade e pressão de trabalho controlados, constituído por uma barra de pulverização contendo quatro pontas de pulverização de jato plano TeeJet XR 11001 VS, espaçadas a 0,5 m uma da outra e alocadas 0,5 m acima das plantas. O sistema foi operado com velocidade de deslocamento de 3,6 km h^{-1}, de modo que o volume de calda foi de 120 L ha^{-1} e pressão constante de 150 kPa (1,5 bar), com pressurização via ar comprimido (Figura 1B).

As unidades experimentais foram submetidas à simulação de chuva, realizada utilizando-se o mesmo equipamento descrito, mas com uma segunda barra, posicionada a 1,4 m de altura em relação aos vasos e operada para geração de lâminas de chuva, correspondendo ao final de 20 minutos, a 30 mm h^{-1}. A barra é constituída por oito pontas de pulverização DG 9505 EVS, espaçadas em 5 cm.

Figura 1 - A) Plantas de soja utilizadas no experimento; B) Equipamento utilizado para pulverização e simulação de chuva

O experimento foi realizado com os fungicidas comerciais Ativum® (epoxiconale + piraclostrobina + fluxapiroxade, 50 + 81 + 50 g i.a. L^{-1}, EC), Elatus® (azoxistrobina + benzovindiflupir 300 + 150 g i.a. L^{-1}, WG) e Fox Xpro® (proticonazol + trifloxistrobina + bixafen 175 + 150 + 125 g i.a. L^{-1}, SC), com a adição dos adjuvantes Assist® (óleo mineral 756 g L^{-1}, EC), Nimbus® (óleo mineral 428 g L^{-1}, EC), Aureo® (éster metílico de óleo de soja 720 g L^{-1}, EC), respectivamente, e 1 testemunha sem aplicação, com 5 repetições. Os ingredientes ativos foram avaliados no contexto do tratamento de ferrugem asiática da soja posicionado por cada fabricante dos produtos comerciais, respeitando a concentração e o adjuvante recomendados. Foram simuladas chuvas em 5 períodos após aplicação dos produtos, e foram mantidas plantas sem simulação de chuva (Tabela 1).

Tabela 2 - Relação dos tratamentos realizados no experimento

Tratamento	Fungicida	Adjuvante	Chuva (minutos)	Dose de fungicida	Dose de adjuvante
1	Controle	-	-	-	-
2	Ativum®	Assist®	Sem chuva	800 g i.a. ha^{-1}	0,50% (v/v)
3			0		
4			30		
5			60		
6			120		
7			360		
8	Elatus®	Nimbus®	Sem chuva	200 g i.a. ha^{-1}	0,50% (v/v)
9			0		
10			30		
11			60		
12			120		
13			360		
14	Fox Xpro®	Aureo®	Sem chuva	400 g i.a. ha^{-1}	0,25% (v/v)
15			0		
16			30		
17			60		
18			120		
19			360		

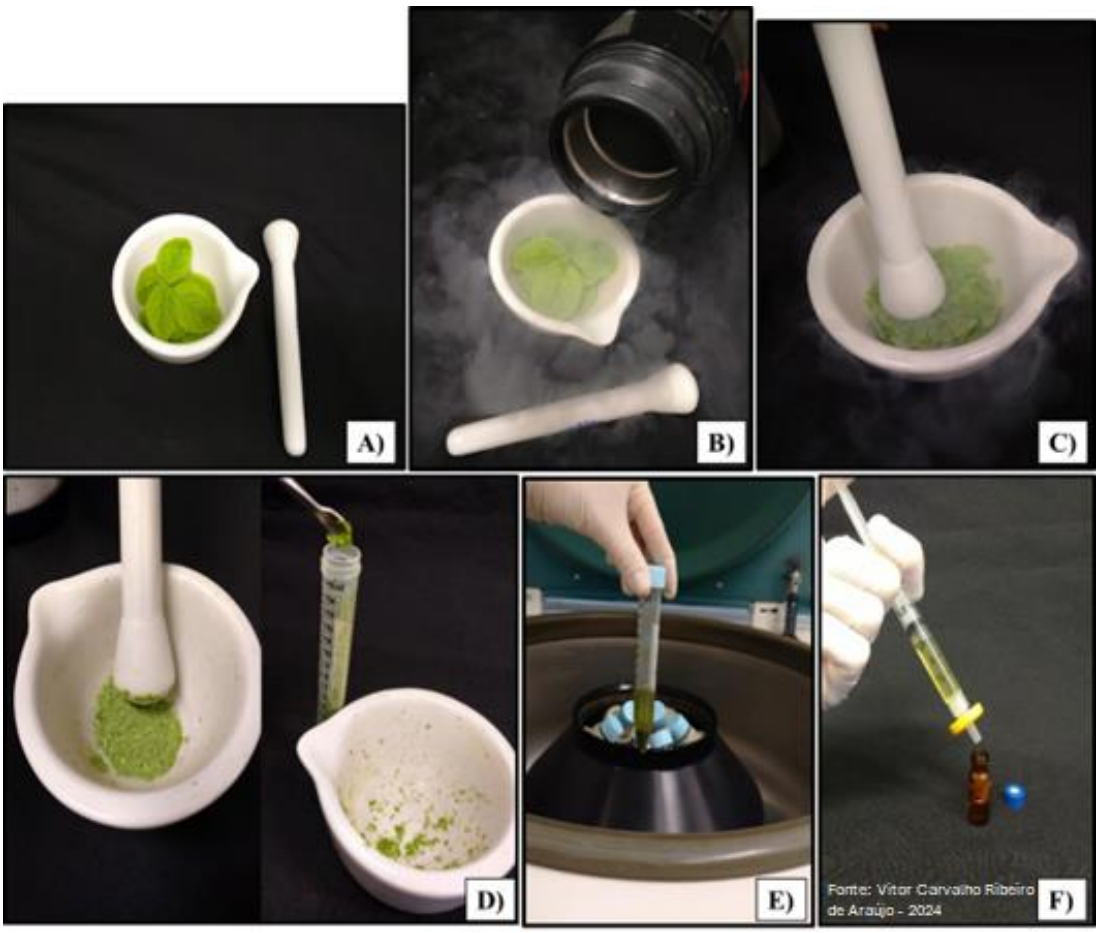
A análise de deposição foi realizada imediatamente após a aplicação dos tratamentos. Para isso, depois de cada aplicação as folhas das plantas foram coletadas e pesadas, e submetidas a duas lavagens consecutivas com 170 mL de água deionizada. A solução resultante das lavagens (340 mL) foi homogeneizada e uma amostra de 15 mL foi armazenada para quantificar os teores que permaneceram na superfície das folhas. O material vegetal armazenado foi moído por meio de maceração manual com auxílio de nitrogênio líquido e submetido a liofilização por 72 horas (Figuras 2A, 2B, 2C e 2D, 2E e 2F).

A parte aérea das plantas de soja (folhas e ramos) foram submetidas à simulação de chuva em 0, ½, 1, 2 e 6 horas após a aplicação dos tratamentos, utilizando-se o equipamento descrito anteriormente. A lâmina de chuva acumulada correspondeu a 30 mm h^{-1}, durante 20 min. Essa é uma chuva classificada como forte pela World Meteorological Organization, pois se encontra entre 10 e 50 mm h^{-1}. A solução resultante foi coletada e medida, sendo uma alíquota de 15 mL armazenada para posterior quantificação dos ativos. As plantas foram mantidas em casa-de-vegetação no período entre a aplicação e a simulação de chuva.

Cerca de 3 mL da solução de lavagem foi submetida a filtragem em filtros de membrana PVDF (Millex® HV) com poros de 0,45 µm e armazenadas em frascos âmbar com capacidade de 2 mL de volume. As plantas submetidas à simulação de chuva foram, logo após a secagem, pesadas e armazenadas em freezer a -80° e após, foram reduzidas a pó por meio de maceração manual em nitrogênio líquido, sendo posteriormente submetidas a liofilização por 60 horas.

Adicionou-se 10 mL de fase 80:20 metanol:água (v/v) em 0,1 g do material vegetal moído e seco para a extração dos fungicidas. As amostras foram expostas à sonicação por 30 minutos, assim como para centrifugação a 3200 *g* durante 5 minutos a 15 °C (centrífuga Hettich Zentrifugen) para decantação dos fragmentos da planta (2E). O sobrenadante foi filtrado em filtro de membrana porosa (PVDF de 0,45 µm e 13,0 mm de diâmetro) (Millex® HV) e armazenado em frascos tipo âmbar para seguinte submissão à análise cromatográfica (2F) (Mundt, 2022; Castro *et al*., 2016).

Figura 2 - Procedimento de preparo de amostras para quantificação do teor interno em plantas de soja



Foram desenvolvidos métodos analíticos para a quantificação dos ingredientes ativos dos fungicidas aplicados, azoxistrobina, benzovindiflupir, bixafen, epoxiconazol, fluxapiroxade, proticonazol (e o metabólito protioconazol desthio), piraclostrobina, trifloxistrobina. O protioconazol ao entrar em contato com a folha é metabolizado em protioconazol desthio, por isso se realizou a quantificaçãod e ambos. Foi utilizado um sistema composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência e um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (LC-MS/MS) para realização das análises (Figura 3), composto por um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC), Shimadzu, Proeminence UFLC, que combina análise ultra-rápida e performance de separação excelente, com alta precisão dos resultados. O sistema é equipado com duas bombas de modelo LC-20AD, auto-injetor SIL-20AC, degazeificador DGU-20A5, sistema controlador CBM-20A e forno CTO-20AC, usado com a finalidade de controle da temperatura da coluna. O HPLC tem acoplado o espectrômetro de massas 3200 Q

TRAP, híbrido triplo quadrupolo, onde Q1 e Q3 são utilizados como filtros de massa e Q2 se refere a uma célula de colisão onde as moléculas intactas e fragmentos de Q1 são quebrados em fragmentos de massas menores (Mundt, 2022; Castro *et al*., 2016).

Figura 3 - Cromatógrafo (Proeminence UFLC) acoplado ao espectrômetro de massas (Triple Quad 3200), LC-MS/MS

Análise dos dados

Os dados referentes aos teores de ingrediente ativos retidos e extraídos de plantas de soja dentro de intervalo de tempo transcorrido entre a aplicação do fungicida e a chuva (0, 30, 60, 120 e 360 minutos) foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de Scott-Knott com $p < 0,05$. Foi realizada uma análise de correlação de Pearson entre esses teores de ingrediente ativos retidos e extraídos e as características físico-químicas dos fungicidas em estudo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da retenção e extração percentual médio de ingredientes ativos estão respectivamente apresentados nas figuras 4 e 5. Houve interação significativa entre os ingredientes ativos e o intervalo de tempo entre a aplicação e o intervalo de exposição da parte aérea de plantas de soja à chuva simulada (IAC). O mesmo ocorreu para a extração percentual média e a IAC. Foram observadas diferenças significativas entre os percentuais médios que expressam a resistência a lavagem pela chuva (retenção e extração de ingredientes ativos) dentro de cada IAC avaliado, assim como diferenças entre os IACs para cada fungicida em relação ao seu percentual médio de retenção ou extração (TABELA 2).

Todos os ingredientes ativos estudados tiveram a extração reduzida e a retenção aumentada em função do aumento de tempo entre a aplicação do fungicida e a chuva considerando o período de 0 a 360 minutos. O maior tempo de contato dos fungicidas com a parte aérea das plantas de soja, permitiu que os mesmos tivessem maior absorção pelo tecido vegetal e ficassem menos expostos à ação da lavagem pela água. No entanto, os ingredientes ativos se comportaram de maneira distinta, havendo maior absorção e por consequência maior resistência à lavagem ao longo dos IACs avaliados (Figuras 4 e 5). Essa remoção diferencial dos ativos pode prejudicar a eficácia biológica dos fungicidas comerciais, reduzir o efeito sinérgico entre triazois e estrobilurinas e aumentar o potencial de seleção de patógenos resistentes em função da exposição de populações dos mesmos a subdosagens dos ativos (Azevedo, 2003; Reis *et al*., 2017). Debortoli (2008), ao avaliar a eficácia biológica de misturas de estrobilurinas com triazois após ocorrência de chuva simulada, observou diferentes níveis de controle de ferrugem asiática da soja em função dos ingredientes ativos utilizados.

Não foi observada estabilização dos níveis de retenção e extração percentual média dos fungicidas estudados até o intervalo de tempo de 360 minutos entre a aplicação dos mesmos e a ocorrência de chuva simulada. Esse resultado indica que a lavagem pela chuva deve ser considerada em intervalos maiores que 360 minutos.

Os ingredientes ativos proticonazol, trifloxistrobina e bixafen, os quais compõe a formulação do Fox Xpro®, foram os que apresentaram os maiores teores retidos e

consequentemente os menores teores extraídos nas plantas de soja tratadas e expostas à chuva, independentemente do tempo transcorrido entre a aplicação e a exposição (IAC). Os três ativos foram os únicos que apresentaram maior retenção do que extração com chuvas ocorrendo em tempo menor ou igual a 120 min, sendo a retenção mínima de seus ativos igual ou maior que 50%, imediatamente após a chuva.

Tabela 3 - Significância (p-valor) das análises de variância e coeficiente de variação dos experimentos realizados. As ANOVAs foram realizadas para interação e seus desdobramentos entre os fatores fungicidas e intervalo de tempo entre a aplicação e a chuva simulada (IAC). O Símbolo (/) indica os desdobramentos das interações.

Variáveis resposta	Variáveis explicativas	p-valor	Coeficiente de variação (%)
Retenção média (%)	Interação fungicidas e IAC	<0,01	11,25
	Fungicidas / IAC 0 minuto	<0,01	
	Fungicidas / IAC 30 minutos	<0,01	
	Fungicidas / IAC 60 minutos	<0,01	
	Fungicidas / IAC 120 minutos	<0,01	
	Fungicidas / IAC 360 minutos	<0,01	
	IAC / piraclostrobina	<0,01	
	IAC / epoxiconazole	<0,01	
	IAC / fluxapiroxade	<0,01	
	IAC / protioconazole	<0,01	
	IAC / trifloxistrobina	<0,01	
	IAC / bixafen	<0,01	
	IAC / benzovindiflupir	<0,01	
	IAC / azosxistrobina	<0,01	
Extração média (%)	Interação fungicidas e IAC	<0,01	7,59
	Fungicidas / IAC 0 minuto	<0,01	
	Fungicidas / IAC 30 minutos	<0,01	
	Fungicidas / IAC 60 minutos	<0,01	
	Fungicidas / IAC 120 minutos	<0,01	
	Fungicidas / IAC 360 minutos	<0,01	
	IAC / piraclostrobina	<0,01	
	IAC / epoxiconazole	<0,01	
	IAC / fluxapiroxade	<0,01	
	IAC / protioconazole	<0,01	
	IAC / trifloxistrobina	<0,01	
	IAC / bixafen	<0,01	
	IAC / benzovindiflupir	<0,01	
	IAC / azosxistrobina	<0,01	

A trifloxistrobina foi o ativo mais resistente à lavagem pela chuva entre os demais que compõem o Fox Xpro® e entre os demais fungicidas avaliados para os intervalos entre a aplicação e a chuva de 30 e 60 minutos. Essa maior resistência à lavagem pela chuva da trifloxistrobina pode ser explicada pela sua baixa solubilidade (0,69 mg L^{-1}) e maior coeficiente de partição (log P = 4,5) entre os demais fungicidas avaliados (Pubchem, 2023). Nos intervalos de 120 e 360 minutos, os valores de retenção e extração de protioconazol foram estaticamente iguais ao de trifloxistrobina e mais favoráveis do que o bixafen, isto é, maior retenção e maior extração pós chuva.

Apesar da solubilidade protioconazol (300 mg L^{-1}) e proticonazol destio (50,6 mg L^{-1}) ser consideravelmente maior que as dos demais ingredientes ativos, os valores de retenção e extração desse composto foi um dos menores observados, evidenciando que outras características físico-químicas, componentes de formulação e interação desses fatores podem atuar na remoção de fungicidas da parte aérea de plantas de soja devido à ação da chuva (Pubchem, 2023).

Entre os fungicidas que compõem o fungicida Ativum® (piraclostrobina, epoxiconazol e fluxapiroxade) não houve diferença significativa entre a extração e retenção dos ingredientes ativos quando a chuva ocorreu imediatamente após a aplicação. O epoxiconazol foi significativamente superior aos demais, por ter maior retenção e menor extração nos intervalos de tempo a partir de 30 minutos entre a aplicação e a chuva. Já o fluxapiroxade foi o fungicida mais sensível a lavagem pela chuva entre os ativos do Ativum® e juntamente com a azoxistrobina, entre todos os demais avaliados.

O benzovindiflupir e a azosxistrobina, que compõem o ELATUS®, se diferiram estatisticamente entre si para todos os intervalos de tempo entre a aplicação das caldas e a chuva, sendo o primeiro significativamente mais resistente que o segundo, possuindo maior retenção e menor extração na parte aérea das plantas de soja. O benzovindiflupir possui solubilidade em água a 20°C de 0,98 mg/L e coeficiente de partição (log P) de 4,3, enquanto a azoxistrobina possui solubilidade em água a 20°C de 6,7 e coeficiente de partição (log P) de 2,5 (Pubchem, 2023). Portanto, as características físico-químicas do benzovindiflupir são mais favoráveis a menor extração por ter menor solubilidade e maior retenção por ter maior coeficiente de partição.

Não foi observado nenhum padrão de retenção ou extração de ingrediente ativo da parte aérea de plantas de soja devido à chuva em função do grupo químico (triazol, estrobirulina e carboxamida), uma vez que para cada produto comercial estudado, diferentes grupos químicos foram mais resistentes à lavagem pela chuva. A própria molécula do ingrediente ativo e ou a formulação do produto comercial ao qual ele está inserido podem ter mais influência sobre esse parâmetro do que o grupo químico do fungicida.

Figura 4 – Retenção percentual média de ingredientes ativos na parte aérea de plantas de soja submetidas à chuva simulada em função do tempo decorrido entre a aplicação dos fungicidas e a chuva. Distintas letras maiúsculas para intervalos de tempos entre a aplicação e a chuva (IAC) de um mesmo ingrediente ativo e minúsculas entre ingredientes ativos dentro de cada IAC indicam diferença estatística pelo teste de Scott-Knott com p <0,05

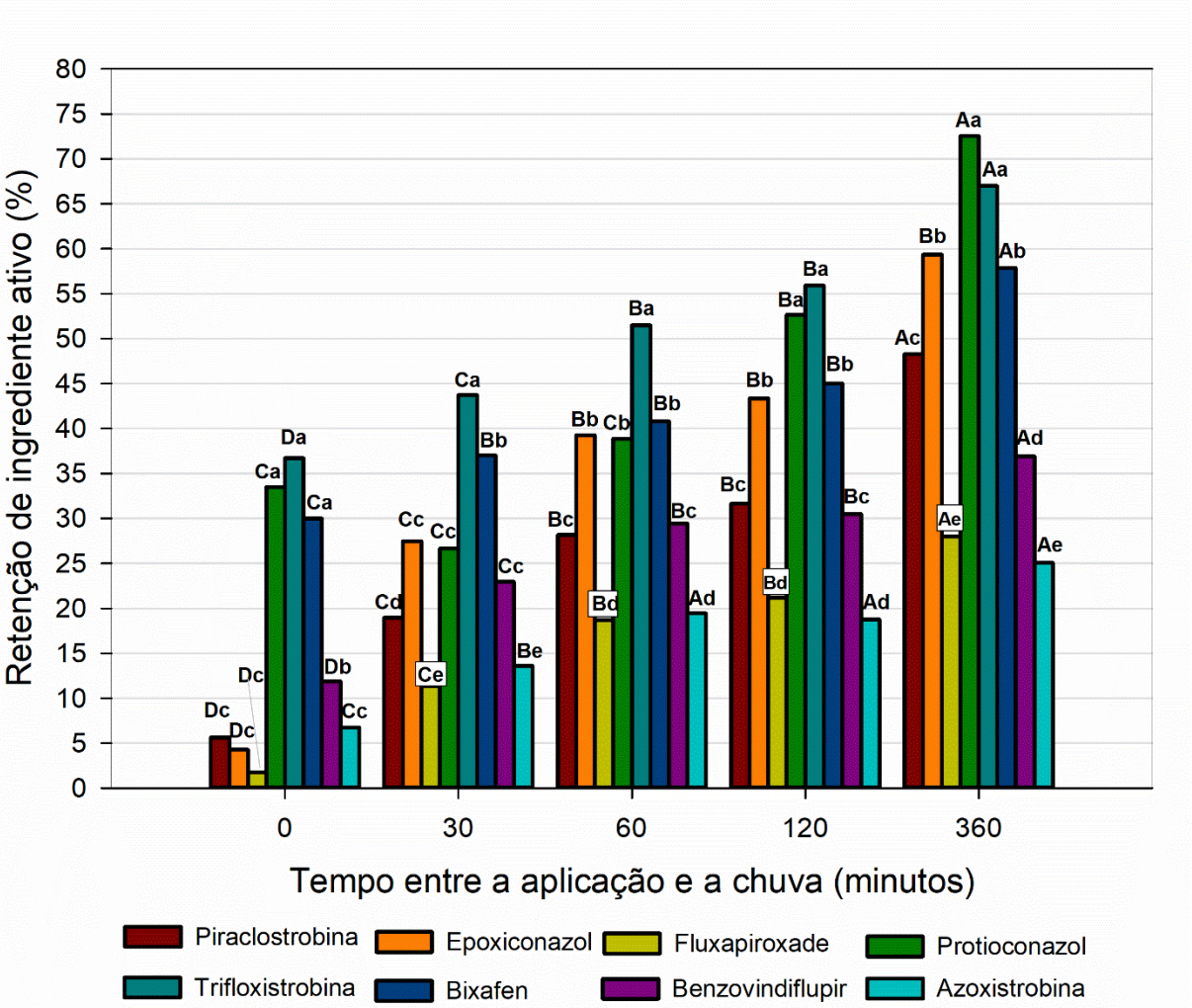
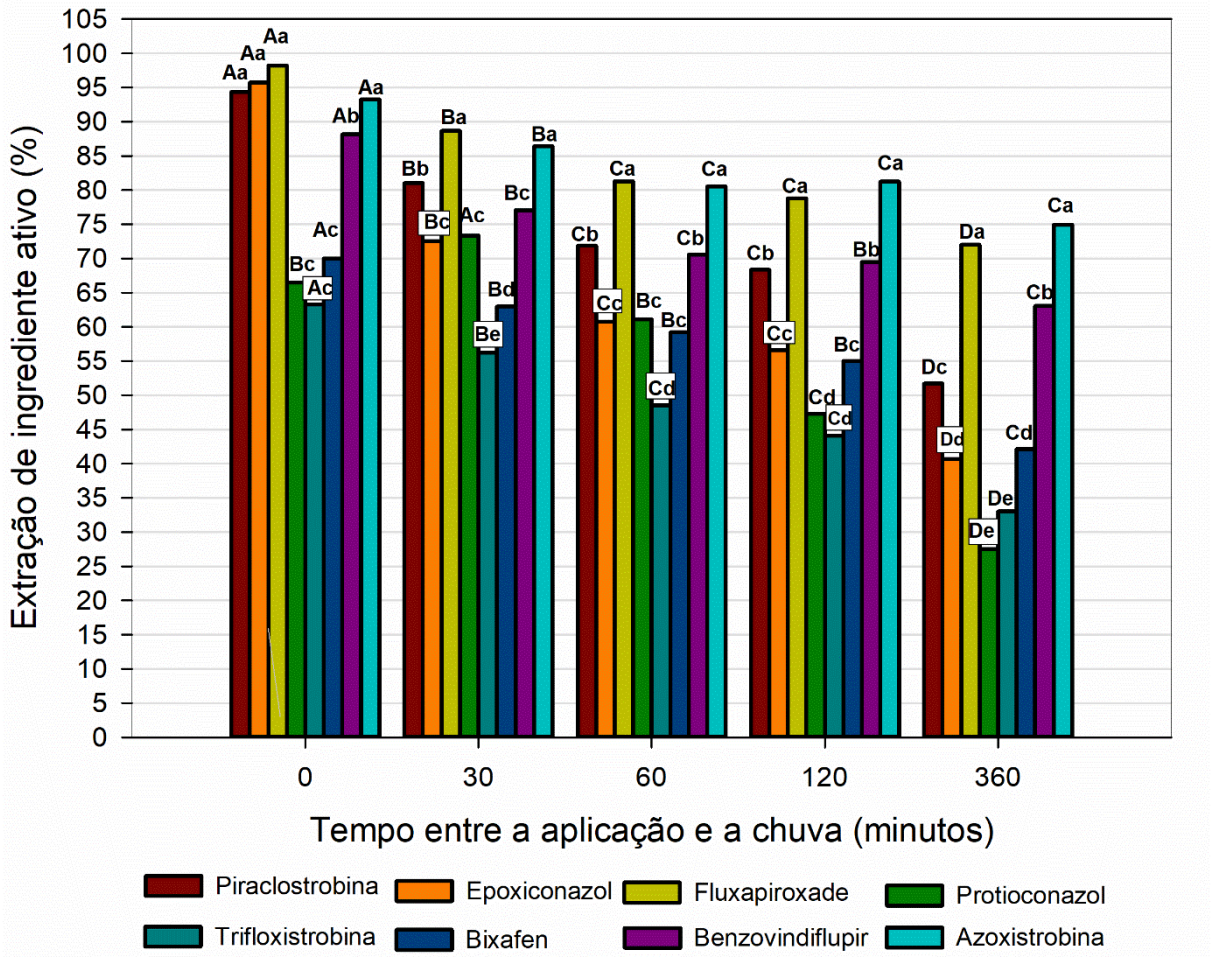


Figura 5 – Remoção percentual médio de ingredientes ativos da parte aérea de plantas de soja submetidas à chuva simulada em função do tempo decorrido entre a aplicação dos fungicidas e a chuva. Distintas letras maiúsculas para intervalos de tempos entre a aplicação e a chuva (IAC) de um mesmo ingrediente ativo e minúsculas entre ingredientes ativos dentro de cada IAC indicam diferença estatística pelo teste de Scott-Knott com p <0,05



Não foi observado correlações significativas ao nível de 95% de probabilidade entre as características físico-químicas dos ingredientes ativos (densidade, solubilidade, pressão de vapor, log de P, ponto de fusão e ponto de ebulição) e os percentuais médios de retenção ou extração dos mesmos (Tabelas 4 e 5). Esse resultado pode ser explicado devido ao fato de que apenas um parâmetro não é suficiente definir o potencial de extração ou retenção dos fungicidas nas folhas de soja pela chuva simulada. As características físico-químicas juntamente com a tecnologia de formulação dos produtos podem estar atuando em conjunto para determinar a resistência à lavagem dos ingredientes ativos pela chuva simulada.

Tabela 4 – Correlação de Pearson entre as características físico-químicas (densidade, solubilidade, pressão de vapor, log de P, ponto de fusão e ponto de ebulição) e o percentual médio de extração dos ingredientes ativos dos produtos comerciais Fox X Pro, Ativum e Elatus para cada intervalo de tempo entre a aplicação e a chuva simulada (0, 30, 60, 120 e 360 minutos)

Tempo de exposição (minutos)	Característica físico-química	Coeficiente de correlação (r)	IC de 95%	Valor-p*
0	Densidade	0,218	(-0,575; 0,800)	0,604
	Solubilidade	-0,462	(-0,880; 0,360)	0,249
	Pressão de vapor	-0,540	(-0,901; 0,266)	0,168
	Log de P	0,170	(-0,607; 0,781)	0,687
	Ponto de fusão	0,126	(-0,635; 0,763)	0,766
	Ponto de ebulição	-0,366	(-0,851; 0,456)	0,372
30	Densidade	0,188	(-0,596; 0,788)	0,657
	Solubilidade	-0,041	(-0,725; 0,684)	0,924
	Pressão de vapor	-0,693	(-0,939; 0,023)	0,057
	Log de P	-0,132	(-0,766; 0,631)	0,755
	Ponto de fusão	0,245	(-0,555; 0,810)	0,558
	Ponto de ebulição	-0,048	(-0,728; 0,679)	0,909
60	Densidade	0,293	(-0,519; 0,827)	0,481
	Solubilidade	-0,191	(-0,789; 0,594)	0,651
	Pressão de vapor	-0,679	(-0,936; 0,049)	0,064
	Log de P	-0,141	(-0,769; 0,626)	0,739
	Ponto de fusão	0,273	(-0,535; 0,820)	0,513
	Ponto de ebulição	-0,156	(-0,775; 0,616)	0,712
120	Densidade	0,317	(-0,499; 0,835)	0,445
	Solubilidade	-0,435	(-0,872; 0,389)	0,282
	Pressão de vapor	-0,561	(-0,907; 0,238)	0,148
	Log de P	0,006	(-0,702; 0,708)	0,988
	Ponto de fusão	0,198	(-0,589; 0,792)	0,638
	Ponto de ebulição	-0,296	(-0,828; 0,516)	0,476
360	Densidade	0,386	(-0,438; 0,857)	0,345
	Solubilidade	-0,519	(-0,896; 0,293)	0,188
	Pressão de vapor	-0,427	(-0,870; 0,397)	0,291
	Log de P	0,080	(-0,662; 0,743)	0,851
	Ponto de fusão	0,227	(-0,569; 0,803)	0,589
	Ponto de ebulição	-0,309	(-0,832; 0,506)	0,457

*Corelações significativas p<0,05

Tabela 5 – Correlação de Pearson entre as características físico-químicas (densidade, solubilidade, pressão de vapor, log de P, ponto de fusão e ponto de ebulição) e o percentual médio de retenção dos ingredientes ativos dos produtos comerciais Fox Xpro®, Ativum e Elatus para cada intervalo de tempo entre a aplicação e a chuva simulada (0, 30, 60, 120 e 360 minutos)

Tempo de exposição (minutos)	Característica físico-química	Coeficiente de correlação (r)	IC de 95%	Valor-p
0	Densidade	-0,219	(-0,800; 0,574)	0,602
	Solubilidade	0,462	(-0,360; 0,880)	0,249
	Log de P	-0,170	(-0,781; 0,607)	0,687
	Pressão de Vapor	0,540	(-0,266; 0,901)	0,168
	Ponto de fusão	-0,127	(-0,763; 0,635)	0,765
	Ponto de ebulição	0,367	(-0,456; 0,851)	0,372
30	Densidade	-0,187	(-0,788; 0,596)	0,658
	Solubilidade	0,041	(-0,684; 0,725)	0,924
	Log de P	0,132	(-0,631; 0,766)	0,755
	Pressão de Vapor	0,693	(-0,023; 0,939)	0,057
	Ponto de fusão	-0,245	(-0,810; 0,555)	0,558
	Ponto de ebulição	0,048	(-0,679; 0,728)	0,909
60	Densidade	-0,292	(-0,827; 0,519)	0,482
	Solubilidade	0,191	(-0,594; 0,789)	0,651
	Log de P	0,141	(-0,626; 0,769)	0,739
	Pressão de Vapor	0,679	(-0,049; 0,936)	0,064
	Ponto de fusão	-0,273	(-0,820; 0,535)	0,513
	Ponto de ebulição	0,156	(-0,616; 0,775)	0,712
120	Densidade	-0,318	(-0,835; 0,498)	0,443
	Solubilidade	0,435	(-0,389; 0,872)	0,282
	Log de P	-0,006	(-0,708; 0,702)	0,988
	Pressão de Vapor	0,561	(-0,238; 0,907)	0,148
	Ponto de fusão	-0,198	(-0,792; 0,589)	0,638
	Ponto de ebulição	0,296	(-0,516; 0,828)	0,476
360	Densidade	-0,389	(-0,858; 0,435)	0,341
	Solubilidade	0,519	(-0,293; 0,896)	0,188
	Log de P	-0,080	(-0,743; 0,662)	0,851
	Pressão de Vapor	0,427	(-0,397; 0,870)	0,291
	Ponto de fusão	-0,227	(-0,803; 0,569)	0,589
	Ponto de ebulição	0,309	(-0,506; 0,832)	0,457

*Corelações significativas p<0,05

O produto comercial Fox Xpro® gerou maior retenção do percentual médio de seus ingredientes ativos do que o Ativum® e Elatus® em todos os intervalos de tempo entre a aplicação e à exposição das plantas de soja à chuva simulada. Foi o único produto comercial que conseguiu manter maior percentual médio retenção do que extração dos ingredientes ativos, o que ocorreu a partir de IAC de 120 minutos. O fungicida Ativum® gerou maior retenção e menor extração percentual média de seus ingredientes ativos em relação ao Elatus® quando a exposição à chuva ocorreu 30 minutos após a aplicação (Figuras 6 e 7).

Figura 6 – Média da retenção percentual média de ingredientes ativos que compõem cada fungicida comercial avaliado (Ativum®, Elatus® e Fox Xpro®) da parte aérea de plantas de soja submetidas à chuva simulada em função do tempo decorrido entre a aplicação dos fungicidas e a chuva

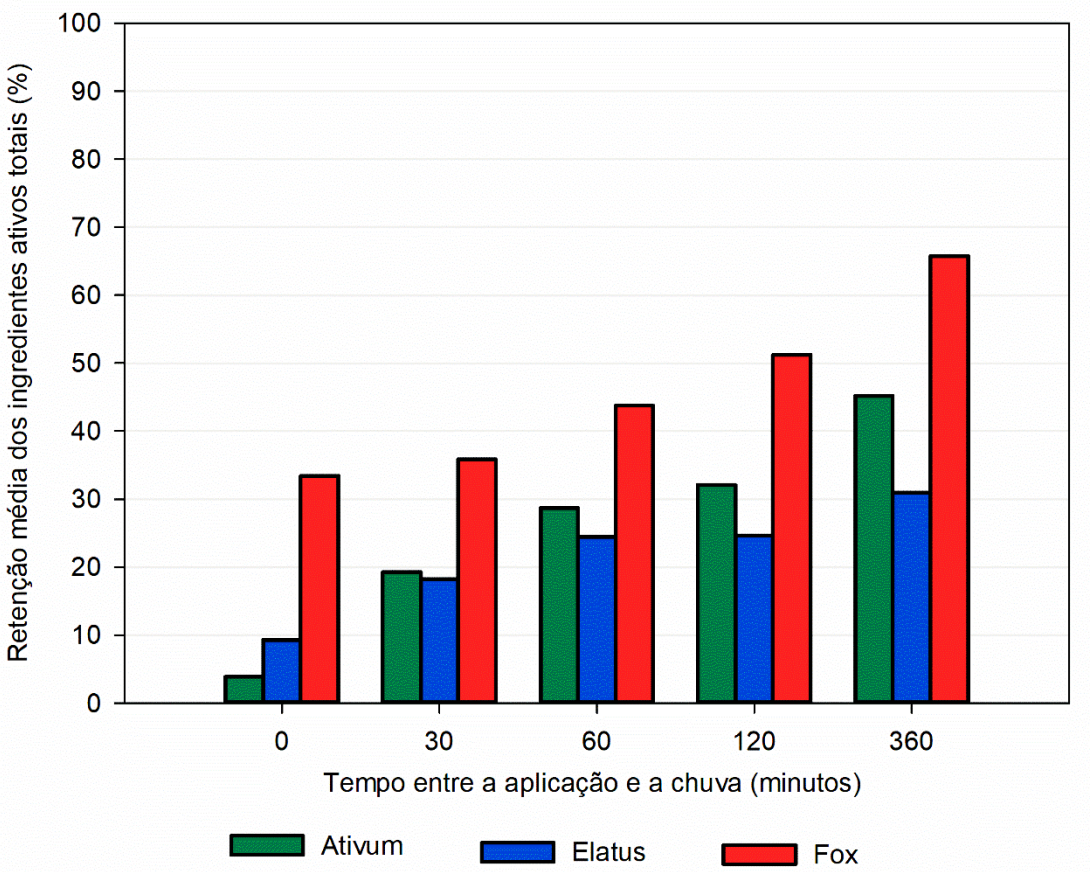
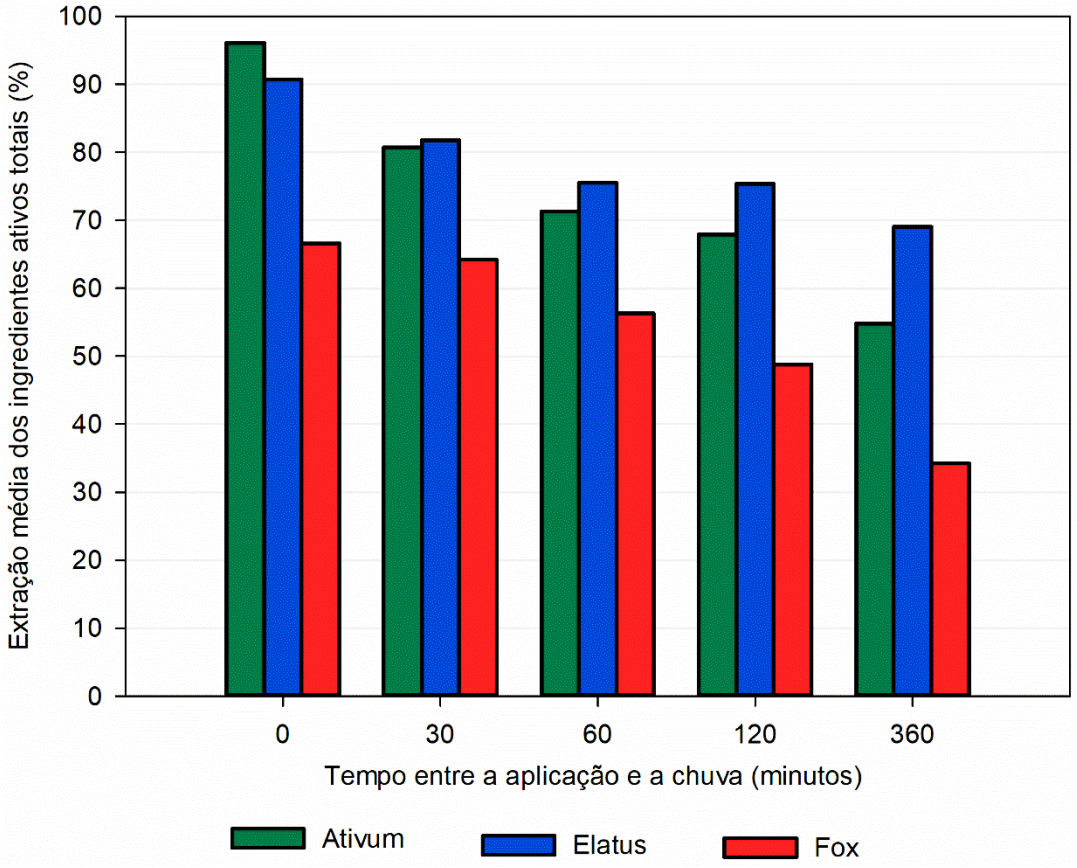


Figura 7 – Média extração percentual média de ingredientes ativos que compõem cada fungicida comercial (Ativum®, Elatus® e Fox Xpro®) da parte aérea de plantas de soja submetidas à chuva simulada em função do tempo decorrido entre a aplicação dos fungicidas e a chuva



5 CONCLUSÕES

De acordo com os dados obtidos nestes experimentos, conclui-se que:

Os fungicidas e o intervalo de tempo entre a aplicação dos mesmos e a chuva interagem na determinação da retenção e extração percentuais médias dos teores de ingredientes ativos.

Os ingredientes ativos proticonazol, trifloxistrobina, bixafen, epoxiconazol, piraclostrobina, fluxapiroxade, benzovindiflupir e azoxistrobina tiveram a extração reduzida e a retenção aumentada em função do aumento de tempo entre a aplicação do fungicida e a chuva simulada considerando o período de 0 a 360 minutos.

Os ingredientes ativos proticonazol, trifloxistrobina e bixafen, os quais compõem o produto comercial Fox Xpro® possuem os maiores teores de retenção e menores teores de extração independentemente do intervalo de tempo entre a aplicação e a simulação de chuva (0 a 360 minutos) em relação aos ativos dos fungicidas Ativum e Elatus.

O grupo químico do fungicida não define isoladamente a retenção e extração de ingredientes ativos pela chuva simulada.

REFERÊNCIAS

ADEGAS, F. S.; GAZZIERO, D. L. P. Tecnologia de aplicação de agrotóxicos. In: SEIXAS, C. D. S. et al. **Tecnologias de produção de soja: Sistemas de produção**. n. 17, 348 p. Londrina: Embrapa, 2020.

AGROFIT, Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em 17 setembro 2023.

ALVES, V. M.; JULIATTI, F. C. Fungicidas no manejo da ferrugem da soja, processos fisiológicos e produtividade da cultura. **Summa Phytopathologica**, Botucatu, v. 44, n. 3, p. 245- 251, 2018.

ANDERSEN, K. F. et al. Rainfastness of proticonazole+ tebuconazole for Fusarium head blight and deoxynivalenol management in soft red winter wheat. **Plant disease**, v. 98, n. 10, p. 1398-1406, 2014.

ANTUNIASSI, U. R. Adjuvantes e formulações: tecnologia dentro do tanque. **Boletim de Pesquisa de Soja 2015/2016**. Rondonópolis: Fundação MT, v. 1, p. 474-507, 2015.

ANTUNIASSI, U. R.; BOLLER, W. Tecnologia de aplicação para fungicidas. In: ANTUNIASSI, U. R.; BOLLER, W. **Tecnologia de Aplicação para Culturas Anuais**. 2 ed. Passo Fundo: Aldeia Norte, p. 283-302, 2019.

ARAÚJO, V. C. R. Dinâmica da remoção pela chuva de fungicidas utilizados no controle de ferrugem asiática da soja. 2020.

AZEVEDO, LAS de. **Fungicidas protetores**: fundamentos para o uso racional. São Paulo, v. 2, 2003.

BALBA, H. Review of strobilurin fungicide chemicals. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 42, n. 4, p. 441-451, 2007.

BARTLETT, D. W. et al. Understanding the strobilurin fungicides. **Pesticide Outlook**, v. 12, n. 4, p. 143-148, 2001.

BORGES, D. I.; MORAES, M. B.; ALVES, E. Atividade fungitóxica de óleos essenciais sobre urediniósporos de *Phakopsora pachyrhizi*. **Tropical Plant Pathology**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FITOPATOLOGIA, 41. Resumos, 33, suplemento. Brasília: SBF, p. S 101. 2008.

BRIDI, L. Efeito de diferentes programas de aplicação de fungicidas sobre cultivares de soja com e sem resistência genética a *Phakopsora pachyrhizi*. 2017.

BUCHANAN, B. B.; GRUISSEM, W.; JONES, R. L. **Biochemistry & Molecular Biology of plants**. Rockville: Am. Soc. Plant Physiol. 1367p, 2005.

CANOVA, E. Tecnologia de aplicação no patossistema Triticum aestivum – Puccinia triticina. Santa Maria, 2015.

CUNHA, J. P. A. R. et al. Efeito de pontas de pulverização no controle químico da ferrugem da soja. **Engenharia Agrícola, Jaboticabal**, v, 28, n. 2, p. 283-291, 2010.

CUNHA, J. P. A. R.; JULIATTI, F. C.; REIS, E. F. Tecnologia de aplicação de fungicidas no controle da ferrugem asiática da soja: resultados de oito anos de estudos em Minas Gerais e Goiás. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 30, n. 4, p. 950-957, 2014.

CUNHA, J. P. A. R.; MARQUES, R. S.; ALVES, G. S. Deposição da calda na cultura da soja em função de diferentes pressões de trabalho e pontas de pulverização. **Revista Ceres**, Viçosa – MG, v. 63, n. 6, p. 761–768, 2016.

CUNHA, J. P. A. R.; REIS, E. F.; SANTOS, R. O. Controle químico da ferrugem asiática da soja em função de ponta de pulverização e de volume de calda. **Ciência Rural**, v. 36, n. 5, p. 1360-1366, 2006.

DEBORTOLI, M. P. Efeito do “rainfastness” e adjuvante na aplicação de fungicidas foliares em cultivares de soja. **Dissertação de Mestrado** Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2008.

DONG, Xu et al. Dissipation of proticonazole and its metabolite proticonazole-desthio in rice fields and risk assessment of its dietary intake. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 67, n. 23, p. 6458-6465, 2019.

FENG, Y. et al. An overview of strobilurin fungicide degradation: Current status and future perspective. **Frontiers in microbiology**, v. 11, p. 389, 2020.

FIALLOS, F. R. G. A ferrugem asiática da soja causada por Phakopsora pachyrhizi Sydow e Sydow. **Ciencia y Tecnología**, v. 4, n. 1999, p. 45–60, 2011.

FUNGICIDE RESISTANT ACTION COMMITTEE - FRAC. Frac code list. Disponível em: https://www.frac-br.org/modo-de-acao. Acesso: 03 out 2023.

GASKIN, R. E.; KIRKWOOD, R. C. The effect of certain nonionic surfactants on the uptake and translocation of herbicides in bracken (Pteridium aquilinum [L.] Kuhn). In: **Adjuvants and agrochemicals**. CRC Press, p. 129-139, 2018.
GODOY, C. et al. Boas práticas para o enfrentamento da ferrugem-asiática da soja. **Embrapa - Circular Técnica**, v. 92, p. 1–6, 2017.

GODOY, C. V. Estratégia de manejo para a ferrugem da soja. **AgroANALYSIS**, v. 29, n. 09, p. 44-45, 2009.

GODOY, C. V. et al. Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem asiática da soja, Phakopsora pachyrhizi, na safra 2016/17: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. Embrapa Soja. **Circular Técnica, 129**. Londrina: EMBRAPA. p. 8, 2017a.

GODOY, C. V. et al. Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem asiática da soja, Phakopsora pachyrhizi, na safra 2017/18: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. Embrapa Soja. **Circular Técnica, 138**. Londrina: EMBRAPA. p. 8, 2018a.

GODOY, C. V.; SEIXAS, C. D. S.; MEYER, M. C.; SOARES, R. M. Ferrugem asiática da soja: bases para o manejo da doença e estratégias antirresistência. Documentos, Embrapa Soja, Londrina: **Embrapa Soja**, 39 p., n. 428, 2020.

GOTTEMS, L. Resistência da ferrugem provoca retorno de fungicidas protetores. **AgroLink**, 2015.

GRIGOLLI, J. F. J. Manejo de doenças na cultura da soja, 2014. Disponível em: <http://www.fundacaoms.org.br/base/www/fundacaoms.org.br/media/attachments/216/216/newarchive-216.pdf.>. Acesso em 20 de dezembro de 2022.

HARTMAN, G. L. et al. Compendium of soybean diseases and pests. St. Paul MN: **APS Press, The American Phytopathological Society**, 2015.

HUNSCHE, M. et al. Leaf surface characteristics of apple seedlings, bean seedlings and kohlrabi plants and their impact on the retention and rainfastness of mancozeb. **Pest Manag** Sci. v. 62, p. 839–847, 2006.

HUNSCHE, M. et al. Leaf surface characteristics of apple seedlings, bean seedlings and kohlrabi plants and their impact on the retention and rainfastness of mancozeb. **Pest Manag** Sci. v. 62, p. 839–847, 2007.

INGUAGIATO, J. C.; MIELE, K. M. Influence of simulated rainfall on efficacy of fluazinam chlorothalonil and iprodione for dollar spot control in creeping bentgrass. **Crop Protection**, n. 83, v.1, p. 48-55, 2016.

ISARD, S. A.; DUFAULT, N. S.; MILES, M. R.; HARTMAN, G. L.; RUSSO, J. M.; WOLF, E. D.; MOREL, W. The effect of solar irradiance on the mortality of Phakopsora pachyrhizi urediniospores. **Plant Disease**, v. 90, p. 941-945, 2006.

KOGA, L. J. et al. Análise multivariada dos componentes da resistência à ferrugem-asiática em genótipos de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 10, p. 1277-1286, 2008.

KOGA, L. J.; LOPES; GODOY, C.V. Sensitivy monitoring ofPhakopsora pachyrhizi populations to triazoles in Brazil. In: DEHNE, H. W.; DEISING, U.; GISI, U.; KUCK, K. H.; RUSSELL, P.; LYR, H. (Eds.) **Modern fungicides and antifungal compounds Braunschweig**: DPG, cap. 31, p. 211-216, 2011.

KOGER, C. H.; POSTON, D.; WALKER, E. Fungicide spray coverage: effects of soybean row spacing, spray volume and nozzle type. In: **NATIONAL SOYBEAN RUST SYMPOSIUM**, 2006, Saint Louis. Proceedings… [S.l.]: APS, 2006.

LAMEGO F. P.; SCHAEDLER C. P. Fisiologia vegetal e a tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas. In: ANTUNIASSI U. R. & BOLLER W. **Tecnologia de aplicação para culturas anuais**. Passo Fundo: Aldeia Norte, p. 233 – 245, 2019.

LEHOCZKI-KRSJAK, Szabolcs et al. Translocation and degradation of tebuconazole and proticonazole in wheat following fungicide treatment at flowering. **Pest management science**, v. 69, n. 11, p. 1216-1224, 2013.

MADALOSSO M. G. et al. Aplicação noturna de fungicidas. **Revista Cultivar**. Grandes Culturas, ed. 214, 2017.

MATEUS, G. P.; LIMA, E. V.; ROSOLEM, C. A. Perdas de cloreto de mepiquat no algodoeiro por chuva simulada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, p. 631-636, 2004.

MELO A. A. et al. Impact of tank-mix adjuvants on deposit formation, cuticular penetration and rain-induced removal of chlorantraniliprole. **Crop Protection** v. 78, p. 253-262, 2015..

MUELLER, T. A.; MILES, M. R.; MOREL, W.; MAROIS, J. J.; WRIGHT, D. L.; KEMERAIT, R. C.; LEVY, C.; HARTMAN, G. L. Effect of fungicides and timing of application on soybean rust severity and yield. **Plant Disease**, Saint Paul, v.93, n.2, p.243-248, 2009.

MUNDT, Tamara Thaís et al. Dynamics and weed control effectiveness of dicamba herbicide when applied directly on the soil and corn straw in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 57, n. 11, p. 865-875, 2022.

NASCIMENTO, J. M.; GAVASSONI, W. L.; BACCHI, L. M. A.; MELO, E. P. Germinação de uredinosporos de Phakospsora pachyrhizi e Puccinia kuehnii sob diferentes adjuvantes. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 82, n. 1, p. 1-6, 2015.

NAVARINI, L. et al. Controle químico da ferrugem asiática (Phakopsora pachyrhizi Sidow) na cultura da soja. **Summa Phytopathologica**, v. 33, n. 2, p. 182-186, 2007.

NUNES, C. D. M.; DA SILVA MARTINS, J. F.; DEL PONTE, E. M. Validação de Modelo de Previsão de Ocorrência da Ferrugem Asiática da Soja com Base em Precipitação Pluviométrica. Embrapa Clima Temperado, **Circular Técnico** (INFOTECA-E), 2018.

OLIVEIRA, S. H. F., SANTOS, J. M. F. & GUZZO, S. D. Efeito da chuva sobre a tenacidade e eficiência de fungicidas cúpricos associados ao óleo vegetal no controle da ferrugem do cafeeiro. **Fitopatologia Brasileira** v. 27, p. 581-585, 2002.

OZKAN, H. E. et al. Evaluation of various spraying equipment for effective application of fungicides to control asian soybean rust. **Aspects of Applied Biology**, Warwick, v. 77, n. 1, p. 1-8, 2006.

PARADELO, M. et al. Simulating washoff of Cu-based fungicide sprays by using a rotating shear device. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 14, p. 5795-5800, 2008.

PARKER, Josie E. et al. Proticonazole and proticonazole-desthio activities against Candida albicans sterol 14-α-demethylase. **Applied and environmental microbiology**, v. 79, n. 5, p. 1639-1645, 2013.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, P. et al. Modeling losses of copper-based fungicide foliar sprays in wash-off under simulated rain. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 2, p. 661-672, 2015.

RAETANO, C. G. Introdução ao estudo da tecnologia de aplicação de produtos fitossanitários. In: ANTUNIASSI, U. R.; BOLLER, W. (Org.). **Tecnologia de aplicação para culturas anuais**. 2 ed. Passo Fundo: Aldeia Norte; Botucatu: FEPAF, p.15-27, 2019.

REIS, E. M.; REIS, A. C.; CARMONA, M. A. **Manual de fungicidas: Guia para controle químico racional de doenças de plantas**. 7º ed. Passo Fundo. Ed. Universidade de Passo Fundo, 278 p. 2016.

REYNOLDS M. P.; BALOTA, M.; MIB, D.; AMANI I, FISCHER R. A. Physiological and Morphological Traits Associated With Spring Wheat Yield Under Hot, **Irrigated Conditions. Functional Plant Biology** 21, p. 717-730,1994.

RICH, S. Dinamics of deposition and tenacity of fungicides. **Phytopathology**, v.44, p.203- 213, 1954.

RICHETTI, A.; ROESE, A. D. Custo do controle químico da ferrugem asiática da soja em Dourados, MS, para a Safra 2010/2011. **Comunicado técnico** 161. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 6 p., 2011.

RODRIGUES, J. D. fisiologia vegetal e sua importância na tecnologia de aplicação de defensivos. Biológico, São Paulo, v. 65, n. 1/2, p. 59-61, 2003.

PIERCE, S. M.; CHAN, K. C.; ZHU, H. Residual patterns of alkyl polyoxyethylene surfactant droplets after water evaporation. **J. Agric. and Food Chem**. v. 56, n.1, p. 213-219, 2008.

PUBCHEM. **Azoxystrobin**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Azoxystrobin>.

PUBCHEM. **Benzovindiflupyr**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/53491464>. Acesso em: 29 out. 2023.

PUBCHEM. **Bixafen**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11434448>. Acesso em: 29 out. 2023.

PUBCHEM. **Epoxiconazole**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/107901>. Acesso em: 29 out. 2023.

PUBCHEM. **Fluxapyroxad**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16095400>. Acesso em: 29 out. 2023.

PUBCHEM. **Prothioconazole**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6451142>. Acesso em: 29 out. 2023.

PUBCHEM. **Pyraclostrobin**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6422843>. Acesso em: 29 out. 2023.

PUBCHEM. **Trifloxystrobin**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11664966>. Acesso em: 29 out. 2023.

SACON, D.; TONELLO, E.S.; NETTO, A.; MILANESI, P.M. horário de aplicação de fungicidas e controle de ferrugem asiática da soja. 50° Congresso brasileiro de fitopatologia. **Uberlândia MG**, 2017. Disponível em: http://www.infobibos.com/anais/CBFito/50/trabalhos-por-autores.html. Acesso em: 10/12/2022.

SIQUERI, F. V. Controle da mancha de ramularia (Ramularia areola) na cultura do algodoeiro. [Mato Grosso]: **Fundação de Apoio a Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso**, 15 p., 2005.

SOUZA, D. M. et al. Impacto do volume de calda com fungicidas no controle da ferrugem asiática e produção da soja. **SINTAG** – Simpósio Internacional de Tecnologia de Aplicação, VIII. Anais [...]. Campinas, 2017.

SUHERI, L.; LATIN, C. Retention of fungicides for control of Alternaria leaf blight of muskmelon under greenhouse conditions. **Plant Disease**, v. 75, p.1013-1015, 1991.

STEFANELLO, M. T. Comportamento de fungicida em plantas de soja submetidas a diferentes regimes hídricos e horários de aplicação. **Dissertação de mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração e Produção Vegetal. Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, RS, 122 p., 2014.

SYMONDS, B. L.; LINDSAY, C. I.; THOMSONB, N. R.; KHUTORYANSKIY, V. V. Chitosan as a rainfastness adjuvant for agrochemicals. RSC Adv., 11 p., 2016.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I.M.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal. 6ª Edição**. Porto Alegre: Artmed, 2017. 888p.

TATAJIBA, J. S.; FERRAÇO, M.; CARON, E. S.; VENTURA, J. A.; IMBERTI, J. Avaliação do efeito do óleo vegetal Agr'Óleo na eficiência de fungicidas no controle da sigatoka-amarela em bananeira. **Tropical Plant Pathology** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FITOPATOLOGIA, 41. Resumos. 33, suplemento., Brasília: SBF, p. S 164, 2008.

THACKER, J. R. M.; YOUNG, R. D. F. The effects of six adjuvants on the rainfastness of chlorpyrifos formulated as an emulsifiable concentrate. **Pesticide Science**, v. 55, n. 2, p. 198-200, 1999.

TÖFOLI, J. G. et al. Effect of simulated rain on the efficiency of fungicides in potato late blight and early blight control. Semina: **Ciências Agrárias**, v. 35, n. 6, p. 2977-2989, 2014.

VIEIRA, E. L.; SOUZA, G. S.; SANTOS, A. R. SANTOS SILVA, J. **Manual de Fisiologia Vegetal**. São Luís: EDUFMA, 230 p., 2010.

WEBER, A. L.; McLEAN, H. C.; DRIGGERS, B. F.; ONEIL, W. J. Influence of different materials on coverage and adhesiveness of sprays and their effect on residue removal from apples. **New Jersey Agricultural Experimental Station Bulletin**, v. 627, p.1-16,1937.

WOLF, R. E. Nozzle type considerations for improved soybean canopy penetration. In: **NATIONAL SOYBEAN RUST SYMPOSIUM**, 2006, Saint Louis. Proceedings… [S.l.]: APS, 2006.

YORINORI, J. T. et al. Ferrugem da soja (Phakopsora pachyrhizi) no Brasil e no Paraguai, nas safras 2000/01 e 2001/02. In: **Congresso Brasileiro de Soja**. Londrina: Embrapa Soja, p. 94, 2002.

YORINORI, J. T.; NUNES JÚNIOR, J.; LAZZAROTTO, J. J. Ferrugem" asiática" da soja no Brasil: evolução, importância econômica e controle. **Embrapa Soja**-Fôlder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E), 2004.

ZABKIEWICZ, J. A. A cleaner and greener New Zealand thanks to 2,4,5-T, science and silicones. **Chemistry in New Zealand**, Hamilton, p.8-12, 2008.