

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**DESEMPENHO DE ADJUVANTES NA QUALIDADE DA
APLICAÇÃO E NA RETENÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE
FUNGICIDA NA CULTURA DA SOJA**

ANNE CAROLINE ARRUDA E SILVA

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP – Campus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP
Dezembro – 2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

**DESEMPENHO DE ADJUVANTES NA QUALIDADE DA
APLICAÇÃO E NA RETENÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE
FUNGICIDA NA CULTURA DA SOJA**

ANNE CAROLINE ARRUDA E SILVA

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Rocha Antuniassi

Co-Orientador: Prof. Dr. Edivaldo Domingues Velini

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da UNESP – Campus de
Botucatu, para obtenção do título de Doutor
em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU - SP
Dezembro - 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UNESP - FCA - LAGEADO- BOTUCATU (SP)

S586d Silva, Anne Caroline Arruda e, 1985-
Desempenho de adjuvantes na qualidade da aplicação e na retenção e translocação de fungicida na cultura da soja / Anne Caroline Arruda e Silva. - Botucatu : [s.n.], 2014 iv, 61 f. : ils. color. , grafs., tabs.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2014
Orientador: Ulisses Rocha Antuniassi
Co-orientador: Edivaldo Domingues Velini
Inclui bibliografia

1. Ferrugem asiática - Controle. 2. Soja - Doenças e pragas. 3. pragas agrícolas - Controle. I. Antuniassi, Ulisses Rocha. II. Velini, Edivaldo Domingues. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “DESEMPENHO DE ADJUVANTES NA QUALIDADE DA APLICAÇÃO
E NA RETENÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE FUNGICIDA NA
CULTURA DA SOJA”

ALUNA: ANNE CAROLINE ARRUDA E SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

Aprovado pela Comissão Examinadora



PROF. DR. ULISSES ROCHA ANTUNIASSI



PROF. DR. OTAVIO JORGE GRIGOLI ABI SAAB



PROF. DR. PAULO ROBERTO ARBEX SILVA



PROF. DR. MARCO ANTONIO GANDOLFO



PROF. DR. CAIO ANTONIO CARBONARI

Data da Realização: 11 de dezembro de 2013

AGRADECIMENTOS

À Deus pelas oportunidades, saúde e por estar sempre presente;

Agradeço aos meus pais Paulo Sebastião da Silva e Nilza Arruda da Silva por todo esforço e carinho em prol da nossa conquista, ao meu noivo Diego Zied por todo incentivo e parceria, meu irmão Raul Hernandes, e a toda minha família pelas orações;

À UNESP e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Energia na Agricultura pelas condições acadêmicas para desenvolver este trabalho;

Ao meu orientador Dr. Ulisses Rocha Antuniassi pela amizade, orientação, ensinamentos, motivação e oportunidades de crescimento pessoal e profissional;

Aos amigos e colegas de trabalho: Alisson Augusto Motta, Rodolfo Glauber Chechetto, Fernando Kassis, Marcela Guerreiro, Caroline Michels, pela ajuda e parceria sempre.

As amigas/irmãs de república: Gabriela Ferraz e Karoline Gonçalves por tudo que passamos juntas. A amiga de toda hora: Zoraide Costa. É como disse Vinícius de Moraes: “Você não faz amigos, você os reconhece”.

Aos professores, funcionários e colegas de classe da Faculdade de Ciências Agrônomicas de Botucatu, que me ajudaram em mais essa formação profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudos concedida;

Aos colegas da Ohio State University pela oportunidade de trabalho e convívio;

A todas as outras pessoas que direta e indiretamente colaboraram com o sucesso deste trabalho.

Sumário

1 RESUMO	1
2 SUMMARY	3
3 INTRODUÇÃO.....	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 Cultura da Soja e Ferrugem asiática (<i>Phakopsora pachyrhizi</i>).....	7
4.2 Fungicidas sistêmicos.....	9
4.3 Penetração e translocação de fungicidas	12
4.4 Uso de adjuvantes na aplicação de fungicidas	14
4.5 Características físico-químicas dos fungicidas.....	18
4.5.1 Tensão superficial da calda.....	19
4.5.2 Diâmetro Mediano Volumétrico (DMV).....	20
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	22
5.1 Tratamentos	22
5.2 Análises da tensão superficial das caldas	24
5.3 Análises do espectro de gotas.....	24
5.4. Análise das quantidades de ativo translocado e retido nas folhas	25
5.4.1 Preparo dos vasos	25
5.4.2 Aplicação das caldas.....	26
5.4.3 Preparo das amostras de folhas.....	30
5.4.4 Quantificação da azoxistrobina	31
5.5 Análises estatísticas	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1 Tensão superficial.....	34
6.2. Caracterização do espectro de gotas por difração de laser	35
6.2.1 Diâmetro mediano volumétrico	35
6.2.2 Percentual de gotas menores do que 100 μm	37
6.2.3 Amplitude relativa do espectro.....	39
6.3. Caracterização funcional e desempenho dos adjuvantes com relação à retenção e translocação da azoxistrobina nas folhas da soja.....	40
6.3.1 Retenção da azoxistrobina.....	40
6.3.2 Translocação da azoxistrobina.....	43
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
8 CONCLUSÕES	47
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 RESUMO

A pulverização para o controle de pragas, plantas daninhas e doenças é um processo complexo que demanda cada vez mais planejamento. Algumas características importantes dos produtos fitossanitários, como a penetração, a absorção, o espalhamento, as interações das misturas com adjuvantes, assim como outros efeitos de fatores externos são relevantes para a obtenção de sucesso. O controle químico tornou-se essencial para a garantia da produtividade na cultura da soja no combate a ferrugem asiática, por se tratar da forma mais eficiente de controle. Segundo os fabricantes, os adjuvantes são adicionados às caldas contendo fungicidas visando melhor desempenho do tratamento fitossanitário e reduzir as perdas do processo. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a funcionalidade de adjuvantes na qualidade da aplicação e na retenção e translocação do fungicida azoxistrobina na cultura da soja. Seis tratamentos foram definidos pela mistura do fungicida Priori Xtra com os seguintes adjuvantes: multifuncional (TA-35), surfatante (In-tec), óleo vegetal (Óleo Vegetal Nortox) e óleo mineral (Nimbus). Foram determinados parâmetros relacionados à tensão superficial e ao espectro de gotas, além da quantificação cromatográfica do produto nos processos de retenção e translocação da azoxistrobina nas folhas. Os resultados mostraram que todos os tratamentos com adição do óleo mineral (Nimbus) apresentaram tensões superficiais menores, indicando que a carga de surfatantes deste produto é significativamente maior do que nos demais avaliados. Todos os tratamentos realizados neste trabalho apresentaram DMV em torno de 200 micrometros, indicando que em nenhum dos tratamentos houve alteração de classe de tamanho de gotas, todos permaneceram como gotas médias para a

ponta avaliada. No que se refere ao risco de deriva indicado pelo percentual de gotas abaixo de 100 micrometros, todos os tratamentos incluindo o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec), obtiveram índices iguais ou menores em comparação com os padrões estabelecidos (óleo mineral Nimbus e óleo vegetal). Na análise da amplitude relativa do espectro de gotas todos os tratamentos incluindo o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec) obtiveram índices iguais ou menores do que os padrões estabelecidos. A análise da retenção do fungicida nas folhas duas horas depois da aplicação mostrou que o óleo mineral (Nimbus) obteve melhor resultado na comparação direta com todos os tratamentos, enquanto na análise de retenção 48 horas depois da aplicação os demais tratamentos ofereceram desempenho similar aos do óleo mineral (Nimbus). A análise da translocação de fungicida nas folhas duas horas depois da aplicação mostrou que todos os tratamentos, com exceção do adjuvante multifuncional (TA35) isolado, proporcionaram índices de translocação similares ao óleo mineral (Nimbus) e ao óleo vegetal (Óleo Vegetal Nortox), indicando que estes tratamentos possuem o mesmo comportamento quanto a translocação em comparação aos adjuvantes de base oleosa.

Palavras-chave: Surfatantes, translocação, penetração, ferrugem asiática.

PERFORMANCE OF APPLICATION TECHNOLOGY WITH ADJUVANTS ON RETENTION AND TRANSLOCATION PRODUCTS ON FOLIAR APPLICATION. Botucatu, 2013. 61p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ANNE CAROLINE ARRUDA E SILVA

Adviser: ULISSES ROCHA ANTUNIASSI

Co-Adviser.: EDIVALDO DOMINGUES VELINI

2 SUMMARY

Spraying for pest and disease control is a complex process that increasingly demands planning. Some important points, such as products characteristics: penetration, absorption, surface tension, spreading, pH decrease, mixtures interaction with adjuvants, impacts of external factors, are relevant for success. The chemical control has become essential to ensure soybean yield against soybean rust damage, because it is the most efficient method to control. According to manufacturers, the adjuvants are added on commercial fungicides formulations, which provide better performance and reduce losses in the process. The objective of this study was to characterize the functionality of adjuvants on the quality of application and retention and translocation of azoxystrobin fungicides in soybean leaves. Six treatments from mixtures of Priori Xtra and adjuvants formulated with mineral (Nimbus) and vegetable oils (Óleo Vegetal Nortox), sodium lauryl sulfate (TA-35), and nonylphenol (In-tec) were used in the test. It was determined parameters related to surface tension and droplets spectrum, chromatography quantification retention process and translocation of azoxystrobin on the leaves. The results showed that all treatments mixed with Nimbus showed lower surface tension, indicating that the surfactant charger of this product is significantly larger than the other evaluated. All treatments tested in this study showed VMD around 200 microns, indicating that none of the treatment there was not change in droplet size, all remained as medium droplet size. Regarding drift risk indicated by percentage of droplets less than 100 microns, all treatments including multifunctional adjuvant (TA-35) and surfactante (In-Tec) were equal or better than mineral oil (Nimbus) and vegetable oil. The relative amplitude analysis showed that all

treatments including multifunctional adjuvant (TA-35) and surfactante (In-Tec). were obtained indexes equal or less than the standards. The analysis of leaves retention fungicides two hours after application showed that mineral oil (Nimbus) the best result was obtained in direct comparison with all treatments, while in the analysis of retention 48 hours after application the others adjuvant provide similar performance of the mineral oil (Nimbus). The analysis of fungicides translocation, two hours after application showed that all treatments, except for isolated multifunctional adjuvant (TA-35), provided translocation indexes similar to mineral oil (Nimbus) and vegetable oil, showing that these treatments have the same potential to stimulate translocation oil based adjuvants.

Keywords: Surfactants, translocation, penetration, soybean rust.

3 INTRODUÇÃO

A tecnologia de aplicação dos defensivos agrícolas é o emprego de todos os conhecimentos científicos que proporcionam a correta colocação do produto biologicamente ativo no alvo, em quantidade necessária, de forma econômica, no momento adequado e com o mínimo de contaminação possível (MATUO, 1999). Existem quatro fatores que são relevantes em um planejamento na aplicação dos defensivos agrícolas: a qualidade de aplicação, a qualidade do produto, a técnica empregada e o momento oportuno da aplicação.

Nos últimos dez anos o mercado mundial de defensivos cresceu cerca de 90%, enquanto o mercado brasileiro cresceu 190%, sendo a cultura da soja a maior consumidora do volume total de defensivos agrícolas. O uso de adjuvantes junto a mistura de calda é uma importante ferramenta utilizada no controle de doenças e na tecnologia de aplicação para favorecer a penetração, absorção e o espalhamento, entretanto, o efeito pode variar conforme a mistura de calda e espécie de planta.

A ferrugem asiática da soja, que é causada pelo fungo *Phakopsora pachyrhizi* Sidow, é uma doença que causa sérios danos à cultura desde os primeiros focos encontrados no final da safra de 2001, e vem ganhando cada vez mais atenção dos produtores pela sua severidade. O controle químico ainda é a medida mais eficiente e utilizada para reduzir os danos causados à cultura, porém, o controle ineficiente da doença está muitas vezes ligado à redução do período residual dos fungicidas, por aplicações tardias, por condições climáticas inadequadas para pulverização, por ocorrências de chuvas logo após a aplicação e também por condições operacionais.

Os triazóis e as estrobilurinas, além de serem dois dos grupos dos fungicidas mais eficientes em controle de ferrugens (NARUZAWA et al., 2006; GODOY e CANTERI, 2004; MUELLER et al., 2004; CHALFOUN e CARVALHO, 1999), controlam uma ampla gama de fungos. Por isso, estão registrados em programas de controle de doenças em várias culturas e diversos países no mundo, não só como fungicida foliar, sendo também utilizado para tratamentos de sementes. Esses fungicidas são classificados como sistêmicos, apresentam características de maior especificidade e fungitoxidade inerente, bem como de penetração e translocação dentro da planta, sendo mais eficientes do que os não-sistêmicos. Algumas áreas específicas na superfície da folha podem ser locais de fácil penetração. O processo da absorção foliar muitas vezes está relacionado com a frequência estomatal das folhas e pode ser muito influenciado pelo uso de adjuvantes e as condições do ambiente.

Os adjuvantes são adicionados à calda visando melhorar as propriedades físico-químicas e eficácia da calda de pulverização, a fim de aumentar a retenção de pulverização e espalhamento da gota.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a funcionalidade de adjuvantes na qualidade da aplicação e na retenção e translocação do fungicida azoxistrobina na cultura da soja.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Cultura da Soja e Ferrugem asiática (*Phakopsora pachyrhizi*)

A soja (*Glycine Max* L. Merrill) é uma cultura de grande importância para a economia brasileira. Essa leguminosa faz parte da dieta alimentar dos povos asiáticos a mais de cinco mil anos. Segundo dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA - a produção mundial de soja no ano safra 2013/14 será de 283,54 milhões de toneladas, valor 6% superior ao ciclo 2012/13.

A Ferrugem da soja é causada por duas espécies do gênero *Phakopsora meibomiae*, causadora da ferrugem “americana”, que ocorre em diversas leguminosas desde Porto Rico, no Caribe, ao sul do Paraná (Ponta Grossa) e *P.pachyrhizi*, mais conhecida como ferrugem asiática devido a sua origem, e está disseminada na maioria das regiões produtoras do Brasil e no mundo. Segundo Yorinori et al., (2005), depois dos primeiros focos encontrados no Paraguai na safra de 2000/2001 e no Brasil, na safra de 2001/2002, nas regiões sul do estado de Goiás, no Mato Grosso, norte do Mato Grosso do Sul e no Rio Grande do Sul, a doença se espalhou rapidamente pelo Brasil, Paraguai, Bolívia e partes da Argentina. Como a doença é dispersa pelo vento, é praticamente impossível evitar a dispersão dos esporos do fungo que causa a doença. A ocorrência da ferrugem pode variar de um ano para o outro e as plantas de soja podem ser infectadas em qualquer estágio após a emergência, dependendo das condições climáticas.

Na safra de 2004, o patógeno ocorreu em mais de 95% da área de produção da cultura da soja (YORINORI, et al., 2005), foram estimadas perdas de mais de dois milhões de dólares. Essa grande perda, poderia ter sido evitada ou minimizada na época, se informação disponível sobre a doença estivessem em mãos de pessoas que poderiam reduzir o impacto negativo, como os produtores e agentes extensionistas (DALL'AGNOL, 2006). Algumas ocorrências em regiões como RS, PR, MT, GO SP e SC foram constatadas na safra de 2012/2013.

Segundo Godoy (2012), as plantas afetadas apresentam desfolha precoce, que é o principal dano à cultura, comprometendo a formação do grão e enchimento das vagens. Algumas estratégias são recomendadas para prevenir a entrada da ferrugem na lavoura, tais como: o plantio de cultivares mais precoces que devem ser semeadas no início da época recomendada para cada região, evitar o prolongamento do período de semeadura, efetuar a eliminação de plantas de sojas voluntárias, ausência de cultivo de soja na entressafra, vistoriar constantemente as lavouras, observar as condições de temperatura que podem favorecer o desenvolvimento do fungo (14 a 28°C) e umidade relativa do ar favorável ao patógeno (YORINORI & WILFRIDO, 2002). Bromfield (1984), Marchetti et al. (1976) e Alves et al., (2006), descrevem que condições de 6 a 10 horas de molhamento nas folhas, seja devido a chuva ou orvalho, pode favorecer também o desenvolvimento da doença.

O controle da ferrugem asiática deve compreender diversas medidas conjuntas. Em alguns ensaios conduzidos no Zimbábue, entre 1998 e 2003, os resultados mostraram que três ou mais aplicações de fungicidas foram necessárias para manter o potencial produtivo, enquanto que uma ou duas aplicações, nas fases de enchimento de grãos, foram suficientes para controlar a doença (LEVY, 2005). Já no Brasil, a média estimada do número de aplicações para o controle da ferrugem na safra de 2008/09 foi de 2,4 aplicações, na safra de 2009/10 foi de 2,7 aplicações e na safra de 2010/11 foi de 2,5 aplicações, na safra de 2009/10 as condições climáticas foram de maneira gerais favoráveis às epidemias, por isso um número maior de aplicações foram realizadas (CONSÓRCIO, 2013).

A disponibilidade limitada de cultivares resistentes faz com que o manejo da cultura, por meio de aplicação de fungicidas, seja uma das alternativas mais usadas (YORINORI, 2002; GODOY; CANTERI, 2004; EMBRAPA, 2009), este deve ser realizado de forma racional para não inviabilizar a cultura (GODOY; CANTERI, 2004).

Quatro famílias de fungicidas são recomendadas para o controle de ferrugens, os triazóis (tebuconazol, ciproconazol, propiconazol, miclobutanil), estrobilurinas (azoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, picoxistrobina, e cresoxim-metil), cloronitrilos (clorotalonil) e carboxamidas (oxicarboxim) (BUTZEN et al., 2005a).

4.2 Fungicidas sistêmicos

O conhecimento em relação à característica do fungicida utilizado para o controle da ferrugem é de extrema importância, a garantia de obter sucesso na aplicação não depende apenas de sua fungitoxidade, mas também de sua aderência, tenacidade, persistência e tecnologia de aplicação utilizada (SANTOS et al., 2002).

Os fungicidas são compostos químicos que possuem ação protetora, curativo e sistêmico (JULIATTI, 2007). O termo fungicida sistêmico se aplica aos fungicidas que são móveis dentro das plantas (EDGINGTON, 1981). Compostos sistêmicos devem ultrapassar algumas barreiras extras antes de entrarem em contato com o alvo. O termo “sistêmico” pode induzir à ideia de que o fungicida com esta propriedade pode ser translocado para qualquer parte da planta. Uma característica que difere os sistêmicos dos não sistêmicos, é que quando depositado numa folha, pode mover-se para outra, ou das folhas superiores para inferiores do dossel e vice-versa. Um produto sistêmico pode ser adsorvido pelas raízes via fase líquida ou via fase de vapor pelos solos, a proporção ocupada por cada via, depende em grande parte das propriedades físico químicas do composto (BROMILOW; CHAMBERLAIN, 1995). Esses tipos de fungicidas podem matar o fungo depois de o micélio ter penetrado o parênquima do tecido da planta, impedindo a dispersão ou infecção dentro da mesma (YUSTE; GOSTINEAR, 1999).

Segundo Reis et al. (2010), quanto à mobilidade e/ou posicionamento da planta, os fungicidas são classificados da seguinte forma: 1) Não penetrantes – não são translocados, permanecendo na superfície da planta no local onde foram depositados; 2) penetrantes – são depositados na superfície do órgão suscetível e deslocam-se para o interior dos tecidos foliares, e são classificados conforme o tipo de movimento na planta: a) movimento de profundidade – ocorre quando o fungicida é aplicado numa das superfícies das folhas e é translocados para o interior. Um exemplo, são as estrobilurinas e os triazóis; b) movimento translaminar – quando o fungicida passa de

uma face da folha para a outra, não é translocada para locais distantes do local de deposição, exemplo, os triazóis em folíolos de soja; c) movimento locossistêmico – ocorre quando o produto penetra e é translocado por curta distância, próximo ao local de deposição, acontecendo apenas o movimento lateral e vertical, exemplo, triazóis em espécies vegetais de folhas largas; d) mesostêmicos – classe criada para abrigar as estrobilurinas, considera-se mesostêmica quando apresenta afinidade com a superfície foliar, podendo ser absorvida pela camada de cera. A substância penetra nos tecidos apresentando atividade translaminar, porém com translocação vascular mínima ou inexistente; e) sistêmicos – são substâncias absorvidas pelas raízes ou pelas folhas, sendo posteriormente, translocadas pelo sistema condutor da planta via xilema e floema. A translocação pelo xilema é muito comum nos triazóis.

Com o uso de fungicidas sistêmicos, obtêm-se uma proteção mais eficiente em áreas suscetíveis, quando comparados a fungicidas protetores por causa da capacidade de translocar através da cutícula. É importante que o produto aplicado, mesmo que seja na utilização de fungicidas sistêmicos, obtenha-se máxima penetração e cobertura na massa de folhas da cultura (ANTUNIASSI, 2004).

Os fungicidas têm sua eficiência muito reduzida quando aplicados após o estabelecimento da ferrugem (FORCELINI, 2003). Quando aplicado em período pós-infecção ou após o aparecimento de sintomas, podem inibir a esporulação de algumas lesões em alguns patógenos WONG; WOLF, (2001; 2003). De acordo com Antuniassi e Boller (2011), as aplicações preventivas se mostram mais eficiente, pois a maioria das recomendações técnicas para o controle da ferrugem dão preferência a aplicações preventivas a partir da floração (R1), optando por aplicações curativas apenas se a ferrugem aparecer ainda nos estádios vegetativos. Os fungicidas podem ser taxonomicamente organizados pelo modo de ação e classe de produto químico. Para a cultura da soja, os fungicidas pertencentes aos grupos estrobilurinas e triazóis, sozinhos ou em misturas, são mais utilizados e eficientes no controle da doença (GODOY; CANTERI, 2004). O grupo dos triazóis representa um novo grupo de compostos altamente sistêmicos em plantas apresentando boa característica de penetração e translocação na planta, mas sua ação sistêmica está em 99% dos casos condicionadas ao movimento via xilema (AZEVEDO, 2003), além de exigirem menores doses e números de pulverizações, conseqüentemente apresentam menores problemas de fitotoxidez e contaminação ambiental, causando menor desequilíbrio biológico (KIMATI, 1995). Os triazóis podem

agir contra a germinação de esporos, a formação do tubo germinativo e no apressório mesmo que haja a penetração do patógeno nos tecidos tratados, o produto atuará inibindo o haustório e/ ou crescimento micelial no interior dos tecidos (FORCELINI, 1994).

GODWIN (1992); KUCK(1995) relataram que as estrobilurinas são fungicidas que tem certo grau de movimentação acropetal dentro das plantas, além de interferirem nas enzimas da cadeia respiratória são muito eficazes em controle de ferrugens. Este grupo consiste em muitos ingredientes ativos utilizados em fungicidas na cultura da soja (por exemplo, piraclostrobina, azoxistrobina e trifloxistrobina). Algumas pesquisas apontam que o uso das estrobilurinas em plantas, apresentaram alterações fisiológicas que vão desde o aumento no teor de clorofila, incremento na assimilação de nitrogênio via enzima nitrato redutase, alteração no ponto de compensação de CO₂, diminuição da síntese de etileno até defesa a estresses bióticos e abióticos que, conseqüentemente repercutiram em aumentos significantes no rendimento das culturas (GROSSMANN; RETZLAFF, 1997; GLAAB; KAISER, 1999; RODRIGUES, 2009).

Além de ação fungicida, as moléculas de estrobilurinas atuam de forma positiva sobre a fisiologia das plantas, através de aumentos da atividade da enzima nitrato redutase, níveis de clorofila e da redução da produção de etileno. Tais efeitos contribuem diretamente para que as plantas sofram menor estresse no campo, assegurando maior qualidade e rendimento (TOFOLI, 2002). As estrobilurinas provocam inibição da cadeia respiratória inibindo o complexo III, interrompendo a fosforilação oxidativa e interferindo na ação da ATP-sintase. Fungicidas com modo de ação específico possuem um maior risco de seleção de populações resistentes do patógeno, devendo dessa forma, alternar produtos com diferentes modos de ação ou utilizar misturas prontas de dois ou mais grupos para evitar a seleção de populações do fungo resistente a fungicidas (BEDIN et al., 2008).

Um grande número de adjuvantes é recomendado na agricultura para aumentar a absorção foliar dos fungicidas e sua eficácia. Presume-se que a interação fungicida-adjuvante é muito mais complexa de ser entendida do que a mistura herbicida-adjuvante (STEURBAUT, W. 1993), talvez seja essa a razão por encontrar na literatura um número bem maior de pesquisas sobre o desempenho da mistura herbicida-adjuvante. O uso de adjuvantes junto ao fungicida pode ser fitotóxicas, levando a uma diminuição na absorção devido à perturbação de processos metabólicos básicos na planta e podem também beneficiar e muito alguns fatores como melhor uniformidade na deposição das

gotas na planta, umectação, cobertura e tempo de vida na folha, bem como penetração e translocação (FOY et al, 1989; CU et al, 1992).

4.3 Penetração e translocação de fungicidas

A mobilidade descreve o movimento do fungicida depois de aplicado na planta. No processo de mobilidade, existem os fungicidas de contatos, que são adsorvidos pelas plantas e os penetrantes, que são absorvidos pelas plantas. O movimento transcuticular de fungicidas tem sido estudado desde o início da era de compostos sistêmicos (SOLLEL & EDGINGTON, 1973). Translocação é o movimento do composto químico dentro do corpo da planta para tecidos distantes do local da deposição (REIS, 2010). A translocação dos defensivos em plantas, quando aplicados em pulverização foliar, vai depender de fatores como a capacidade dos compostos penetrarem nas folhas. Nos fungicidas sistêmicos, dependendo do alvo, por exemplo, folhas, o ingrediente ativo pode ser translocado para a face inferior (local de penetração de alguns fungos) em um movimento translaminar, quando o produto é aplicado na face superior das folhas. A face inferior das folhas quase sempre não é atingida em aplicações normais de fungicidas.

A absorção foliar é um processo complexo e importante, pois depende das características da superfície vegetal que variam de espécie para espécie, concentração de produtos, propriedade físico-químicas e condições ambientais (WANG; LIU, 2006). Algumas condições de umidade relativa do ar, que favorecem a abertura dos estômatos, prolongam o tempo de evaporação e secagem da calda pulverizada e podem influenciar no grau de hidratação da cutícula (DURIGAN; CORREIA, 2008). A absorção pelas folhas pode ocorrer de forma lenta pela cutícula ou fisicamente através dos estômatos. A cutícula é a primeira barreira imposta à penetração dos defensivos agrícolas, segundo Crowdy (1973), Bromilow et al., (1986) e Bukovac et al., (1990). A mesma varia sensivelmente em composição e estrutura entre as espécies de plantas, é considerada de maneira geral, uma camada lipídica, que recobre os órgãos aéreos das plantas, incluindo estruturas como tricomas, estômatos, células-guarda e células epidérmicas (BUKOVAC, 1990). Gaskin e Stevens (1993) citam que os adjuvantes organo-siliconados além de apresentarem as características descritas, podem ser absorvidos pelos estômatos e cutícula, devido aos baixos valores de tensão superficial que alcançam.

A penetração é um fator determinante e complexo na atividade dos defensivos agrícolas classificados como sistêmicos, pois melhora a eficiência e minimiza o impacto nas áreas não alvo, porém, a influência das propriedades físico-químicas do composto penetrante sobre o processo de absorção ainda é um assunto pouco compreendido (STEVENS et al., 1988). Aditivos que aumentam a eficiência de compostos sistêmicos tais como óleos, podem causar fitotoxicidade dos não fitotóxicos e segura compostos de contatos, tais como Captan (BONDADA et. al., 1999). Moléculas de produtos lipofílicos facilmente se difundem e penetram na cera cuticular, uma quantidade de fungicida pode acumular-se na camada da cera e não penetrar mais. Nos casos dos fungicidas de contato, é desejável que os compostos ativos se acumulem sobre a camada da cera e não penetrem mais na folha. A proporção não depende só do composto ativo em si, mas também em suas formulações, os aditivos e as condições meteorológicas (ZELENÁ; VERVEKA, 2007).

Segundo ZELENÁ; VERVEKA (2007), a penetração e o movimento sistêmico ainda são afetados por muitos fatores, sendo a mais importante dessas propriedades as moléculas e em segundo as propriedades das plantas, por exemplo, a morfologia da cutícula, o estado de umidade e a atividade metabólica. O estado das condições externas do ambiente, tais como temperatura e umidade, são fatores importantes a serem analisados nesses trabalhos. Sendo por essas razões que dados de penetração e absorção foliar obtidos por vários autores, por exemplo, Sollel; Edgington (1973) e Kuck (1987), utilizando diferentes métodos foram substancialmente diferentes. A característica de um fungicida para penetrar dentro dos tecidos foliares é um fator determinante dentro de uma série de variáveis que determinam a efetividade de um produto (OLIVEIRA et. al., 2002). A aplicação foliar é um método de pulverização que direciona a calda até as folhas e caule das plantas. Alguns produtos, como, organosilicones tensoativos, podem auxiliar na penetração estomatal, a mistura da calda com um adjuvante ou surfatante faz com que aconteça uma maior penetração do produto na cutícula da planta independente da espessura da folha (TU; RANDALL, 2001). Os eventos que ocorrem durante a secagem da gota e formação de depósito são complexos e sua importância para a penetração não é bem compreendida. (YOUNG; BUKOVAC 1986).

Segundo Antuniassi & Baio, (2004), o sucesso na eficácia de controle da ferrugem, está relacionada à maior penetração de gotas no dossel da planta,

mesmo para fungicidas de ação sistêmica, devendo assim, ser usadas gotas finas ou muito finas.

Vários produtos são indicados para melhorar a penetração, como os óleos agrícolas, tanto minerais quanto vegetais e muitos surfatantes, como as aminas graxas polietoxiladas, que também tem propriedades penetrantes. É muito difícil isolar efeitos experimentais de penetração e translocação, devido eles estarem intensivamente interligados (STEUBART, 1993).

Para um melhor entendimento deste processo, são necessários além de estudos de características físico-químicas dos ativos, também tamanho molecular e lipofilicidade dos produtos (WANG; LIU, 2006).

4.4 Uso de adjuvantes na aplicação de fungicidas

Wang; Liu (2006), datam o começo do uso dos adjuvantes á cerca de 200 anos atrás, embora a maioria dos sintéticos começassem a aparecer a pouco tempo. Gillette (1880, 1890) citado por Hazen (2000), cita que o primeiro adjuvante agrícola foi uma solução de sabão utilizado para aumentar a toxicidade de formulações arsênicas sobre plantas daninhas. Sabonetes de óleos de origem animal foram adjuvante comum em uso antes de 1900 (Gillette, 1889) assim como as emulsões de querosene. Açúcar e cola, foram considerados como adesivos (McWHORTER, 1982). Durante os anos de 1960 e 1970, o desenvolvimento de adjuvantes se impulsionou com a introdução de novos herbicidas no mercado. Foi observado que combinações de óleos parafínicos/surfatantes poderiam levar ao uso de doses reduzidas de herbicidas e menores taxa de aplicação (AZEVEDO, 2011).

A American Society for Testing and Materials (ASTM), citado por Hazen (2000), define os adjuvantes como um material adicionado ao tanque de mistura que auxilia ou modifica a ação do agrotóxico, ou a característica física da mistura. Ozeki (2006) descreve como qualquer produto inerte adicionado à calda de pulverização que tenha como objetivo aumentar a eficiência biológica dos ingredientes ativos, melhorando a aderência sobre a superfície e aumentando a absorção foliar. No Brasil, o decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002), que regulamenta os defensivos agrícolas, define adjuvantes como produto utilizado em mistura com produtos formulados para melhorar a sua aplicação (BRASIL, 2002).

Segundo Kissmann (1997), vários produtos de uso agrícola principalmente os registrados como adjuvantes, são recomendados com o intuito de modificar as características físico-químicas da calda de pulverização. Esses são classificados, de acordo com a sua atuação, como: acidificadores, ativadores de superfície, agentes antiespumantes, antievaporantes, tamponantes, agentes de compatibilidade, agente espumantes, agentes de depósito, agentes antideriva, emulsificantes, espalhantes, umectantes, agentes penetrantes, espalhantes molhantes, adesivos e agentes supermolhantes (VARGAS; ROMAN, 2006; ROMAN et. al., 2007; CZARNOTA; THOMAS, 2009; MATARAZO, 2010; SHANE; SCHILDER, 2011).

De acordo com Cruz Filho e Chaves (1979), Kissmann (1997), Boschiero (2005), Vargas e Roman (2006) e Roman et al. (2007), citado por Azevedo (2001), os adjuvantes podem ser classificados em dois grupos: 1) modificadores das propriedades de superfície dos líquidos, onde estão incluídos os surfatantes (espalhantes, umectantes, detergentes, dispersantes, e aderentes), e 2) substâncias que afetam a absorção do agrotóxico devido à ação direta sobre a cutícula, onde estão incluídos os aditivos (óleo mineral e vegetal, sulfato de amônio e ureia).

Os adjuvantes têm múltiplas funções em relação à eficácia dos defensivos agrícolas. O emprego desses produtos segundo Matuo et al., (1989); Kirkwood (1993), pode promover consideráveis benefícios econômicos e ambientais, devido à possibilidade de redução da dose do ingrediente ativo recomendada. O seu uso traz alguns benefícios como, diminuir o ângulo de contato entre as gotas da pulverização e a cutícula das folhas promovendo dessa forma um melhor molhamento e espalhamento do produto utilizado (WAGNER et al., 2003), aumentar a absorção do ativo, aumento da retenção no alvo, facilitar o molhamento em superfícies hidrorrepelentes e facilitar o contato da calda com a cutícula em superfície pilosas que tendem a manter as gotas suspensas (Kissmann, 1996), aumento da persistência e redução da concentração (STICKLER, 1992). CALVACANTE, L. C et al., (2012) testaram três concentrações de glicerina pré purificada (10%, 20% e 40 % v/v); adjuvante Agrex (0.5% v/v) e Assist (0,5 % v/v), mais um tratamento sem adição de adjuvante, todos em mistura com Glyphosate; e cinco intervalos de corte das folhas, de soja convencional: 1, 2, 4 e 8 horas após a aplicação e um tratamento sem corte. Os autores não encontraram diferenças significativas quanto ao tempo de absorção.

O processo de retenção das gotas de pulverização pela superfície da planta é um componente crítico. Na retenção, o ingrediente ativo começa a penetrar a cutícula e o veículo solvente se evapora. O ingrediente ativo frequentemente continua a penetrar a partir do depósito, a uma taxa reduzida, depois a fase aquosa é evaporada. Existem alguns adjuvantes que podem aumentar significativamente a penetração foliar do agrotóxico utilizado na planta, que é o caso dos surfatantes que alteram as características das soluções a base de água para facilitar o espalhamento aderindo às propriedades a superfície das plantas. Efeitos esses devido à redução da tensão superficial do líquido de pulverização (HESS, FOY 2000).

Dentre os adjuvantes, os surfatantes são os mais utilizados e possivelmente os mais importantes (MILLER; WESTRA, 1998). Os mesmos se enquadram em um grupo de adjuvantes com maior representatividade comercial com maiores utilizações e pesquisas (ARAÚJO; RAETANO, 2011). São definidos como produtos que melhoram a emulsão, dispersão, espalhamento, molhamento e outras propriedades de um líquido ou solução, por meio da modificação de suas propriedades de superfície. A classificação dos surfatantes geralmente está relacionada com a sua ionização ou dissociação na água em dois grupos: os iônicos e não iônicos (DURIGAN, 1993) e segundo Alister;Kogan (2003), os anfotéricos. Os iônicos são aqueles que se dissociam na água em cátions – raramente usados em formulações, pois podem criar incompatibilidade na calda; e ânions – tendem a formar espuma, são excelentes molhantes e detergentes; os não iônicos não possuem carga elétrica e não se ionizam ou dissociam na água, não reagem com os sais ou as moléculas do agrotóxico presente na água e por isso são mais usados. Os não iônicos são relativamente inertes e apresentam boa compatibilidade com os diversos ingredientes ativos, melhorando a absorção foliar e proporcionando maior penetração dos fungicidas sistêmicos e inseticidas. Um surfatante anfótero é capaz de formar, em solução aquosa, ou ânions de ação de superfície ou cátions de ação de superfície, dependendo do pH (ASTM,1995).

Segundo Antuniassi (2009), a utilização de óleos nas caldas tem como função principal de melhorar a penetração e adesão dos defensivos nas folhas, estes são indicados em condições climáticas extremas como temperaturas altas e baixa umidade relativa do ar e também com folhas espessas por facilitarem mais a penetração (TU; RANDALL, 2003). Plantas adaptadas a condições de estresse hídrico possuem uma cutícula mais espessa, dificultando ainda mais o molhamento, espalhamento e a penetração

do herbicida na superfície foliar (HESS; FALK, 1990). O primeiro registo do uso de óleos foi no início do século 20. Era muito comum recomendação de óleos adjuvantes com inseticidas e fungicidas em meados de 1920. Azevedo (2011), afirma que os primeiros óleos agrícolas continham apenas 1-2% de surfatante e tinham de ser aplicados em doses com soluções de herbicidas. Existem dois tipos de óleos que são utilizados na agricultura, os óleos minerais que são derivados da destilação do petróleo (TU; RALDALL 2003; HESS, 1999) e os óleos vegetais que são derivados das plantas e grãos, sendo extraídos por pressão ou com a utilização de solventes, com posterior purificação para remover resinas, mucilagens e fosfolipídeos (MENDONÇA et al., 2007). Existem também os óleos degomados, que são pouco purificados, também muito utilizados na agricultura, porém, encontram-se poucas informações consistentes sobre os mesmos.

Os óleos podem favorecer o espalhamento e a absorção por apresentarem uma porcentagem variável de surfatante em sua composição, em média de 5 a 9%, reduzindo a taxa de degradação do agrotóxico e a tensão superficial da calda (ARAÚJO; RAETANO, 2011). Hess (1997), afirma que os óleos emulsionáveis utilizados como adjuvantes contêm 80 a 98% de óleo não fitotóxico e de 2 a 20 % de surfatante. Curran et al., (1999); Boschiero, (2005); Vargas; Roman, (2006); Roman et al., (2007) relatam que os óleos também podem ter efeitos molhante, penetrante, antievaporante e adesivo. Com o uso de menores doses de aplicação, impulsionou um aumento da comercialização de óleos agrícolas com 60% de óleos parafínicos e de 40% de surfatante (ALISSON, 2003). Em estudos realizados por Antuniassi et al., (2005) também foi observada maior concentração de fungicida nas folhas em tratamentos utilizando óleo na calda em aplicações na cultura da soja. Entretanto, não houve diferença no controle de ferrugem e produção entre estes tratamentos.

A mistura do adjuvante e o agrotóxico englobam aspectos variados, como físicos, químicos e biológicos com resultados na maioria das vezes diferentes para cada condição testada (RAMSDALE; MESSERSMITH, 2001). Para o sucesso na utilização dos adjuvantes é importante conhecer os processos vitais dos alvos, ou seja, das plantas daninhas, dos insetos e dos fungos (STICKLER, 1992). A atividade sistêmica de fungicidas foliares pode ser melhorada pela correta escolha do adjuvante, fatores como formação de gotas, melhor espalhamento na superfície da folha, comportamento da gota na planta, penetração, transporte dentro da planta e interação da própria célula fúngica.

Efeitos adicionais dos surfatantes incluem solubilização do ingrediente ativo, ação umectante e ruptura da cera cuticular (PRICE, 1982). Durigan e Correia (2008) relataram que os surfatantes comercializados apresentam características de espalhante, adesivante e umectante, sendo que uma destas se destaca no produto comercial, de acordo com a molécula utilizada.

Ruiter et al. (1990), citam que as espécies que tiveram dificuldade de serem molhadas retiveram mais calda quando essa continha uma maior concentração do surfatante. Segundo Stock; Briggs (2000), um surfatante pode ter mais de um modo de ação, os mais frequentemente usados são os que melhoram o molhamento, os que facilitam a penetração e os que têm ação adesiva. Stock; Holloway (1993), afirmam que o mecanismo de ação dos surfatantes está relacionado com o aumento efetivo da área de contato da gota pulverizada com a superfície foliar, a dissolução ou rompimento de ceras epicuticulares, a prevenção ou retardamento da formação de cristais na gota pulverizada e a promoção da absorção dos compostos pela via estomática.

O desempenho dos adjuvantes sob condições controladas, frequentemente apresentam resultados inconsistentes quando comparadas com trabalhos realizados a campo devido à complexa relação do fungicida com a cultura, patógeno e fatores do adjuvante.

4.5 Características físico-químicas dos fungicidas

Estudos sobre características físico-químicas das caldas ainda é considerado um assunto complexo com pouca informação a respeito (SCHAMPHELEIRE et al., 2008). Segundo Antuniassi (2006), a adição de componentes químicos, às caldas de pulverização, pode causar interações entre os produtos aplicados e afetar negativamente o resultado de uma aplicação.

Em trabalho realizado por Cunha; Alves (2009), onde avaliaram o efeito da adição de adjuvantes comerciais de uso agrícola, na dose recomendada pelo fabricante (dosagem-cheia) e na metade da dosagem (meia-dosagem), além de uma amostra com apenas água destilada nas características físico-químicas de soluções aquosas verificaram que o efeito dos adjuvantes nessas características das soluções aquosas mostrou-se dependente de sua composição química e formulação. Algumas das

propriedades físico-químicas das caldas de pulverização são sensíveis as alterações, como a tensão superficial, a viscosidade, a condutividade elétrica e o pH.

Stevens; Baker (1987) estudaram o molhamento, o ângulo de contato, a tensão superficial e a absorção, juntamente com a avaliação de onze superfícies foliares de plantas determinando a espessura da cutícula e a quantidade de cera. Demonstraram que, os resultados relacionados à absorção, estavam interligados a interação entre a espécie, o ingrediente ativo e o surfatante. A natureza do ingrediente ativo dos depósitos nas superfícies cuticulares está relacionada com as características físico-químicas da solução de pulverização e a molhabilidade da superfície cuticular (BUKOVAC, 1981; HOLLOWAY, 1970). Norris; Bukovac (1969) demonstraram que a temperatura influencia a taxa de penetração de moléculas através da cutícula, por alteração no seu estado físico, tal como a viscosidade das suas moléculas graxas, além do efeito sobre o metabolismo celular que também estaria inter-relacionado com a absorção.

4.5.1 Tensão superficial da calda

Silva et al. (2006), relataram que a tensão superficial é a adesão que existe na superfície dos líquidos. Esta adesão se deve às fortes ligações intermoleculares, as quais dependem das diferenças elétricas entre as moléculas, e pode ser definida como a força por unidade de comprimento que duas camadas superficiais exercem uma sobre a outra. Segundo Green; Hazen (1998), a tensão superficial está relacionada entre as propriedades dos adjuvantes que influenciam na atividade biológica dos defensivos agrícolas. A tensão superficial pode alterar fatores como deposição, evaporação, espalhamento e escorrimento da calda (ELLIS; TUCK, 1997). Kogan; Pérez (2003), afirmam que os valores da tensão superficial apresentam diferentes características para cada substância.

Nas formulações é importante a presença de compostos que reduzem a tensão superficial, facilitando o contato entre os diversos componentes de um produto formulado, promovendo a diluição do produto em água e aumentando a estabilidade da solução obtida (BIANCO, 1985). A água é considerada solvente universal para moléculas polarizadas e o veículo mais importante na aplicação dos defensivos agrícolas. Entretanto, devido à elevada tensão superficial ($72,6 \text{ mN m}^{-1}$), apresenta baixa

capacidade de retenção quando aplicada à cutícula das plantas (MONTÓRIO, 2001). Ao misturar a água com um surfatante, é possível diminuir a tensão superficial da água a valores que dependerão do tipo de surfatante utilizado. A adição de um bom surfatante na água pode diminuir a tensão superficial (MONTÓRIO, 2001) e interfacial a 20°C de 72 para 30 mN/m⁻¹ (KOSARIC, 1996).

Os surfatantes reduzem a tensão superficial do líquido de pulverização, diminuindo o ângulo de contato (que depende da cerosidade da superfície e tensão superficial do líquido) das gotas isoladas sobre a superfície foliar, fazendo com que elas deixem de ser esféricas (SING; MACK, 1993; McWORTHER; OUTZS, 1994). Mendonça et al. (2007) avaliaram o efeito da tensão superficial em oito marcas de óleos minerais e cinco de vegetais, sendo comprovado que a tensão superficial foi determinada pela quantidade de emulsificante adicionado a sua formulação.

Em trabalho realizado por Sundaram (1987), a viscosidade foi um parâmetro altamente influenciado pelo gradiente de temperatura. Os valores de tensão superficial, entretanto, apresentaram um pequeno decréscimo com o aumento da temperatura, como por exemplo, o óleo mineral Sunspray 6N reduziu de 33,9 mN/m⁻¹ a 5°C para 32,3 mN/m⁻¹ a 20°C.

4.5.2 Diâmetro Mediano Volumétrico (DMV)

Para Matuo (1998), o agrotóxico deve exercer sua ação sobre determinado organismo, portanto é necessário que o alvo seja atingido; sendo assim, qualquer quantidade de agrotóxico (ou agente de outra natureza) que não atinja o alvo, não terá eficácia e estará representado como forma de perda. Portanto, é preciso conhecer o espectro das gotas pulverizadas, de forma a adequar o seu tamanho, garantindo, ao mesmo tempo, eficácia biológica e segurança ambiental, de acordo com as condições meteorológicas no momento da aplicação (CUNHA et al., 2003).

Antuniassi e Baio (2008), definem DMV como o diâmetro de gotas que divide em duas partes a massa de gotas pulverizadas, sendo a soma da parte das gotas maior igual à soma das partes menores. Na aplicação de fungicidas, o parâmetro cobertura é de grande importância, pois à medida que a planta cresce a penetração das gotas e cobertura das folhas no dossel é dificultada.

A qualidade da cobertura do alvo está condicionada ao diâmetro de gotas. O processo de formação das gotas pode ser significativamente alterado pelo uso de certas formulações e pela adição de adjuvantes, visto que estes alteram características físicas e químicas das caldas, como tensão superficial e viscosidade.

Paulsrud & Montgomery (2005) relatam que o espectro de gotas produzido por um equipamento trata-se da caracterização da pulverização em função dos diferentes tamanhos de gotas produzidas, sendo criado em função do tipo de ponta de pulverização, tamanho do orifício e pressão de trabalho. Algumas análises do tamanho de partículas já estão bem difundidas no meio científico, sendo mais comuns os métodos Phase Doppler Analyses (PDA) e por difração de raios laser (difração de luz laser de baixo ângulo) (MILLER; BUTTLER ELLIS, 2000). De acordo com Antuniassi & Boller (2011), o tamanho das gotas geradas na pulverização faz parte de um dos fatores básicos que influencia no processo da deposição. Azevedo (2001) relatou que o acréscimo de um adjuvante na calda pode alterar o padrão de gotas e a vazão. Lan et al., (2007) comentam que a adição de adjuvantes altera o desempenho das aplicações, no entanto seu efeito pode ser positivo ou até mesmo negativo no que se refere à deposição do produto no alvo.

5 MATERIAL E MÉTODOS

A mistura de fungicidas ciproconazol e azoxistrobina (Priori Xtra) foi escolhida pela representatividade no mercado da soja e pelo reconhecido efeito benéfico da aplicação conjunta com óleos, notadamente no caso de óleos minerais. Especialmente no caso da azoxistrobina, o desempenho do produto tem sido frequentemente relacionado ao uso de óleo na calda, o que reforça o indicativo de que este ativo depende da ação deste facilitador dos processos de penetração. Por esta razão, a azoxistrobina foi escolhida como base de comparação para o efeito de adjuvantes na comparação com os óleos no que se refere à retenção e translocação do fungicida nas folhas.

5.1 Tratamentos

A Tabela 1 traz a descrição dos tratamentos utilizados. Em todos os ensaios as caldas foram elaboradas com o fungicida Priori Xtra (ciproconazol 80 g L⁻¹ + azoxistrobina 200 g L⁻¹), na dose recomendada pelo fabricante (0,3 Lp.c. ha⁻¹). A Tabela 2 apresenta informações técnicas sobre os produtos utilizados.

Tabela 1. Descrição dos tratamentos.

Tratamentos		Doses (L/há)		
OM 0,5	Priori Xtra + Nimbus (óleo mineral emulsionável, 930g/L)	0,3	0,500	-
OV 1,0	Priori Xtra + Óleo Vegetal Nortox (óleo mineral emulsionável, 930g/L)	0,3	1,000	-
MF 0,03	Priori Xtra + TA 35	0,3	0,030	-
MF 0,03 + OM 0,25	Priori Xtra + TA35 + Nimbus	0,3	0,030	0,25
SF 0,05	Priori Xtra + In-Tec	0,3	0,050	-
SF 0,05 + OM 0,25	Priori Xtra + In-Tec + Nimbus	0,3	0,050	0,25

Tabela 2. Descrição dos adjuvantes utilizados nos tratamentos.

Nome Comercial	Classe funcional	Principal componente	Formulação	Fabricante
In- Tec	surfatante	nonil fenol etoxilado	concentrado solúvel	Inquima
TA35*	adjuvante multifuncional	lauril éter sulfato sódico	concentrado solúvel	Inquima
Priori Xtra	fungicida sistêmico	azoxistrobina e ciproconazol	suspensão concentrada	Syngenta
Óleo Vegetal Nortox	adjuvante	ésteres de ácido graxo com glicerol	óleo vegetal emulsionável	Nortox
Nimbus	adjuvante	óleo mineral parafínico	óleo mineral emulsionável	Syngenta

O surfatante (In-tec) tem a função de espalhante adesivo. Conforme informação disponível no rótulo, seu principal componente é o Nonil fenol etoxilado na concentração de $124,4 \text{ g L}^{-1}$. Segundo o fabricante, o surfactante atua especificamente sobre a estrutura e qualidade da gota pulverizada, aumentando a quantidade de princípio ativo sobre o alvo. O adjuvante multifuncional (TA-35) é posicionado por seu fabricante como um adjuvante multifuncional indicado como tensoativo e antievaporante. Segundo a composição do rótulo, o produto é composto de lauril éter sulfato sódico, tensoativos, sequestrantes e emulsionantes.

O nimbus é um óleo mineral parafínico na concentração de 42,80% m/v. Segundo seu fabricante, o óleo mineral (Nimbus) proporciona uma distribuição mais adequada das formulações sobre as superfícies foliares, aumentando a absorção e translocação dos compostos aplicados. O produto é indicado por aumentar a penetração dos compostos através da cutícula foliar, devido à ruptura das camadas de cera presentes nas folhas. O priori Xtra é um fungicida recomendado para controle da ferrugem da soja composto por uma mistura de triazol com estrobilurina (ciproconazol 80 g L^{-1} + azoxistrobina 200 g L^{-1}).

5.2 Análises da tensão superficial das caldas

As avaliações da tensão superficial das caldas foram realizadas nas dependências do NEMPA (Núcleo de Estudos Máquinas e Pneus Agroflorestais) do departamento de Engenharia Rural na Faculdade de Ciências Agrônomicas da UNESP - Botucatu/SP. A Tensão Superficial foi avaliada seguindo a metodologia gravimétrica (peso da gota) descrita por Correa e Velini (2002).

5.3 Análises do espectro de gotas

As avaliações do espectro de gotas foram realizadas no Laboratório de Análises do Tamanho de Partículas (LAPAR), do Departamento de Fitossanidade na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias/UNESP – Jaboticabal/SP, seguindo a metodologia descrita por Camara et al., (2008).

A análise do espectro de gotas foi realizada utilizando-se um analisador de partículas Mastersizer S[®], da Malvern Instruments Ltd. Este se baseia na medição da luz (feixe de raio laser) difratada durante a passagem das gotas pulverizadas pela região de amostragem do aparelho (SCHICK, 1997). Neste equipamento, o diâmetro das gotas do espectro pulverizado é determinado através do desvio de trajetória sofrido pelos raios de um feixe de laser ao atingi-las. O desvio que o laser sofre depende do tamanho da partícula (ETHERIDGE et al., 1999). O equipamento é constituído por um feixe de raio laser de 10 mm de diâmetro, comprimento de onda de 670 nm, lente focal de 300 mm e uma ponte óptica de base longa. A ponta de pulverização XR11001 foi instalada a 40 cm do feixe de laser, e foi movimentada 45° para a direita e para a esquerda com o intuito de que todo o jato atravessasse o feixe. Para manter a pressão constante de 310 Kpa, utilizou-se de ar comprimido controlado com regulador de pressão de precisão, operado manualmente, munido de manômetro analógico calibrado para a função. O acionamento do fluxo de calda e do mecanismo de movimentação do bico é realizado simultaneamente por meio de interruptor elétrico que comanda a válvula solenoide do circuito hidráulico e mecanismo de oscilação do bico (CAMARA, 2008).

Foram preparados dois litros de caldas para os tratamentos e realizadas três leituras do espectro de gotas, representando as repetições. No momento das aplicações a sala de análise permaneceu com as luzes apagadas até o final das avaliações, para que não houvesse interferência na ação do laser. Analisou-se o DV 0,1 (diâmetro de gota tal que 10% do volume do líquido pulverizado constitui-se de gotas de tamanho menor que esse valor), DV 0,5 (diâmetro de gota tal que 50% do volume do líquido pulverizado é constituído de gotas de tamanho menor que esse valor, também conhecido como diâmetro da mediana volumétrica – DMV), DV 0,9 (diâmetro de gota tal que 90% do volume do líquido pulverizado é constituído de gotas de tamanho menor que esse valor). A partir destes dados determinou-se a amplitude relativa do espectro (Equação 1).

$$AR = (DV_{0,9} - DV_{0,1}) / DV_{0,5} \quad (1)$$

Onde:

AR = Amplitude relativa do espectro

DV_{0,9} = Diâmetro de 90% do volume acumulado (1)

DV_{0,1} = Diâmetro de 10% do volume acumulado

DV_{0,5} = Diâmetro de 50% do volume acumulado

5.4. Análise das quantidades de ativo translocado e retido nas folhas

5.4.1 Preparo dos vasos

Os vasos foram preparados e conduzidos em estufa do NEMPA (Figura 1) seguindo a metodologia utilizada por Oliveira (2009), enquanto as aplicações e as análises laboratoriais foram realizadas no Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM).

O solo utilizado pertence à descrição de perfis da Unidade Patrulha, conforme Carvalho et al. (1983), correspondendo a um Latossolo Vermelho Escuro Álico, textura média, atualmente denominado Latossolo Vermelho Distrófico (EMBRAPA, 1999).

Na adubação realizada antes do plantio, foi aplicado os seguintes nutrientes: Fósforo ($P = 20,4\text{g vaso}^{-1}$), Nitrogênio ($N = 0,9\text{ g vaso}^{-1}$) e Potássio ($K = 0,7\text{g vaso}^{-1}$). O calcário e esses nutrientes foram incorporados com o auxílio de uma betoneira. Aos 14 d.a.e. foi feita uma adubação de cobertura com micronutrientes: ácido bórico (B): $0,019\text{ g vaso}^{-1}$; sulfato de cobre (Cu): $0,092\text{ g vaso}^{-1}$; sulfato de manganês (Mn): $0,123\text{ g vaso}^{-1}$; sulfato de zinco (Zn): $0,2\text{ g vaso}^{-1}$ e uréia: $0,9\text{ g vaso}^{-1}$. Aos 21 d.a.e.: cloreto de cálcio (KCl): $0,7\text{ g vaso}^{-1}$ e uréia: $0,09\text{ g vaso}^{-1}$ e aos 35 d.a.e: cloreto de cálcio (KCl): $0,7\text{ g vaso}^{-1}$ e uréia: $0,9\text{ g vaso}^{-1}$, que foi repetida aos 21 e 40 dias após emergência.

As sementes de soja (TMG 132RR) foram distribuídas e as plantas cultivadas em vasos plásticos com volume interno de 8 litros. Foram dispostas oito sementes por vaso com desbaste de quatro plantas 15 d.a.e. Os vasos foram mantidos em estufa, recebendo irrigação uniforme três vezes ao dia até o momento das aplicações, que ocorreram com a soja no estádio R1.



Figura 1. Sistema de condução dos vasos. Botucatu/SP – 2013.

5.4.2 Aplicação das caldas

Para a aplicação dos tratamentos foi utilizado um simulador de pulverização instalado no laboratório do Núcleo de Pesquisas avançadas em Matologia

(NUPAM), do Departamento de Produção Vegetal – Agricultura na Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Botucatu/SP.

No equipamento é possível controlar a velocidade e a pressão de trabalho, o simulador é composto de uma estrutura metálica com 3 m de altura por 2 m de largura, que permite acoplamento de um “carrinho” suspenso a 2,5 m de altura. Duas barras de pulverização estão acopladas a esse carrinho, uma responsável pelo sistema de simulação de chuva e a outra pelo sistema de pulverização de defensivos agrícolas, as quais se deslocam por uma área útil de 6 m² no sentido do comprimento do equipamento. O tracionamento de ambas as barras é realizado por meio de correntes e engrenagens, com auxílio de um motor elétrico, cujo ajuste é dado por um modulador de frequência, permitindo a obtenção de velocidade constante previamente determinada. A calda foi acondicionada em garrafas plásticas com a capacidade de 2 litros.

A movimentação da barra iniciou-se a 1,5 m de distância dos primeiros vasos a fim de estabilizar a uniformidade de pulverização, mantida fixa para todas as aplicações em 3,5 km h⁻¹. As pontas XR 11001 foram mantidas com espaçamento de 50 cm e altura do topo das plantas de 50 cm. A vazão utilizada foi de 0,37 L min⁻¹, a uma taxa de aplicação de 125.5 L ha⁻¹, com pressão de 310 Kpa (45 psi).

As parcelas experimentais corresponderam a plantas de soja em vasos de 8L e as repetições foram representadas pelo número de folhas que receberam a calda (Figura 3). Durante a aplicação a temperatura do ar variou entre 25°C a 29°C e a umidade relativa 65% a 61%.

Sacos plásticos transparentes foram utilizados para cobrir os vasos e as plantas, deixando exposto somente à metade da folha selecionada para receber a mistura de calda (Figura 2). Todas as folhas selecionadas para receber as gotas pulverizadas foram mantidas na horizontal durante a aplicação com o auxílio de suportes de madeira (Figura 2), para evitar possível escorrimento da calda. Foi utilizado plástico filme nos suportes de madeira (Figura 2) em cada tratamento aplicado de modo a evitar contaminações entre os tratamentos. Imãs flexíveis foram utilizados para fechar os sacos que protegiam a metade da folha não pulverizada. Ao centro de cada folha selecionada, foi realizada uma demarcação com o intuito de identificar o local delimitado que recebeu as gotas pulverizadas da área protegida, de modo em se obter uma amostra com menos contaminação possível.



Figura 2. Suportes utilizados para posicionamento horizontal da folha. Botucatu/SP - 2013

A aplicação foi realizada nas folhas superiores das plantas em R1. Foram selecionadas quatro folhas aleatoriamente, representando quatro repetições por vaso. As mesmas foram cobertas superficialmente até ao meio com um saco plástico transparente (Figura 3). Cada repetição se desdobrou em três diferentes amostras, com o objetivo de analisar: a) metade superior da folha (que não foi pulverizada), b) metade inferior (que recebeu as gotas de pulverização) e c) água de lavagem da metade inferior.



Figura 3. Suportes utilizados para posicionamento horizontal da folha. Botucatu/SP – 2013.

Três horários de corte das folhas foram estabelecidos: 0h, 2h e 48h após a aplicação. Após os vasos serem pulverizados, retiraram-se todos os plásticos que cobriam as plantas, juntamente com as amostras a serem analisadas a 0h. Os demais vasos foram armazenados em estufa com o intuito das plantas não sofrerem nenhum stress fisiológico. As demais amostras foram coletadas nos tempos pré-estabelecidos de 2h e 48h após a aplicação. Utilizou-se para a coleta das amostras, tesouras e pinças que foram desinfetadas com álcool a cada repetição. As folhas foram cortadas ao meio e a parte inferior que recebeu as gotas da pulverização foi lavada com 100 mL de água destilada durante 1 minuto e armazenadas, ambas as amostras (metade superior da folha, metade inferior e água de lavagem) foram enviadas para análises. As folhas foram armazenadas em freezer a -80°C até a data do seu processamento (Figura 4).



Figura 4. Metodologia utilizada para cobrir a metade da folha (a) e amostra da metade da folha. Botucatu/SP – 2013.

5.4.3 Preparo das amostras de folhas

Depois de descongeladas, as folhas foram maceradas com auxílio de nitrogênio líquido. Após esta etapa, pesou-se 100 mg da amostra fresca em balança Shimadzu (AY220) com 0,0001g de precisão, posteriormente a pesagem, as amostras foram acondicionadas em tubos “falcon” de 15 mL de capacidade.

A metodologia de extração utilizada foi em 10 ml de metanol/água (80:20). Essas amostras foram levadas a um sistema de ultrassom da marca Cristófoli Biossegurança, durante 30 min. O sobrenadante foi coletado e filtrado em filtro Millex HV

(Millipore) 0,45 μ m, com membrana durapore 13 mm, e acondicionados em vial âmbar de 2 ml para posterior quantificação por LC-MS.

5.4.4 Quantificação da azoxistrobina

A avaliação da concentração da azoxistrobina nas soluções resultantes da extração e lavagem das folhas pela chuva foi realizada através da quantificação dos resíduos do fungicida nas folhas e na água de lavagem pelo método de cromatografia líquida da marca Shimadzu, equipado com software Class VP 6.0, bomba quaternária LC 20 AD, degazeificador DGU 20AS, injetor automático SIL 10 AF, forno CTO 10ASVP e detector de massas LCMS-2010 EV (Figura 5).

Para as análises cromatográficas foi empregada uma coluna de C18, marca Synergi 2.5 μ Hydro-RP 100Å, dimensões 50 x 4,6 mm e o volume de injeção foi de 30 μ l. As análises foram efetuadas em modo gradiente, tendo como fases móveis os solventes metanol e água com a 5mM de acetato de amônio. A proporção entre os solventes tem início com 50:50 (metanol:água), e aos 3 minutos chega a 95:5 e mantém por 5 minutos nessa proporção, retornando a condição inicial aos 10 minutos. O tempo total de leitura foi de 15 minutos e o tempo de retenção da azoxistrobina foi de 6,82 minutos. Foram estabelecidos 6 pontos para a curva de calibração sendo empregada a quantificação em diferentes concentrações dos padrões de azoxistrobina.

Para o cálculo do percentual do produto extraído nas lavagens, a quantidade de azoxistrobina nestas soluções foi comparada à quantidade total depositada nas plantas, a qual foi representada pela quantidade do ativo encontrado na metade da folha que não recebeu o tratamento.



Figura 5. Cromatógrafo Líquido de Alta eficiência e espectrômetro de massas (LC/MS) utilizado na determinação da azoxistrobina. Botucatu/SP - 2013. (Foto Carbonari, 2009).

De posse das concentrações de azoxistrobina nas amostras, o cálculo dos percentuais de azoxistrobina que foram retidos nas folhas ou que sofreram translocação da base para o ápice em cada folha foi efetuado de acordo com as Equações 2 e 3.

$$QR = \frac{QI + QS}{QI + QS + QL} \times 100 \quad (2)$$

$$QT = \frac{QS}{QI + QS + QL} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

QR = Quantidade de ativo retido na folha (ng)

QT = Quantidade de ativo translocado (ng)

QI = Quantidade de ativo na análise foliar da metade inferior da folha (ng);

QS = Quantidade de ativo na análise foliar da metade superior da folha (ng);

QL = Quantidade de ativo na análise da solução de lavagem da metade inferior da folha (ng).

5.5 Análises estatísticas

A comparação de médias foi realizada da análise do Intervalo de Confiança ao nível de 95% de probabilidade (IC95%).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Tensão superficial

A Figura 6 apresenta os dados de tensão superficial das caldas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

Os dados de tensão superficial (TS) mostraram que os tratamentos com óleo vegetal, adjuvante multifuncional (TA-35) e surfactante (In-Tec) resultaram em TS maiores (acima de 40 mN/m), enquanto os demais apresentaram valores abaixo de 35 mN/m. Tais resultados devem ser avaliados de acordo com a concentração de surfatantes em cada produto, pois estes surfatantes deverão ser os primordiais responsáveis pelo rebaixamento dos valores de TS das caldas. Neste caso, todos os tratamentos com adição de Nimbus apresentaram TS menores, indicando que a carga de surfatantes deste produto é significativamente maior do que nos demais avaliados. Em trabalho realizado por Decaro Júnior, et. al., (2013), os autores também observaram que o uso de óleo mineral em mistura na calda de pulverização foi capaz de diminuir a tensão superficial do líquido e, quanto maior a sua concentração em mistura, menor foi a tensão superficial até o limite, relativo à Concentração Micelar Crítica desse adjuvante. Ainda no mesmo sentido, Santos et al. (2013) avaliou a tensão superficial de caldas de fungicidas com adição de adjuvantes; o tratamento sem adição de adjuvantes apresentou o maior valor de tensão superficial (69,47 mN/m), seguido pelo tratamento com Argenfrut (42,73 mN/m), Veget'oil (34,42 mN/m) e LI 700 (31,87 mN/m), tratamento no qual se observou o menor valor de tensão superficial.

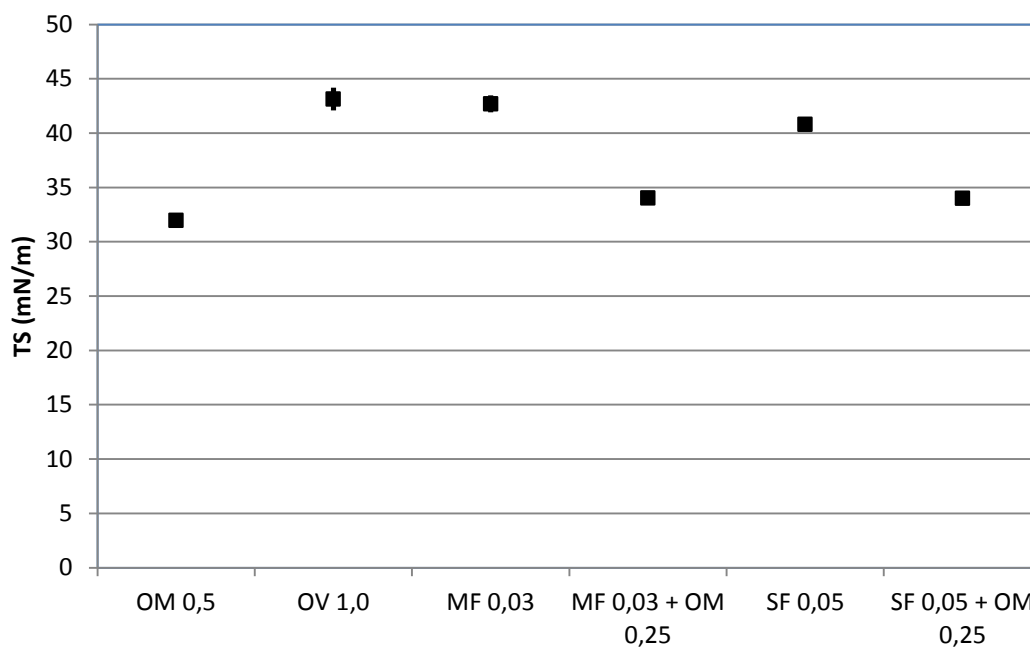


Figura 6. Valores de tensão superficial (mN/m) de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

6.2. Caracterização do espectro de gotas por difração de laser

6.2.1 Diâmetro mediano volumétrico

A Figura 7 apresenta os dados de diâmetro mediano volumétrico das caldas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

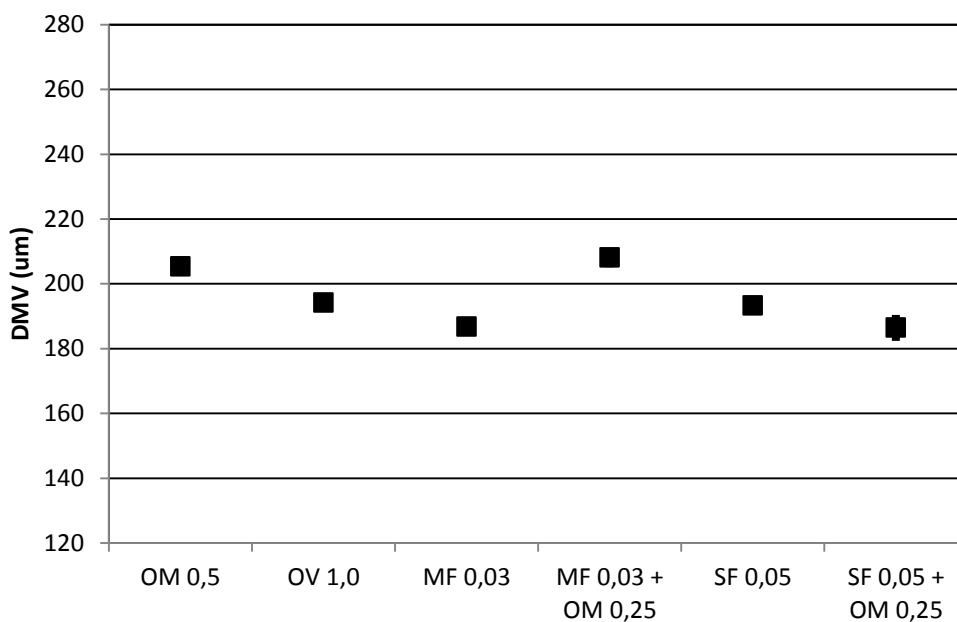


Figura 7. Valores de diâmetro mediano volumétrico (μm) de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

Os valores de DMV devem ser observados e discutidos em função das necessidades de cada aplicação. No caso de tratamentos que visem à redução do risco de deriva, maiores valores de DMV são desejáveis. Por outro lado, reduções nos valores de DMV são indicativos de melhor potencial de cobertura das aplicações, com maior exposição ao risco de deriva. Matthews (2000) e Cunha et al., (2003) afirmaram que gotas com diâmetros menores que $100 \mu\text{m}$ apresentam um elevado potencial de deriva, ficando mais propensas a ações dos fenômenos climáticos (SUMNER, 1997; MURPHY et al., 2000, e WOLF, 2000).

Todos os tratamentos realizados neste trabalho apresentaram DMV em torno de 200 micrometros, indicando que em nenhum dos tratamentos houve alteração de classe de tamanho de gotas e que todos permaneceram com gotas médias para a ponta de pulverização. Por outro lado, na maioria das comparações individualizadas as diferenças foram significativas pela análise do IC95%.

Tomando-se o óleo mineral (Nimbus) isolado em comparação com as misturas de meia dose desse óleo com o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec), observa-se que a adição de adjuvante multifuncional (TA-35) não alterou o

DMV, enquanto o surfatante (In-Tec) ocasionou menor valor de tamanho médio de gotas. Assim, o comportamento do adjuvante multifuncional (TA-35) na mistura com o óleo mineral (Nimbus) foi neutro no que se refere a alterações no risco de deriva e aumento no potencial de cobertura, enquanto o surfatante (In-Tec) mostrou que sua mistura com o óleo mineral (Nimbus) poderia melhorar o potencial de cobertura da calda, no entanto com o maior risco de deriva proporcionado.

Na comparação dos adjuvantes isolados, adjuvante multifuncional (TA-35) e o surfatante (In-Tec) induziram a redução do DMV na comparação com o óleo mineral (Nimbus), mostrando que estes adjuvantes apresentariam, quando aplicados de maneira isolada, maior potencial de cobertura do que o óleo mineral (Nimbus). Na comparação com o óleo vegetal, o adjuvante multifuncional (TA-35) reduziu o DMV, enquanto o surfatante (In-Tec) não apresentou diferença significativa. Desta maneira, o adjuvante multifuncional (TA-35) proporcionaria melhor potencial de cobertura, resguardando-se o maior risco de deriva das caldas resultantes. Cunha et al. (2003), testaram estratégias para redução da deriva de produtos fitossanitários em pulverizações hidráulicas, concluíram que a adição de um óleo vegetal a mistura de calda, altera o espectro de gotas pulverizadas, aumentando o diâmetro das gotas e diminuindo a percentagem de gotas propensas à ação dos ventos, constituindo-se, portanto, em fator auxiliar para redução da deriva. Neste sentido, Cu et al. (1992), avaliaram o efeito do óleo de soja como adjuvante no espectro de gotas analisadas em alvos artificiais, concluíram que ocorre o aumento do diâmetro de gotas com o acréscimo de óleo à calda de pulverização. Ainda, Lenz et al. (2011), avaliando o espectro de gotas na taxa de absorção e efeito residual de fungicidas em soja, observaram que gotas de menor diâmetro mediano volumétrico apresentaram maior velocidade de absorção de fungicidas devido ao maior número de gotas por centímetro quadrado e, conseqüentemente, maior área específica de contato produto/planta.

6.2.2 Percentual de gotas menores do que 100 μm

A Figura 8 apresenta o percentual de gotas menores que 100 (μm) das caldas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

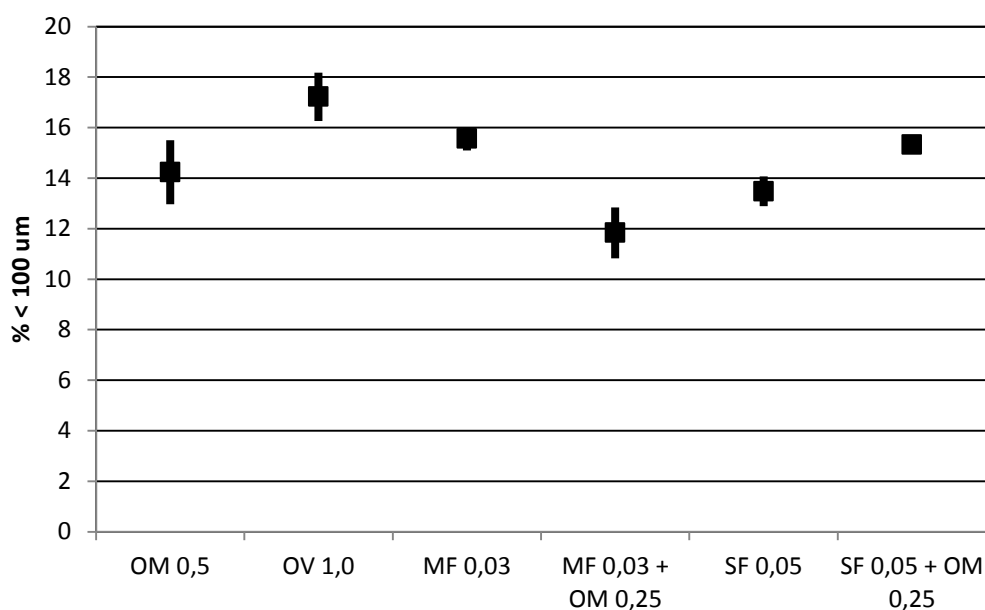


Figura 8. Valores do percentual de gotas menores que 100 (μm) de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

O percentual de gotas menores do que 100 micrometros pode ser entendido como um indicativo direto de risco de deriva, ou seja, maiores valores desse percentual indicam maior risco de deriva, evaporação e maior risco de contaminação ambiental (CROSS et al., 2001., TSAI et al., 2005; FIGUEIREDO et al., 2007; NUYTENS et al., 2009). Quando o objetivo da aplicação é obter uma boa cobertura do alvo, a redução do tamanho das gotas é desejada. O melhor resultado neste quesito foi obtido para a mistura de óleo mineral (Nimbus) com o adjuvante multifuncional (TA-35), com diferença significativa para todos os tratamentos. Os demais tratamentos obtiveram resultado similar ao óleo mineral (Nimbus) isolado, sem diferença significativa, com exceção do óleo vegetal, que obteve o maior percentual de gotas abaixo de 100 micrometros com diferença para todos os tratamentos. Portanto, no que se refere ao risco de deriva indicado pelo percentual de gotas abaixo de 100 micrometros, todos os tratamentos incluindo o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec), foram iguais ou melhores do que os padrões estabelecidos, óleo mineral (Nimbus) e óleo vegetal.

6.2.3 Amplitude relativa do espectro

A figura 9 apresenta a amplitude relativa do espectro de gotas das caldas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

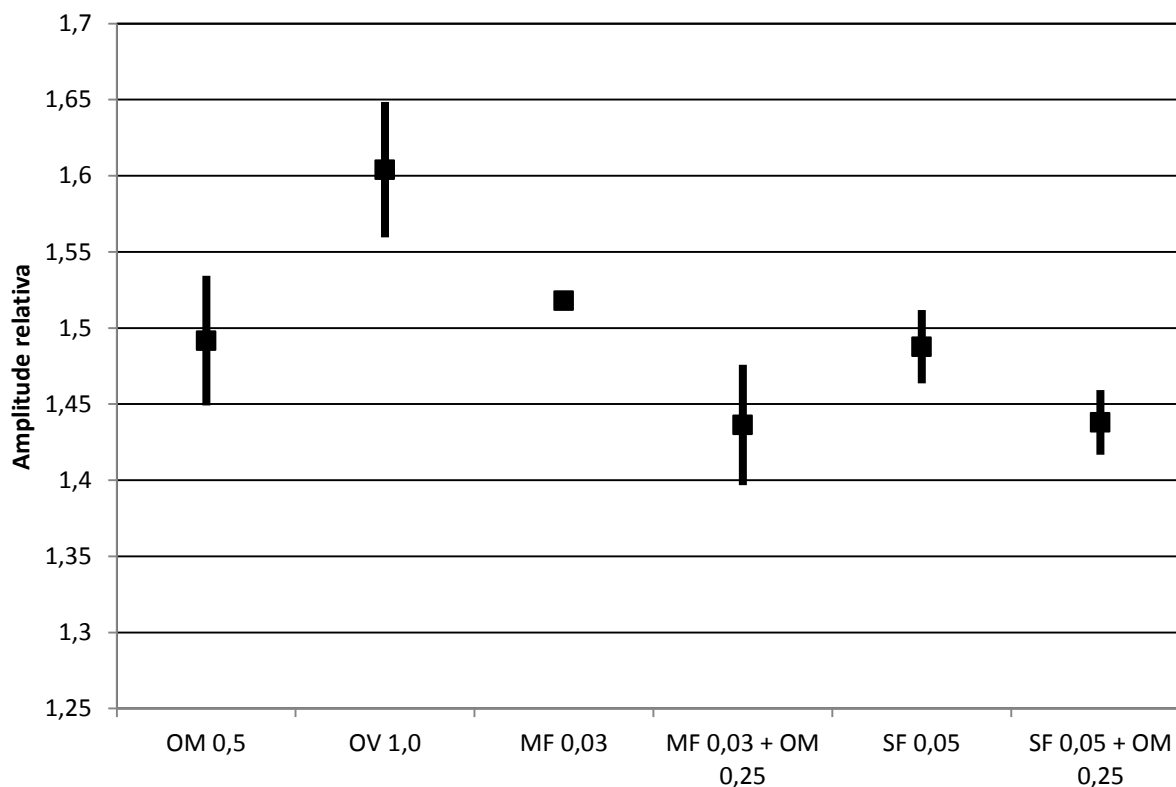


Figura 9. Valores da amplitude relativa do espectro de gotas de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

A análise da qualidade do espectro de gotas através de sua amplitude relativa mostrou que as melhores médias foram obtidas nas misturas do óleo mineral (Nimbus) com o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec). Assim, o uso conjunto destes adjuvantes com o óleo mineral (Nimbus) apresentou tendência de melhora na qualidade do espectro de gotas na comparação direta com o óleo mineral (Nimbus) isolado.

De maneira geral, todos os tratamentos apresentaram resultados compatíveis com o óleo mineral (Nimbus) e melhores do que o óleo vegetal no que se

refere à qualidade do espectro de gotas. Destaca-se, portanto, que o uso do adjuvante multifuncional (TA-35) e o surfatante (In-Tec) proporcionaram melhora substancial na qualidade do espectro de gotas na comparação com o óleo vegetal. Christofolletti (1999) e Matthews (2000) afirmam que este parâmetro expressa a variação do tamanho de gotas fazendo uma relação com o DMV e quanto maior for o seu valor maior será a variação do tamanho das gotas e quanto menor for o valor mais homogêneo será o espectro de gotas.

6.3. Caracterização funcional e desempenho dos adjuvantes com relação à retenção e translocação da azoxistrobina nas folhas da soja.

6.3.1 Retenção da azoxistrobina

A figura 10 apresenta a retenção da azoxistrobina (%) nas folhas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

A análise da retenção do fungicida nas folhas duas horas depois da aplicação mostrou que o óleo mineral (Nimbus) obteve melhor resultado na comparação direta com todos os tratamentos, à exceção do surfatante (In-Tec), apesar da ressalva quanto à grande variabilidade dos dados originados por este tratamento. Neste sentido, Alguns estudos foram realizados na década de 1970 a 1980 envolvendo alguns surfatantes disponíveis comercialmente que foram aplicados em um número de espécies de plantas. Estes estudos mostraram que nem todos os surfatantes podem aumentar a absorção de qualquer produto (CHOW 1986; FOY. 1993). A característica da superfície foliar como cerosidade e pilosidade pode influenciar na retenção do produto aplicado, bem como idade das plantas e condições ambientais (VIDAL; LAMEGO, 2011).

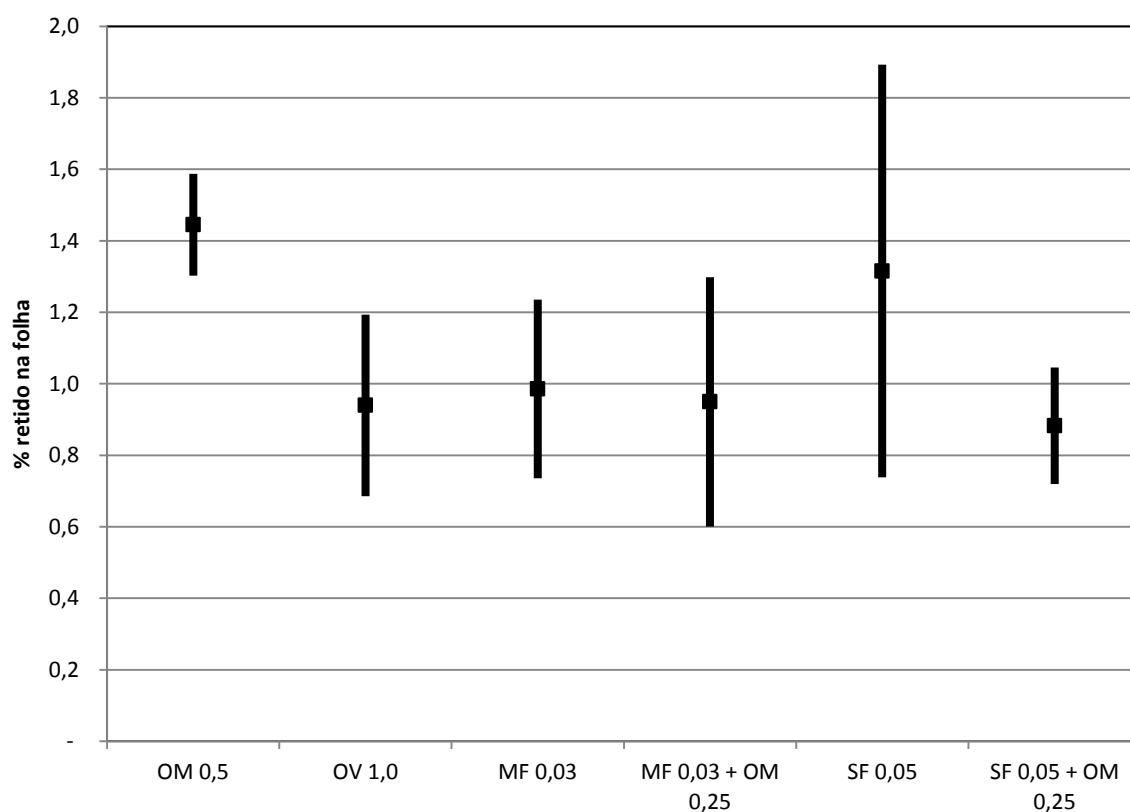


Figura 10. Valores de retenção do fungicida (%) nas folhas 2 horas depois da aplicação de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

Por outro lado, na comparação direta com o óleo vegetal (óleo vegetal Nortox), a retenção de fungicida nas folhas duas horas depois da aplicação em todos os tratamentos com o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec) foi igual ao padrão estabelecido, mostrando que estes adjuvantes podem substituir o óleo vegetal no que se refere ao desempenho como agentes de retenção da calda nas folhas.

A figura 11 apresenta a retenção da azoxistrobina (%) nas folhas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

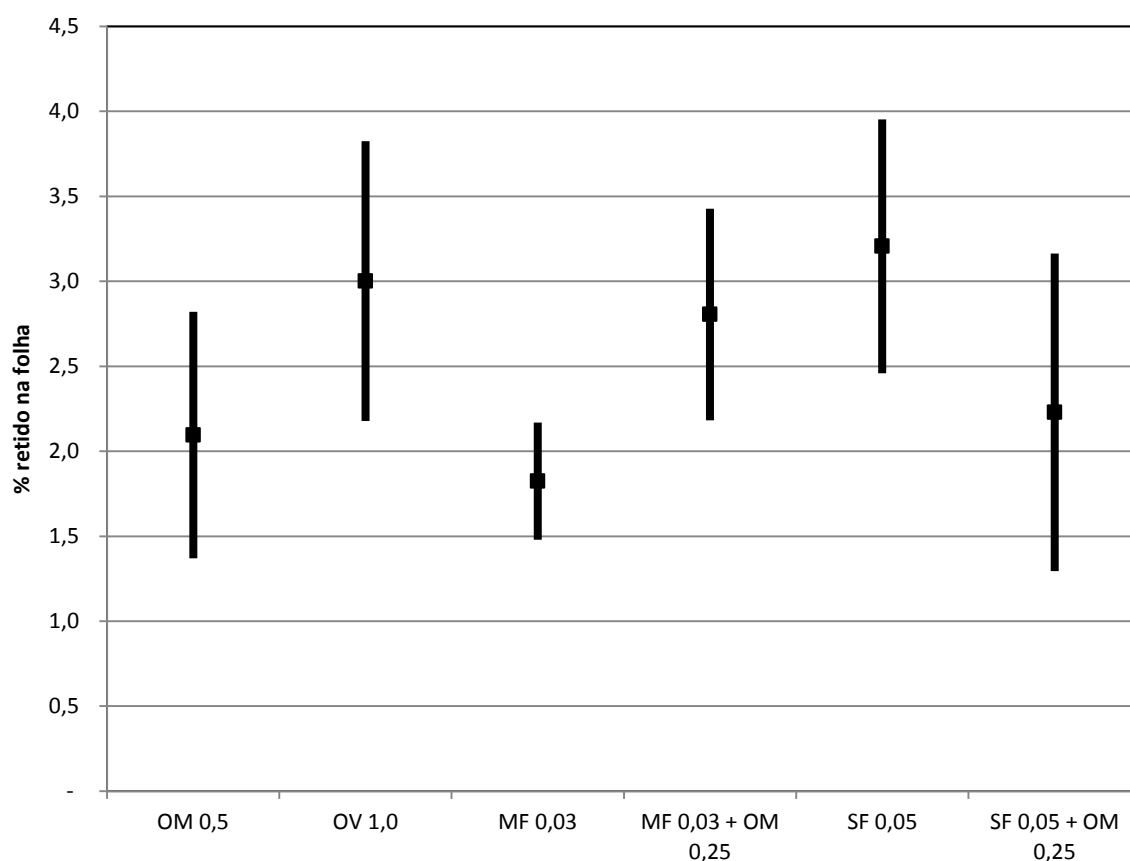


Figura 11. Valores de retenção da azoxistrobina (%) nas folhas 48 horas depois da aplicação de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

A análise da retenção do fungicida nas folhas 48 horas depois da aplicação mostrou que todos os adjuvantes ofereceram desempenho similar os do óleo mineral (Nimbus). Na comparação direta com o óleo vegetal, a retenção de fungicida nas folhas 48 horas depois da aplicação foi inferior nos tratamentos com adjuvante multifuncional (TA-35) isolado. Desta maneira, assim como observado na análise da retenção de fungicida 2 horas depois da aplicação, a análise da retenção 48 horas depois da aplicação mostrou que todos os tratamentos envolvendo a aplicação de adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec) poderiam ser substitutos compatíveis do óleo mineral (Nimbus). Na comparação com o óleo vegetal, apenas os tratamentos adjuvante multifuncional (TA-35) + óleo mineral (Nimbus), surfatante (In-Tec) e surfatante (In-Tec) + óleo mineral (Nimbus) poderiam ser recomendados para a sua substituição. A absorção rápida de agroquímicos é importante na redução das perdas através da chuva lavagem,

volatilização e fotodegradação. Segundo Decaro, et al., (2013), o valor de retenção de calda nas folhas depende da formulação dos produtos fitossanitários a serem utilizados..... Fleck (1993), o uso de surfactantes na mistura de caldas, pode aumentar a retenção da aspersão onde as superfícies vegetais sejam de pronta molhabilidade.

6.3.2 Translocação da azoxistrobina

A Figura 12 apresenta os valores de translocação da azoxistrobina (%) nas folhas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

A análise da translocação de fungicida nas folhas 2 horas depois da aplicação mostrou que todos os tratamentos, com exceção do adjuvante multifuncional (TA-35) isolado, proporcionaram índices de translocação similares aos dos padrões estabelecidos (Nimbus e óleo vegetal), indicando que estes tratamentos possuem o mesmo potencial de comportamento com relação à translocação que os adjuvantes de base oleosa. O adjuvante multifuncional (TA-35) em mistura com o óleo mineral (Nimbus) apresentou resultados similar ao dos óleos, representando um tratamento com desempenho similar estatisticamente ao uso tanto do óleo mineral (Nimbus) quanto do óleo vegetal no que se refere ao potencial de translocação do fungicida nas folhas. Neste sentido, segundo Fishel (2005), eles são prontamente absorvidos pelas folhas e se deslocam no interior da folha. Embora os triazóis não tenham o grau de movimento sistêmico de muitos herbicidas, são xilema-móvel. Em trabalhos realizados por Brown (1970), translocação translaminar de benomil foi aumentada com o uso de surfatantes nonionicos. O tratamento surfatante (In-Tec) + óleo mineral (Nimbus) não foi avaliado devido problemas de processamentos em laboratório (amostra perdida).

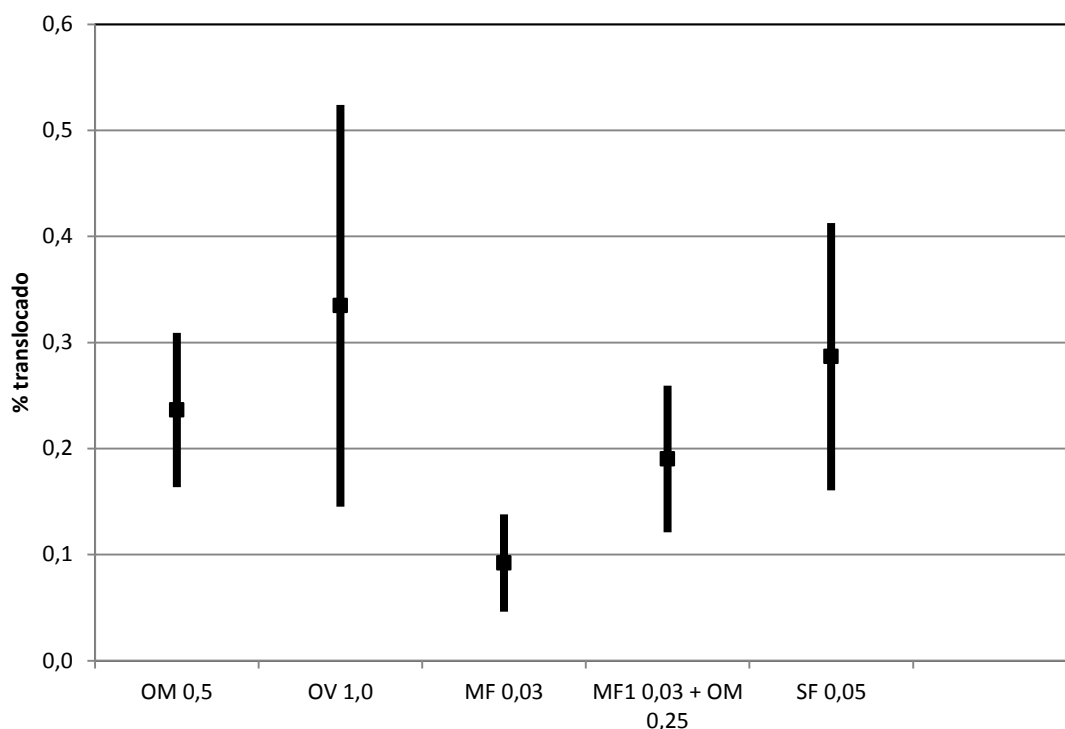


Figura 12. Valores de translocação da azoxistrobina (%) nas folhas 2 horas após a aplicação de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

A Figura 13 apresenta os valores de translocação da azoxistrobina (%) nas folhas de acordo com os tratamentos considerados neste trabalho.

A análise da translocação de fungicida nas folhas 48 horas depois da aplicação mostrou que todos os tratamentos, com exceção do adjuvante multifuncional (TA-35) isolado, proporcionaram índices de translocação similares ao do óleo mineral (Nimbus), indicando que estes tratamentos possuem o mesmo comportamento à translocação que do adjuvante padrão óleo mineral (Nimbus). O adjuvante multifuncional (TA-35) em mistura com óleo mineral (Nimbus) apresentou resultados similar ao do óleo mineral (Nimbus) isolado. Na comparação com o óleo vegetal, o índice de translocação 48 horas após a aplicação mostrou que todos os tratamentos baseados no adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec) proporcionaram resultados similares ao óleo vegetal, representando alternativas ao uso do óleo no que se refere ao incentivo à translocação do fungicida. Da mesma maneira, o tratamento surfactante (In-Tec) + óleo

mineral (Nimbus) teve seus dados inutilizados devido a problemas de processamentos em laboratório.

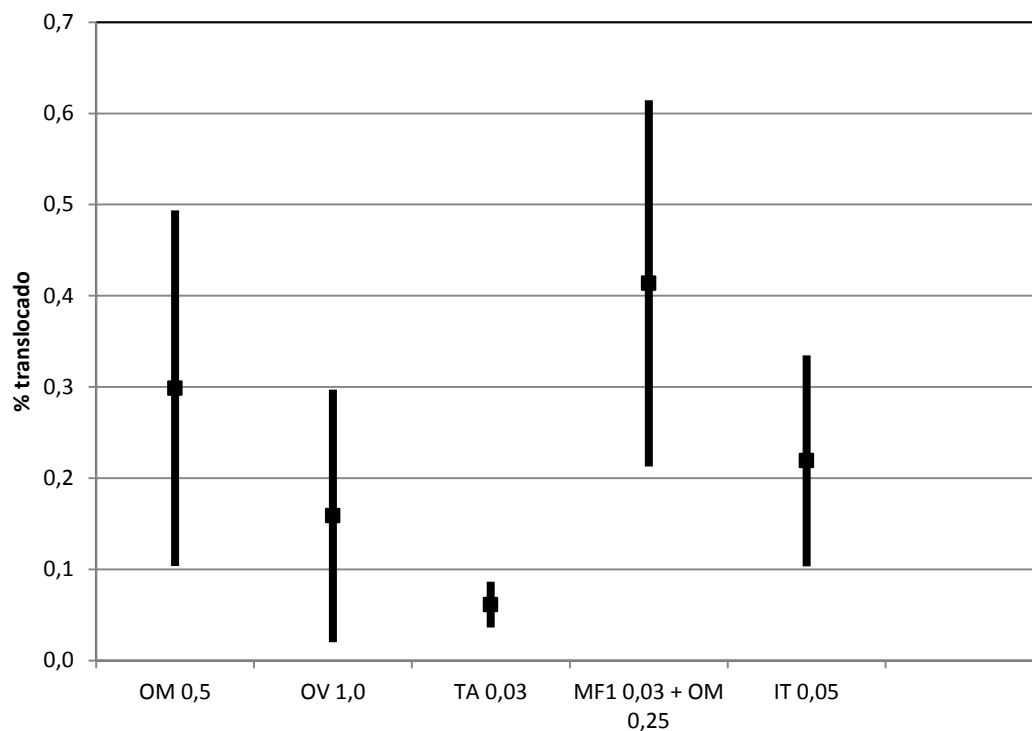


Figura 13. Valores de translocação do fungicida (%) nas folhas 48 horas após a aplicação de acordo com os tratamentos considerados. As linhas verticais representam a análise pelo intervalo de confiança (IC) ao nível de 95% de probabilidade (IC95).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec), utilizados de maneira isolada ou em mistura com o óleo mineral (Nimbus) apresentaram resultados positivos em muitos dos aspectos analisados, sendo que em diversos casos o desempenho obtido foi igual ou superior ao apresentado pelos padrões de comparação comerciais (óleo mineral Nimbus e óleo vegetal Nortox). É de suma importância, entretanto, observar que os resultados obtidos neste trabalho refletem as características de caldas que contém Priori Xtra na dose recomendada pelo fabricante, visto que a caracterização da pulverização deve levar em conta a composição da calda. Portanto, os resultados obtidos representam o comportamento dos adjuvantes descritos, nas doses constantes nos tratamentos, quando aplicados em mistura de tanque com o Priori Xtra.

8 CONCLUSÕES

De acordo com as condições em que foram realizados os ensaios constantes deste trabalho, foram possíveis as conclusões a seguir.

- Os dados de tensão superficial (TS) mostraram que os tratamentos com óleo vegetal, adjuvante multifuncional (TA-35) e surfactante (In-Tec) resultaram em TS maiores (acima de 40 mN/m), enquanto os demais apresentaram valores abaixo de 35 mN/m.

- Todos os tratamentos realizados neste trabalho apresentaram DMV em torno de 200 micrometros, indicando que em nenhum dos tratamentos houve alteração de classe de tamanho de gotas, todos permaneceram como gotas médias para a ponta avaliada.

- No que se refere ao risco de deriva indicado pelo percentual de gotas abaixo de 100 micrometros e a amplitude relativa do espectro (AR), todos os tratamentos incluindo o adjuvante multifuncional (TA-35) e surfatante (In-Tec), obtiveram índices iguais ou menores em comparação com os padrões estabelecidos (óleo mineral Nimbus e óleo vegetal).

- A análise da retenção do fungicida nas folhas duas horas depois da aplicação mostrou que o óleo mineral (Nimbus) obteve melhor resultado na comparação direta com todos os tratamentos, à exceção do surfatante (In-Tec).

- A análise da retenção do fungicida nas folhas 48 horas depois da aplicação mostrou que todos os tratamentos ofereceram desempenho similar os do óleo mineral (Nimbus).

- A análise da translocação de fungicida mostrou que todos os tratamentos, com exceção do adjuvante multifuncional (TA-35) isolado, proporcionaram índices de translocação similares aos dos padrões estabelecidos (Nimbus e óleo vegetal Nortox).

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALISSON, D. Adjuvantes and additives in Crop Protection. Richmond, UK: PJB Publication Ltd. **AGROW Reports**, 2003. 141 p.

ALISTER, C. H.; KOGAN, M. A. El uso de lossurfactants como médio para aumentar la eficácia de los herbicidas. **Agronomia y Forestal UC**. Santiago, n. 20, p. 9-13, jul., 2003.

ALVES, S.A.M.; FURTADO, G.Q.; BERGAMIM FILHO, A. Influência das condições climáticas sobre a ferrugem da soja. In: Zambolim, L. (Org.). Ferrugem asiática da soja. Visconde do Rio Branco: Suprema Gráfica e Editora, 2006. p. 37-59.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Designation:** E1519 – 10: standard terminology relating to agricultural tank mix adjuvants. West Conshohocken, 1995.

ANTUNIASSI, U.R., CAMARGO, T.V., BONELLI, A.P.O., ROMAGNOLE, H.W.C. Avaliação da cobertura de folhas de soja em aplicações terrestres com diferentes tipos de pontas. In: III Simpósio Internacional de Tecnologia de Aplicação de Agrotóxicos, **Anais**, 4p, 2004a

ANTUNIASSI, U. R. et al. Desempenho de sistema de aplicação terrestre para controle da ferrugem de soja. In: REUNIÃO DE PESQUISA DE SOJA DA REGIÃO CENTRAL DO BRASIL, 27., 2005, Cornélio Procópio. **Resumos...** Londrina: EMBRAPA SOJA, 2005. p.217-218.

ANTUNIASSI, U. R. Inovações tecnológicas para aplicação de defensivos agrícolas. In: BORGES, L.D. **Tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas**. Passo Fundo: Plantio Direto Eventos, p.21-35. 2006.

ANTUNIASSI, U. R.; BAILO, F. H. R. Tecnologia de aplicação de defensivos. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa trigo, 2008. p. 174-175.

ANTUNIASSI, U. R. Conceitos básicos da tecnologia de aplicação de defensivos para a cultura da soja. **Boletim de Pesquisa de Soja 2009**. Rondonópolis: Fundação Mato Grosso, v. 13, 2009. p. 299-317.

ANTUNIASSI, U. R., BOLLER, W.; Tecnologia de aplicação de fungicidas. In: Tecnologia de Aplicação para culturas anuais. Passo Fundo: Aldeia Norte; Botucatu: FEPAF, 2011. 279 p.

AZEVEDO, L.A.S. **Proteção integrada de plantas com fungicidas**. São Paulo, 2001. 230p.

AZEVEDO, L. A. S. **Fungicidas protetores**: fundamentos para o uso racional. São Paulo, 319 p., 2003.

AZEVEDO, L. A. S. **Proteção integrada de plantas com fungicidas**. Emopi. Campinas, 284 p, 2007.

AZEVEDO, L.A.S. Adjuvantes agrícolas para a proteção de plantas. 1ª ed. Rio de Janeiro: IMOS, 2011. 264p.

BEDIN, C.; MENDES, L. B.; TRECENDE, V. C.; LOPES, R. L. B.; BOSQUÊ, G. G. Controle da ferrugem asiática na cultura da soja. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Garça, v. 7, n. 13, p. 1-6, 2008.

BIANCO, C. A. Tensão superficial e estado físico. In: ENCONTRO NACIONAL DE FORMULAÇÕES DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS, 1., 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Instituto Biológico de São Paulo, 1985. p. 161-172.

BONDADA, B.R.; SAMS, C.E.; DEYTON, D.E. Oil emulsions enhance transcuticular movement of captan into apple leaves. In: 96th International Conference of the American Horticulture Science. **Horticulture Science**, 34: 485 (Abstr.) (1999).

BOSCHIERO, M. Uso de adjuvants em aplicações de defensivos. Reunião de Pesquisa, BCS, 2005 (Palestra).

BRASIL. Decreto n. 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074compilado.htm>. Acesso em: 31 jan. 2013.

BROMFIELD, K. R. Monograph 11. **APS Press, St. Paul MN**. 1984. 65 p.

BROMILOW, R. H.; CHAMBERLAIN, K.; BRIGGS, G.G. Techniques for studying the uptake and translocation of pesticides in plants. **Aspects of Applied Biology**, London, v.11, n. 1, p. 29-44, 1986.

BROMILOW, R. H.; CHAMBERLAIN, K.; Principles governing uptake and transport of chemicals. In *Plant Contamination : Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes*, ed. S. Trapp & J. C. McFarlane. **CRC Press**, Boca Raton, FL, 1995, pp. 37-68.

BROWN, I. F., Jr., HALL, H. R. 1970. The role of surfactants in foliar sprays of systemic fungicides. *FunRic. Nematic. Tests Results* 1970 26: 1-3

BUKOVAC, M. J.; PETRACEK, R.; FADER, R.G.; MORSE, R. D. Sorption of organic compounds by plants cuticle. **Weed Science**, Champaign, v.38 , n.3, p. 289-298, 1990.

BUTZEN, S. et al. Asian Soybean Rust: fungicides. **Crop Insights**, v. 15, n.2, p.5, 2005a.

CAMARA, F. T. et al. Distribuição volumétrica e espectro de gotas de bicos hidráulicos de jato plano de faixa expandida XR11003. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 4, 2008.

CARVALHO, W. A.; ESPINDOLA, C. R.; PACCOLA, A. A. Levantamento de solos da Fazenda Lageado Estação Experimental “Presidente Médice”. **Boletim Científico da Faculdade de Ciências Agrônômicas**. UNESP, Botucatu, n. 1, 95 p, 1983.

CALVACANTE, L. C., SILVA, R. P. SILVA, P. R.(UFT, CARVALHO, R. J. PEREIRA, E. I. L., ERASMO, E. A. L. **XXVIII CBCPD**, 3 a 6 de setembro de 2012, Campo Grande, MS / Área 13 - Tecnologia e segurança na aplicação de herbicidas.

CHALFOUN, S. M.; CARVALHO, V. L. Controle químico da ferrugem (Hemileia vastatrix berk & br.) do cafeeiro através de diferentes esquemas de aplicação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, n.3, p.363-367, 1999.

CHRISTOFOLETTI, J. C. Considerações sobre a deriva nas pulverizações agrícolas e seu controle. São Paulo: Teejet South América, 1999. 15 p.

CONAB, 2012. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos 2011/12 – Sexto Levantamento – Março/2012. Disponível em:
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_03_13_11_04_08_boletim_marco_2012.pdf

CORREA, T. M.; VELINI, E. D.. Desenvolvimento de equipamento para medição da tensão superficial estática de soluções. . In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2002, Gramado. Resumos do XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DA CIENCIA DAS PLANTAS DANINHAS, v. 1. p. 686-686, 2002.

CROSS, J. V.; WALKLATE, P. J.; MURRAY, R. A.; RICHARDSON, G. M. Spray deposits and losses in different sized in apple trees from an axial fan orchard sprayer: 2. Effects on spray quality. Crop Protection, London, v. 20, n. 4, p. 333-343, may 2001.

CU, R. M.; PHIPPS, P. M.; STIPES, R. J. Adjuvant effects of soy oil 937 on fungicides for control of early leafspot and sclerotinia blight in peanuts. In: FOY, C. L. Adjuvants for agrichemicals. Boca Raton: CRC Press, 1992. p. 657-666.

CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S. Características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. Interciência. Caracas, Venezuela.v. 34, n. 9, p. 655-659, 2009.

CUNHA, J.P.A.R.; TEIXEIRA, M.M.; COURY, J.R.; FERREIRA, L.R. Avaliação de estratégias para redução da deriva de agrotóxicos em pulverizações hidráulicas. Planta Daninha, Viçosa-MG, v.21, n.2, p.325-32, 2003.

CURRAN, W. S.; McGLAMERY, M. D.; LIEBL, R. A.; LINGENFELTER, D. D. Adjuvants for enhancing herbicide performance. Pennsylvania State University. PA Coop. Extension Svc., 1999 Agronomy Facts 37. <http://www.psu.edu>.

CROWDY, S.H. Patterns and processes of movement of chemicals in higher plants. In. BRITISH INSECTICIDAE AND FUNGICIDE Conference, 7., 1973, Cambridge. Proceedings... Cambridge, p. 831-839, 1973.

CZARNOTA, M; THOMAS, P. Using Surfactantes, Wetting Agents and Adjuvants in the Greenhouse. University of Georgio College of Agricultural and Environmental Sciences. The Cooperative Extension Service, Bulletin 1314, 2009.

DECARO, R. A.; DECARO JÚNIOR, S. T.; FERREIRA, M. C., Retenção de caldas em folhas de citros em função de diferentes produtos fitossanitários e adjuvantes. UNESP, Jaboticabal – SP. Conbraf - Congresso Brasileiro de Fitossanidade, 2, 2013.

DURIGAN, J. C.; Efeito dos adjuvants na aplicação e na eficácia dos herbicidas. Jaboticabal-SP, FUNEP, 42 p, 1993.

DURIGAN, J. C.; CORREIA, N. B.. Efeitos de adjuvantes na aplicação e eficácia de herbicidas. In: VARGAS. L.; ROMAN, E. S.. Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008. p. 133-171.

EDGINGTON, L. V. Alii/. Rev. PhytopathoL. 19:107-24. Department of Environmental Biology, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada N1G2W1, 1981.

EMBRAPA, Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa, ed.1, 1999, p.199-200.

ETHERIDGE, R. E.; WOMAC, A. R.; MUELLER, C. T. Characterization of the spray droplet spectra and patterns of tour venturi-type drift reduction nozzles. Weed Technology, Champaign, v. 13, p. 765-70, 1999.

FIGUEIREDO, J. L. A.; TEIXEIRA, M. M.; PICANÇO, M. C.; PINTO, F. A. C.; PRAT, M. H, Avaliação da uniformidade de aplicação e do espectro de gotas e bicos hidráulicos. Revista Ciências Técnicas Agropecuárias, Habana, v. 16, n. 3, p. 47-52, Jul/ Set 2007.

FLECK, N. G. Controle químico de plantas daninhas. Porto Alegre: UFRGS, 1993. 132 p.

FORCELINI, C. A. Fungicidas inibidores da síntese de esteróis. I. Triazoles. Revisão Anual de Patologia dePlantas, Passo Fundo, v. 2, n. 1, p. 335-351, 1994.

FORCELINI, C. A. A ferrugem pode ser manejada. Atualidades Agrícolas. Porto Alegre, v. 3. p.8-11,2003.

FOY, C. L. In *Adjuvants and Agrochemicals*, Vol. 1, ed. P. N. P. Chow, C. A. Grant, A. M. Hinshalwood & E. Simundsson. CRC Press, Boca Raton, FL, 1989, pp. 1-15.

FOY, C.L. Progress and developments in adjuvant use since 1989 in the USA, Pestic. Sci. 38 (1993) 65–76.

GASKIN, R. E.; STEVENS, P. J. G. Antagonism of the foliar uptake og glyphosate into grasses by organosilicone surfactants. *Pesticide Science*, v.38, p. 203-206, 1993.

GLAAB, J.; KAISER, W.M. Increased nitrate reductase activity in leaf tissues after application of the fungicide Kresoximmethyl. *Planta*, Berlin, v. 207, p.442-448, 1999.

GODOY, C. V.; CANTERI, M. G. Efeitos protetor, curativo e erradicante de fungicidas no controle da ferrugem da soja causada por *Phakopsorapachyrhizi*, em casa de vegetação. *Fitopatologia Brasileira*, Brasília, v. 29, n. 1, p. 97-101, 2004.

GODOY, C.V.; UTIAMADA, C.M.; MEYER, M.C.; CAMPOS, H.D.; ROESE, A.D.; FORCELINI, C.A.; Eficiência de fungicidas para controle da ferrugem asiática da soja, *Phakopsorapachyrhizi*, na safra 2011/12. Resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. Londrina: Embrapa Soja, 2012. 8p. (Embrapa Soja. Circular Técnica 93).

GODWIN, J. R., ANTHONY, V. M., CLOUGH, J. M., and GODFREY, C. R. A. ICIA 5504: A novel, broad spectrum, systemic Bmethoxyacrylate fungicide. Pages 435-442 in: *Brighton Crop Prot. Conf.—Pests and Diseases*, vol. 1. Lavenham Press, Lavenham, Suffolk, UK, 1992.

GREEN, J. M. Factors that influence adjuvant performance. In: *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADJUVANTS FOR AGROCHEMICALS*, 60., 2001, Amsterdam. *Proceedings...* Amsterdam: ISAA, 1998. p. 179-190

GROSSMANN, K.; RETZLAFF, G. Bioregulatory effects of the fungicidal strobilurinkresoxim methyl in wheat (*Triticumaestivum* L.). *Pesticide Science*, Oxford, v.50, p.11-20, 1997.

HAZEN, J. L. Adjuvants - Terminology, Classification, and Chemistry. *Weed Technology*: October 2000, Vol. 14, No. 4, pp. 773-784, 2000.

HESS, F.D. Adjuvants In: *Herbicide action course 1997*. Purdue University: West Lafayette p.38-61 1997.

HESS, F.D.;FOY, C. L.;Interaction of Surfactants with Plant Cuticles.*Weed Technology*. 2000. Volume 14:807–813

HESS, F. D. Surfactans and additives. *Proceedings of the California Weed Science Society*, Salinas, v. 51, p. 156 – 172, 1999.

HESS, F. D.; FALK, R. H. Herbicide deposition on the leaf surface. *Weed Science*, v. 38, p. 280-288, 1990.

IOST, C. A. R.; RAETANO, C. G. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfactantes em superfícies artificiais e naturais. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v. 30, n.4, p.670-680, 2010.

JULIATTI, F.C. Modo de ação dos fungicidas sobre plantas e fungos. Disponível em: [http://www.ipni.net/ppiweb/pbrazil.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/4d4c7e5503f5a2c503256fdd004c4a8f/\\$FILE/Anais%20Fernando%20Juliatti.pdf](http://www.ipni.net/ppiweb/pbrazil.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/4d4c7e5503f5a2c503256fdd004c4a8f/$FILE/Anais%20Fernando%20Juliatti.pdf). Acesso em: 07 fev. 2013.

KISSMANN, K. G. Adjuvantes para caldas de defensivos agrícolas. São Paulo: BASF, 1996. 45 p.

KIMATI, H. Controle químico. In: Bergamin Filho, A., Kimati, H. & Amorim, L. (Ed.) *Manual de Fitopatologia: Princípios e Conceitos*. vol.1. 3 ed. São Paulo, Editora Agronômica Ceres. pp.761-785, 1995.

KIRKWOOD, R. C. Use and mode of action of adjuvants for herbicides: a review of some current work. *Pest. Sci.*, v. 38, p. 93-102, 1993.

KISSMANN, K. G. Adjuvantes para caldas de produtos agrotóxicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu. Palestras e mesas redondas... Viçosa: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 1997. p. 61-77.

KOGAN, M. A.; PÉREZ, A. J. Adjuvantes: clases, propiedades y usos con herbicidas. In: *Herbicidas: Fundamentos fisiológicos y bioquímicos del modo de acción*. Santiago, Chile: Universidad Católica de Chile, 2003. p. 143-165.

KOSARIC, N. Biosurfactants. In: RHEN, H.J.; REED, G (eds). *Biotechnology*, cap.17, 1996.

KUCK, K. H.; SCHEINPFLUG, H.; PONTZEN, R.; DMI fungicidas. Pages 205-258 in: *Modern Selective Fungicides: Properties, Applications, Mechanisms of Action*, 2nd ed. H. Lyr, ed. Gustav Fischer Verlag, New York, 1995.

KUCK, K.H. Untersuchungen zur Aufnahme von Bayleton in Weizenblätter. *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer*, 40: 1-28, 1987.

LENZ, G et al., Espectro de gotas e idade de trifólios na taxa de absorção e efeito residual de fungicidas em soja. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.41, n.10, p.1702-1708, out, 2011.

LEVY, C. Epidemiology and chemical control of soybean rust in southern Africa. *Plant Disease* 89: 669-674, 2005.

MARCHETTI, M. A.; MELCHING, J. S. & BROMFIELD, K. R. The effects of temperature and dew period on germination and infection by uredospores of *Phakopsora pachyrhizi*. *Phytopathology* 66:461-463. 1976.

MATARAZO, F.J. Pesticides&Adjuvants. Overview of the Market, legislation and challenges related to ilegal use. *Crop World South America*, 2010 (Oral presentation).

MATTHEWS, G. A. *Pesticide Application Methods*. 3. ed. Oxford: Blackwell Science, 2000. 432 p.

MATUO, T. Fundamentos da tecnologia de aplicação de agrotóxicos. In: *TECNOLOGIA E SEGURANÇA NA APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS: NOVAS TECNOLOGIAS*, 2., 1998, Santa Maria. Anais... Santa Maria: Departamento de Defesa Fitossanitária; Sociedade de Agronomia de Santa Maria, 1998. p.95-101.

MATUO, T.; NAKAMURA, S. H.; ALMEIDA, A. Efeitos de alguns adjuvantes da pulverização nas propriedades físicas do líquido. *Summa Phytopathol.*, v. 15, p. 163-173, 1989.

MATUO, T. *Tecnologia de aplicação de defensivos*. Funep, 120p, 1999.

McWHORTER, C. G. The use of adjuvants. In R. H. Hodgson, ed. *Adjuvants for Herbicides*. Champaign, IL: The Weed Science Society of America. pp. 10-25, 1982.

MENDONÇA, C. G.; RAETANO, C. G.; MENDONÇA, C. G. Tensão superficial estática de soluções aquosas com óleos minerais e vegetais utilizados na agricultura. *Engenharia Agrícola*, Jaboticabal, v. 27, n. especial, p. 16-23, 2007.

MILLER, P.; WESTRA, P. *How surfactants work*. Fort Collins: Colorado State University Cooperative Extension, 1998. (Crop Series Fact Sheet, 0.564).

MILLER, P. C. H.; BUTLER ELLIS, M. C. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. *Crop Prot.*, v. 19, p. 609-615, 2000.

MONTÓRIO, G. A. Eficiência dos surfatantes de uso agrícola na redução da tensão superficial. 2001. 70 f. Dissertação (Doutorado em Agronomia – Proteção de Plantas) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

MONTÓRIO, G. A.; VELINI, E. D.; MACIEL, C. D. G.; MONTÓRIO, T. Eficiência dos surfatantes de uso agrícola na redução da tensão superficial. *Revista brasileira de herbicidas*, v 4, n 2, 8-22 p., 2005.

MUELLER, D. S.; JEFFERS, S. N.; BUCK, J. W. Effect of timing of fungicide applications on development of rusts on daylily, geranium, and sunflower. *Plant Disease*, v.88, n.6, p.657-661, 2004.

MURPHY, S.D.; MILLER, P.C.H; PARKIN, C.S. The effect of boom section and nozzle configuration on the risk of spray drift. *Journal of Agricultural Engineering Research*, London, v.75, n.2, p.127-37, 2000.

NARUZAWA, E. S. et al. Estudos epidemiológicos e controle químico de *Phakopsoraevitis*. *Fitopatologia Brasileira*, v.31, n.1, p.41-45, 2006.

NORRIS, R. F.; BUKOVAC, M.J. Some physical-kinetic considerations in penetration of naphthalene-acetic acid through isolated pear leaf cuticle. *Physiologia Plantarum*, v. 22, n. 4, p. 701-712, 1969.

NUYTTENS, D., BAETENS, K. DE SCHAMPHELEIRE, M.; SONK, B. Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics. ***Biosystems Engineering***, Silsoe, V. 7, n. 3, p. 333-345, July 2007.

OLIVEIRA, S.H.F. et al. 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, n.6, p.581-585, 2002.

OLIVEIRA, M. A. P. Remoção pela chuva de diferentes gormulações de flutriafol aplicada em soja, com e sem a adição de óleo mineral na calda. Botucatu, 2009. 94 p. **Tese** (Doutorado em Energia na agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

OZEKI, Y. **Manual de aplicação aérea**. São Paulo: Y. Ozeki, 2006. 101 p.

PAULSRUD & MONTGOMERY, M. Characteristics of fungicides used in field crops. **Report on Plant Disease**. n. 1002. 2005.

PRICE, C. E. The Plant Cuticle (Cutler, D. F.; Alvin, K. L.; Price, C. E., Eds), **Academic Press**, London, p. 237-252, 1982.

RAMSDALE, B. K.; MESSERSMITH, C. G. Nozzle, spray volume, and adjuvant effects on carfentrazone and imazamox efficacy. **Weed Technol.**, v. 15, n. 3, p. 485-491, 2001.

RODRIGUES, M. A.T. Avaliação do efeito fisiológico do efeito de fungicidas na cultura da soja. 2009. 193f. **Tese** (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura, ESALQ, Piracicaba, 2009.

ROMAN, E.; BECKIE, H.; VARGAS, L.; HALL, L.; RIZZARDI, M.A.; WOLF, M.T. Como funcionam os herbicidas. Passo Fundo: Gráfica e Editora Berthier, 160 p, 2007.

RUITER, H. D.; UFFING, A. J. M.; MEINEN, E.; PRINS, A. Influence of surfactants and plant species on leaf retention of spray solutions. **Weed Science**, Champaign, v. 38, p. 567-572, 1990.

SANTOS, F. Máquinas para tratamento e defesa das culturas. Projecto de Intervenção em Mecanização Agrícola. **Pestic.Sci.** Vila Real.UTAD.p. 86, 2000.

SANTOS, J. M.; OLIVEIRA, S. H; GUZZO, S. D. Avaliação da eficácia de fungicidas sistêmicos no controle da ferrugem (*Hemileiavastatrix*L.) do cafeeiro, sob chuva simulada. **Fitopatologia Brasileira**, Brasília, v. 27, n 6, 2002.

SANTOS, R. O. Níveis de deposição de produtos líquidos com aplicação aérea utilizando adjuvantes. **Dissertação**. 2007. 83p. Universidade Federal de Lavras. UFLA. 2007.

SCHAMPHELEIRE, M. et al. Effects on pesticide spray drift of the physicochemical properties of the spray liquid. **Precision Agric.**, v. 9, p. 1-12, 2008.

SCHICK, R. J. An engineer's practical guide drop size. Wheaton: Spraying Systems, 28 p, 1997.

SILVA, F. M. L.; VELINI, E. D.; CORRÊA, T. M. Influência dos íons Mg, Ca, Fe, Cu e Zn sobre a tensão superficial estática de soluções contendo surfatante. **Planta Daninha**, v. 24, n. 3, p. 589-595, 2006.

STEURBAUT, W. 1993, **38**, 85-91 Adjuvants for Use with Foliar Fungicides

STEVENS, P.J.G., BAKER, E.A. Factors affecting the foliar absorption and redistribution of pesticides. 1. Properties of leaf surface and their interactions with spray droplets. **Pesticide Science**.v.19, p. 265-281, 1987.

STICKLER, W.E. The importance of adjuvants to the agricultural chemical industry. In: FOY, C.L. (Ed.). *Adjuvants for Agrochemicals*. New York: Marcell Dekker, 1992. cap.22, p.247-9.

STOCK, D., BRIGGS, G. Physicochemical properties of adjuvants: values and applications. *Weed Technology*, Champaign, v.14, n.4, p. 798-806, 2000.

STOCK, D.; HOLLOWAY, P. J. Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. **Pesticide Science**, New York, v. 38, n. 2-3, p. 165-77, 1993.

SUMNER, P.E. *Reducing spray drift*. Georgia: University of Georgia. 11 p. 1997.

SUNDARAM, A. Influence of temperature on physical properties of non-aqueous pesticides formulation and spray diluents: relevance to u.l.v. applications. **Pesticide Science**.v.20 p.105-18, 1987.

Tecnologias de produção de soja – região central do Brasil 2012 e 2013. - Londrina: Embrapa Soja, 2011. 261 p. (Sistemas de Produção / Embrapa Soja, ISSN 2176- 2902; n.15)

TOFOLI, J.G. Ação de fungicidas e acibenzolar-s-methyl no controle da pita preta no tomateiro. 2002. 123f. **Dissertação** (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu 2002.

TU, M., HURD, C. & J.M. RANDALL.2001. *Weed Control Methods Handbook*, The Nature Conservancy, <http://tncweeds.ucdavis.edu>, version: April 2001

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

VARGAS, L; ROMAN, E. S. Conceitos e aplicações de adjuvantes. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. 10 p. htmL. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 56). Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do56.htm.

VIDAL, R. A; LAMEGO, F. R. Fisiologia vegetal e a tecnologia de aplicação de defensivos, 2011.: In: ANTUNIASSI, U.;BOLLER, W.(Org.).**Tecnologia de aplicação para culturas anuais**. Passo Fundo: Aldeia Norte; Botucatu: FEPAF, 2011. p. 189-202.

WAGNER, P. et al. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *Journal of Experimental Botany*, **Oxford**, v.54, n.385, p.1295-1303, 2003.

WANG, C. J.; LIU, Z. Q. "Foliar Uptake of Pesticides--Present Status and Future Challenge," **Pesticide Biochemistry and Physiology**, Vol. 87, 2007, pp 1-8.

WONG, F. P., and Wilcox, W. F. Comparative physical modes of action of azoxystrobin, mancozeb, and metalaxyl against *Plasmopara viticola* (grapevine downy mildew). **Plant Dis.** 85:649-656, 2001.

WOLF, R.E. Strategies to reduce spray drift. Kansas: KSU, 2000. 4 p. **Application Technology Series**, 2000.

WOLF, R. E.; GARDISSER, D. R.; MINIHAN, C. L. Field comparisons for drift reducing/deposition aid tank mixes. St. Joseph: ASAE, 2003. 17p. (ASAE PAPER N° AA03-002).

YORINORI, J.T., WILFRIDO, M.P. Ferrugem da soja: *Phakopsora pachyrhizi* Sydow. Londrina : Embrapa, 2002.

YORINORI, J.T. Situação atual das doenças potenciais no Cone Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA E MERCOSOJA, 2., 2002, Foz do Iguaçu. **Anais...**Londrina: Embrapa Soja, 2002. p. 171-186. (Embrapa Soja. Documentos, 180).

YORINORI, J.T., PAIVA, W.M., FREDERICK, R.D.; FERNANDEZ, P.F.T. Ferrugem da soja (*Phakopsora pachyrhizi*) no Brasil e no Paraguai, nas safras 2000/01. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 2., MERCOSOJA 2002, Foz do Iguaçu. **Resumos...** Londrina: EmbrapaSoja, 2002. p.94. (Embrapa Soja. Documentos, 181).

YORINORI, J. T. et al. Epidemics of soybean rust (*Phakopsora pachyrhizi*) in Brazil and Paraguay from 2001 to 2003. **Plant Disease**. v.89, p.675-677, 2005

YORINORI, J.T., PAIVA, W.M., FREDERICK, R.D.; COSTAMILAN, L.M, BERTAGNOLLI, P.F, HARTMAN, G.E, GODOY, C.V, NUNES JUNIOR, J. Epidemics of soybean rust (*Phakopsora pachyrhizi*) in Brazil and Paraguay from 2001 to 2003. **Plant Disease** 89:675-677, 2005.

YOUNG, B. W., **Outlook Agric.**, 15 (1986) 80-7, 1987.

YUSTE, M. P. GOSTINEAR, J. **Handbook of Agriculture**, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1999.