

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

JEFFERSON VASCONCELOS OLIVEIRA DE LIMA

**USO DO COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE EM APLICAÇÕES DE
FUNGICIDAS NO MANEJO DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA**

UBERLÂNDIA, MG

2024

JEFFERSON VASCONCELOS OLIVEIRA DE LIMA

Uso do complexo químico sistêmico de cobre em aplicações de fungicidas no manejo da ferrugem asiática da soja

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia, Curso de Doutorado, com área de concentração em Fitotecnia, para obtenção do título de “Doutor”.

Orientador:

Prof. Dr. João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha

UBERLÂNDIA, MG

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

L732u
2024 Lima, Jefferson Vasconcelos Oliveira de, 1979-
 Uso do complexo químico sistêmico de cobre em aplicações de
 fungicidas no manejo da ferrugem asiática da soja [recurso eletrônico] /
 Jefferson Vasconcelos Oliveira de Lima. - 2024.

 Orientador: João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha.
 Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de
 Pós-graduação em Agronomia.

 Modo de acesso: Internet.

 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2024.5040>

 Inclui bibliografia.

 Inclui ilustrações.

 1. Agronomia. I. Cunha, João Paulo Arantes Rodrigues da, 1976-,
 (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
 graduação em Agronomia. III. Título.

CDU: 631

 André Carlos Francisco
 Bibliotecário Documentalista - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Secretaria da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em
Agronomia
Rodovia BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 2512-6715/6716 - www.ppgagro.iciag.ufu.br - posagro@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Agronomia				
Defesa de:	Tese 009/2024, PPGAGRO				
Data:	Vinte e sete de junho de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	16:50
Matrícula do Discente:	12013AGR0009				
Nome do Discente:	Jefferson Vasconcelos Oliveira de Lima				
Título do Trabalho:	Uso do complexo químico sistêmico de cobre em aplicações de fungicidas no manejo da ferrugem asiática da soja				
Área de concentração:	Produção Vegetal				
Linha de pesquisa:	Produção Vegetal em Áreas de Cerrado				

Reuniu-se por videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Agronomia, assim composta: Professores Doutores: Mariana Rodrigues Bueno - UFU; Igor Souza Pereira - IFTM; João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha - UFU orientador do(a) candidato(a) e Doutores: Renan Zampiroli - UFU; Manoel Batista da Silva Júnior - Biotrop Soluções Biológicas e Participações.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha - UFU, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao(à) discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Essa tese possui mérito para ser indicada como destaque do Programa? (x) SIM
NÃO ()

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/06/2024, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Igor Souza Pereira, Usuário Externo**, em 28/06/2024, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renan Zampiroli, Técnico(a) de Laboratório**, em 06/07/2024, às 21:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Rodrigues Bueno, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/07/2024, às 15:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manoel Batista da Silva Júnior, Usuário Externo**, em 19/08/2024, às 11:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5485005** e o código CRC **CC9D45F1**.

Referência: Processo nº 23117.040720/2024-81

SEI nº 5485005

*“Se quiser buscar realmente a verdade,
é preciso que pelo menos uma vez em sua vida você duvide,
ao máximo que puder, de todas as coisas.”*

René Descartes (1596 – 1650)
Princípios da Filosofia (1644)

“A melhor forma de prever o futuro é criá-lo.”

Abraham Lincoln (1809 – 1865)
Peter Drucker (1909 – 2005)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. João Paulo Arantes Rodrigues da Cunha pela confiança, paciência e oportunidade de trabalharmos em conjunto.

Aos meus orientadores do M.Sc., Prof. Dr. André Luís Teixeira Fernandes e Prof. Dr. Eusímio Felisbino Fraga Júnior, por acreditarem em um egresso da vida acadêmica.

Ao amigo e parceiro de pesquisas, Dr. Manoel Batista da Silva Júnior, pela imensurável ajuda e apoio, e ao Eng^o Agr^o Douglas César Marques, figura chave nas áreas experimentais. Ao Dr. Rafael Marcão, Dr. Eliézer de Oliveira, Unesp Botucatu, Ourofino Agrociências, Prof. Dr. Edivaldo Velini e ao Téc. Lab. José Roberto, por todo suporte em várias tarefas.

À excepcional empresa **Satis Indústria e Comércio Ltda.** por permitir e financiar as pesquisas, bem como aos exemplares profissionais Eng^o Agr^o Breno Pelazza, Eng^o Agr^o Aedyl “Kid” Lauar e Dr. Fabrício Porto.

Aos eminentes membros da banca avaliadora: Prof. Dr. Igor Pereira e Prof^a. Dra. Mariana Bueno e Dr. Renan Zampiróli, pelas valiosas participações e colaborações.

À **Biosfera Rural** e seus sócios Rodrigo Oliveira, Karla Oliveira e Rodrigo Battaglini, por permitirem este D.Sc. concomitante aos meus serviços em vossas Empresas. Ao Tec^o Agr^o Wesley Medeiros da Silva, pelo constante apoio na **BSI (Biosfera Serviços Inteligentes)**. A todos os amigos(as) e colegas destas duas distintas Empresas.

A todos os Professores e Instituições que me formaram nas: E.E. Dom José Gaspar (Ibiá-MG); E.E. Madre Maria Blandina (Araguari-MG); UFLA; UFU; IFTM; SENAI; FGV; USP; SEBRAE; ESAB; ESAMC; entre várias outras.

A todos colegas de trabalho que contribuíram em minha formação profissional; Engenheiros Agrônomos, Técnicos Agrícolas, Produtores e Trabalhadores Rurais, bem como a todos aqueles que propiciaram qualquer incremento de qualquer conhecimento.

À minha esposa Anna Cláudia e aos meus pais Sr. Vilson e D. Nélia. Aos meus irmãos Michael e Cynara. Aos meus sobrinhos Pedro Lucas, Gabriel e Eduarda. Aos meus sogros Sr. Cláudio e D. Maria de Fátima, bem como às minhas cunhadas(o) e primas(os).

À todas **almas e antecessores in memoriam**: D. Maria Cândida e Sr. Clarimundo (Avós Maternos); D. Maria Cândida e Sr. Ausânio (Avós Paternos); D. Neuza (Tia); aos meus Bisavôs e Bisavós; assim como àquelas(es) não citados. ***Seus espíritos, paz, força e vibrações positivas sempre estiveram, estão e estarão conosco!***

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 – Aspectos gerais sobre a formulação de um defensivo agrícola.....	24
Figura 2 – Classificação das gotas de pulverização conforme o Diâmetro da Mediana Volumétrica (DMV).....	30

CAPÍTULO II

Figura 1 – Béqueres plásticos de 100 mL, com as 4 repetições do experimento	52
Figura 2 – Instrumentos utilizados nas análises. 2.1) pHmetro e condutivímetro portátil digital Akso [®] AK59 e 2.2) Tensiômetro de bancada com anel de platina Kruss [®]	53
Figura 3 – Sympatec [®] HELOS/ KR Vario, na Unesp Botucatu com laser em funcionamento (BENETON, 2020)	54
Figura 4 – Oxford [®] Lasers VisiSize P15, no LAMM da UFU Monte Carmelo (Crédito da imagem: Renan Zampiróli)	55
Figura 5 – Detalhe para a separação de fases da formulação OD (dispersão em óleo) para o produto comercial Blindado [®] (sigla neste trabalho Tepiman). Amostra utilizada nos trabalhos e armazenada por 1 mês	67

CAPÍTULO III

Figura 1 – Detalhe das parcelas experimentais no ano safra 2022/2023	89
Figura 2 – Escala diagramática da severidade da ferrugem asiática da soja <i>Phakopsora pachyrhizi</i> , com a porcentagem de área foliar infectada e respectivas notas, seguindo a metodologia proposta por Godoy, Koga e Canteri (2006).....	91
Figura 3 – Escala diagramática para estimativa de desfolha provocada por doenças em soja proposta por Hirano <i>et al.</i> (2010)	92
Figura 4 – Avaliações biométricas 4.1) avaliação geral das plantas na lona branca; 4.2) arranquio de todas as folhas das plantas; 4.3) arranquio de todas as vagens das plantas e 4.4) quantificação do número de vagens e grãos por planta	93

Figura 5 – Detalhe das parcelas experimentais na casa de vegetação	95
Figura 6 – Detalhe das parcelas experimentais 6.1) quatro vasos que compunham uma parcela experimental; 6.2) quatro vasos reunidos (dois em dois) com a proteção do saco plástico para pulverização apenas da parte superior das plantas e 6.3) parcela experimental.....	96
Figura 7 – Detalhe da parcela experimental, com a proteção do saco plástico	97
Figura 8 – Detalhe da coleta das amostras da parte superior e inferior das plantas	97
Figura 9 – Sistema LC-MS/MS do NUPAM (FCA/UNESP, Botucatu/SP)	99
Figura 10 – Área abaixo da curva de progresso para severidade na parte inferior das plantas (Safras 2021/2022 e 2022/2023).....	103
Figura 11 – Área abaixo da curva de progresso para severidade na parte superior das plantas (safras 2021/2022 e 2022/2023)	104
Figura 12 – Percentuais de desfolha das plantas dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	105
Figura 13 – Número de ramificações por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	105
Figura 14 – Número de nós produtivos por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	106
Figura 15 – Número de vagens por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	107
Figura 16 – Número de grãos por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	107
Figura 17 – Massa de mil grãos (PMG) e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	108
Figura 18 – Produtividade (kg ha^{-1}) e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)	109
Figura 19 – Mobilidade no tecido vegetal dos compostos analisados neste trabalho de acordo com os coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) dos fungicidas, seguindo modelo gráfico proposto por Stefanello (2018)	121
Figura 20 –Sistemicidade dos compostos analisados, por interpolação do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) e da solubilidade em água a 20°C (mg L^{-1}), seguindo o modelo proposto por Menten e Banzato (2017) e Juliatti, Azevedo e Juliatti (2017) adaptado de Bromilow, Chamberlain e Evans (1990) e Teicher (2022)	124

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 – Formulações dos 187 produtos registrados para o manejo da <i>Phakopsora pachyrhizi</i> na base Agrofit (2023)	24
Tabela 2 – Combinações dos grupos químicos dos fungicidas protetores registrados para a <i>Phakopsora pachyrhizi</i> na base Agrofit (2023).....	26
Tabela 3 – Formulações dos 50 produtos comerciais com o i.a. mancozebe registrados para a <i>Phakopsora pachyrhizi</i> na base Agrofit (2023).....	27
Tabela 4 – Formulações dos 18 produtos cúpricos registrados para a <i>Phakopsora pachyrhizi</i> na base Agrofit (2023).....	27
Tabela 5 – Formulações dos 36 produtos contendo clorotalonil registrados para a <i>Phakopsora pachyrhizi</i> na base Agrofit (2023)	28

CAPÍTULO II

Tabela 1 – Temas estudados com foco o complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu)...	49
Tabela 2 – Tratamentos estudados no experimento 1 (propriedades físico-químicas e estabilidade de caldas) e experimento 4 (espectro de gotas).....	50
Tabela 3 – Tratamentos estudados no experimento 2 (propriedades físico-químicas e estabilidade de caldas) e experimento 5 (espectro de gotas).....	50
Tabela 4 – Tratamentos estudados no experimento 3 (propriedades físico-químicas) e experimento 6 (espectro de gotas)	51
Tabela 5 – Médias das variáveis pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (T.S. em mN m^{-1}) para os tratamentos do experimento 1	58
Tabela 6 – Médias das variáveis pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (T.S. em mN m^{-1}) para os tratamentos do experimento 2.....	59
Tabela 7 – Médias das variáveis pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (T.S. em mN m^{-1}) para os tratamentos do experimento 3.....	61
Tabela 8 – Estabilidade das caldas do experimento 1, em quatro momentos de observação ..	66
Tabela 9 – Estabilidade das caldas do experimento 2, em quatro momentos de observação ..	67

Tabela 10 – Médias do DMV (diâmetro da mediana volumétrica das gotas, μm), AR (amplitude relativa) e Gotas < 100 μm (percentual do volume em gotas menores que 100 μm), para os tratamentos do experimento 4	68
Tabela 11 – Médias do DMV (diâmetro da mediana volumétrica das gotas em μm), AR (amplitude relativa) e Gotas < 100 μm (percentual de gotas abaixo de 100 μm), para os tratamentos do experimento 5	69
Tabela 12 – Médias do DMV (diâmetro da mediana volumétrica das gotas em μm), AR (amplitude relativa) e Gotas < 100 μm (percentual de gotas abaixo de 100 μm), para os tratamentos do experimento	70

CAPÍTULO III

Tabela 1 – Tratamentos estudados no experimento 1	88
Tabela 2 – Datas das principais atividades executadas no experimento 1	90
Tabela 3 – Datas das avaliações realizadas nos ensaios	90
Tabela 4 – Cronograma de atividades no experimento 2	94
Tabela 5 – Tratamentos estudados nos experimentos 2	94
Tabela 6 – Concentrações dos fungicidas aplicados nas parcelas experimentais.....	98
Tabela 7 – Método cromatográfico utilizado na extração em folha dos compostos.....	100
Tabela 8 – Massas e fragmentos utilizados no método cromatográfico	100
Tabela 9 – Quantidade de ingrediente ativo (ng g^{-1}) presente em folhas da parte inferior do dossel da soja, em função da presença de CQSCu na calda (análise conjunta: ensaios 1 e 2)	115
Tabela 10 – Quantidade de ingrediente ativo (ng g^{-1}) presente em folhas da parte superior do dossel da soja, em função da presença de CQSCu na calda (análise conjunta: ensaios 1 e 2)...	116
Tabela 11 – Percentual do quantitativo total dos diferentes ingredientes ativos presente na parte inferior e superior do dossel da soja, em função da presença de CQSCu na calda (análise conjunta: ensaios 1 e 2).....	117
Tabela 12 – Coeficiente de partição octanol-água (Log KoW), constante de dissociação dos ácidos (pKa) e solubilidade em água a 20°C (mg L^{-1}) dos ingredientes ativos (i.a.) estudados neste trabalho.....	123
Tabela 13 – Pontos de fusão e massa molecular dos compostos estudados neste trabalho ..	125

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I	16
1. INTRODUÇÃO GERAL	17
2. A TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO PARA CONTROLE DE FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA	18
3. GENERALIDADES SOBRE OS FUNGICIDAS MULTISSÍTIOS	21
4. FORMULAÇÕES DOS FUNGICIDAS UTILIZADOS PARA A FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA	23
5. QUALIDADE DA CALDA E ESPECTRO DE GOTAS DAS APLICAÇÕES	29
6. TRANSLOCAÇÃO E ABSORÇÃO DOS FUNGICIDAS	32
7. O COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE	34
8. OBJETIVOS	36
8.1. OBJETIVO GERAL	36
8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO II	43
RESUMO	44
ABSTRACT	45
1. INTRODUÇÃO	46
2. MATERIAL E MÉTODOS	48
2.1 DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS.....	48
2.2 AVALIAÇÕES	51
2.2.1. Propriedades físico-químicas das caldas	51
2.2.2. Estabilidade de Caldas	53
2.2.3. Espectro de Gotas.....	54
2.2.4. Análises Estatísticas	56

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	58
3.2 ANÁLISES DE ESTABILIDADE DE CALDAS.....	66
3.3 ANÁLISE DO ESPECTRO DE GOTAS.....	68
4. CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	73
CAPÍTULO 3	80
RESUMO	81
ABSTRACT	82
1. INTRODUÇÃO	83
2. MATERIAL E MÉTODOS	87
2.1 EXPERIMENTO 1: MANEJO DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA EM CONDIÇÕES DE CAMPO POR DUAS SAFRAS CONSECUTIVAS (2021/2022 E 2022/2023)	87
2.2 EXPERIMENTO 2: TRANSLOCAÇÃO DOS FUNGICIDAS EM PLANTAS DE SOJA (JUNHO A NOVEMBRO DE 2023)	93
2.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS (EXPERIMENTO 2).....	98
2.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	101
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
3.1 EXPERIMENTO 1	102
3.2 EXPERIMENTO 2	114
4. CONCLUSÕES	126
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
REFERÊNCIAS	128
APÊNDICE A. TABELAS COM ANÁLISES ESTATÍSTICAS E PRESSUPOSIÇÕES DO CAPÍTULO 3	137

RESUMO

O mercado brasileiro de proteção de cultivos carece de melhores alternativas para o manejo fitossanitário em geral. O ciclo de vida dos agroquímicos tem sido curto, sendo imperativo preservar a longevidade dos ingredientes ativos. É importante um entendimento adequado sobre a compatibilidade das misturas em tanque nas caldas de aplicação, e sobre a rotação de grupos químicos no manejo de doenças da soja, cultivo com maior área plantada no Brasil. Também são relevantes boas coberturas das aplicações, a penetração e a translocação dos ativos pelas plantas, já que a soja é um cultivo com alto índice de área foliar, o que favorece o efeito guarda-chuva das pulverizações. O objetivo deste trabalho foi estudar uma inovadora formulação cúprica: o complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu). Este produto combinado a diferentes agroquímicos pode facilitar a translocação dos ingredientes ativos pelas plantas, otimizando-os. Foram estudadas a qualidade da calda de aplicação, o manejo da ferrugem asiática da soja e a translocação dos ingredientes ativos de três fungicidas. Ao todo foram feitas três pesquisas: 1) espectro de gotas e propriedades físico-químicas de caldas com os produtos: i) protioconazole + trifloxistrobina + bixafen; ii) tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe e iii) fluxapiróxade + piraclostrobin; 2) manejo da ferrugem asiática da soja por duas safras com os mesmos tratamentos e 3) mensuração da translocação dos ingredientes ativos pulverizados na parte superior das plantas, para partes inferiores protegidas das aplicações, com posterior detecção dos compostos por cromatografia líquida de alta performance (exceto o mancozebe). Todos os tratamentos tiveram como comparações, a associação e não associação com o CQSCu. Como resultados, o CQSCu combinado aos fungicidas aumentou a condutividade elétrica das caldas, não alterando significativamente o pH, a tensão superficial, a estabilidade das caldas, o DMV, a amplitude relativa e o percentual do volume em gotas menores que 100 µm. No manejo da ferrugem asiática da soja, o CQSCu, associado aos fungicidas protioconazole + trifloxistrobina + bixafen e tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe, reduziu a área abaixo da curva para a severidade da doença (partes inferior e superior) e o índice de desfolha, bem como aumentou a massa dos grãos e a produtividade da soja por duas safras consecutivas. A adição do CQSCu favoreceu a translocação dos ativos: protioconazole-desthio, trifloxistrobina, picoxistrobina, tebuconazole e piraclostrobin, de partes pulverizadas para aquelas protegidas das pulverizações, não diferenciando apenas a translocação do bixafen e do fluxapiróxade.

Palavras-chave: *Phakopsora pachyrhizi*; tecnologia de aplicação; dispersão em óleo; sistemicidade.

ABSTRACT

The Brazilian crop protection market lacks better alternatives for best phytosanitary management. The agrochemicals life cycle has become increasingly shorter, making it peremptory to preserve the longevity of active ingredients. An adequate understanding of the compatibility of tank-mix in application is very important, as well as a better rotation of chemical groups in the management of diseases in soybeans. Another important point is about good coverage of applications, and the penetration and translocation of active ingredients in plants, as soybean is a crop with high leaf area index, favoring worsts coverages. The objective of this research was to study a new cupric formulation: the copper systemic chemical complex (CuSCC). According to its manufacturers, this product combined with other pesticides, can facilitate the translocation of active ingredients through plants, optimizing its. The quality of the tank-mix application, the management of Asian soybean rust, and the translocation of the active ingredients of three fungicides were studied. Among these three products, a new formulation was evaluated. In total, three surveys were carried out: 1) drop spectrum and physical-chemical properties of products: i) prothioconazole + trifloxystrobin + bixafen; ii) tebuconazole + picoxystrobin + mancozebe and iii) fluxapyroxad + pyraclostrobin; 2) management of Asian soybean rust in soybeans with the same treatments and 3) translocations measures of active ingredients sprayed in the upper part of the crop to the unsprayed lower parts, by detection of compounds by chromatography (except mancozebe). All treatments having as comparisons with association and non-association with CuSCC. As results, CuSCC combined with fungicides increased the spray electrical conductivity, without significantly altering the pH, surface tension, spray stability, VMD, relative amplitude and the drops percent below 100 μm . Regarding the management of Asian soybean rust, CuSCC associated with the fungicides prothioconazole + trifloxystrobin + bixafen and tebuconazole + picoxystrobin + mancozebe improved area under the disease progress curve (high and low parts), defoliation rates and productivity for two consecutive harvests. The addition of CuSCC favored the translocation of the active ingredients: prothioconazole-desthio, trifloxystrobin, pyraclostrobin, picoxystrobin and tebuconazole, from upper sprayed parts to lower not sprayed parts, and did not difference only the translocation for bixafen and fluxapyroxad.

Keywords: *Phakopsora pachyrhizi*; pesticides technology application; oil dispersion; sistemicity.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL:

COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE ASSOCIADO A FUNGICIDAS NO MANEJO DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA

1. INTRODUÇÃO GERAL

O mercado brasileiro de proteção de cultivos carece de mais alternativas para o manejo fitossanitário em geral. De acordo com AENDA (2021), todos os anos o MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) recebe vários pedidos de registros com novos produtos, para variados alvos biológicos. A maioria destas demandas advém dos departamentos de pesquisa fomentados pelas indústrias fabricantes de agroquímicos, alinhadas com as necessidades do mercado consumidor.

Todos os membros desta cadeia possuem uma vida útil em seus portfólios, onde grande parte das moléculas têm uma linha do tempo definida para introdução, crescimento, maturidade e declínio de uso, conforme as teorias de marketing propostas por Kotler (1965), também descritas por Tekic, Tekic e Zoran (2013) e Cao e Folan (2012).

O ciclo de vida dos agroquímicos é previsto pelas consultorias agrônomicas e pelos departamentos técnicos das empresas, talvez em função do constante mau uso dos ingredientes ativos, em um ambiente de cultivo tropical, amplamente favorável à disseminação das pragas, doenças e plantas infestantes. Tal cenário também tem sido observado para a biotecnologia, com relação aos *traits* introduzidos nas plantas geneticamente modificadas (Davies; Christensen, 2019).

Os três Comitês Brasileiros de Ação à Resistência, FRAC-BR (que avalia os fungicidas), o IRAC-BR (monitorando os inseticidas) e o HRAC-BR (focado em herbicidas), fazem um valioso trabalho. Um dos objetivos destes comitês é preservar a longevidade dos ingredientes ativos. Iniciativas como o aplicativo para celulares e o site da internet Manejo de Resistência Brasil (2023) são apenas um dos bons exemplos do que vem sendo trabalhado.

No entanto, constata-se na prática é que alguns alvos biológicos têm adquirido resistência rapidamente a certos ingredientes ativos (Hess; Nodari, 2022). Os monocultivos em sucessão no mesmo ano agrícola (principalmente com a soja em 1ª safra e o milho ou sorgo em 2ª safra) podem ser uma destas razões.

O desconhecimento de práticas básicas, como a rotação de grupos químicos e modos de ação dos ingredientes ativos ao longo do ciclo do cultivo; e sobre as combinações de produtos e compatibilidade das formulações utilizadas nas misturas em tanque são perseverantes. A onipresente redução dos volumes de calda pulverizada com agroquímicos, que visa otimizar a operacionalidade de trabalho nos manejos fitossanitários, também merecem atenção.

2. A TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO PARA CONTROLE DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA

A mistura de defensivos agrícolas no tanque de pulverização foi regulamentada por meio de Instrução Normativa nº 40, de 11 de outubro de 2018, do MAPA. Após essa liberação, Gazziero *et al.* (2021) explicam que os estudos sobre a compatibilidade dos produtos foram intensificados, porém os agricultores e técnicos ainda necessitam de mais informações sobre os procedimentos gerais de preparo, sequência de adição dos produtos, riscos de incompatibilidades físico-químicas e sua interferência nas misturas.

Ainda Gazziero *et al.* (2021) comentam que são recomendadas combinações com no máximo 5 a 6 produtos em cada pulverização. Contudo, observa-se no campo é um número maior de produtos adicionados à calda, sendo comuns misturas com 10 ou mais produtos na mesma operação. Um dos pontos positivos desta estratégia é a economia de tempo, com os agricultores podendo consumir até três vezes menos horas de trabalho para executar a mesma tarefa.

Em um passado não muito distante eram utilizadas taxas de aplicação de até 200 L ha⁻¹ para as grandes culturas. Atualmente reduziu-se o volume de calda aplicada com pulverizações para até 60 L ha⁻¹ ou menos. Boller *et al.* (2020) explicam que a operacionalidade de pulverização foi sensivelmente otimizada, resultando em economia de combustível e mão-de-obra e um menor desgaste dos equipamentos. Outro detalhe importante é sobre o menor amassamento da cultura.

Ainda Boller *et al.* (2020) informam que a redução dos volumes de calda de pulverização, tem sido um caminho sem volta para a agricultura. Porém, é imperativo a busca do equilíbrio entre a otimização do trabalho, com a eficácia agrônômica dos agroquímicos. Neste ínterim, a tecnologia de aplicação pode ser um dos grandes aliados do mercado, sejam eles representados pelos agricultores, indústrias, consultoria e pesquisadores em geral.

Sendo a planta foco de estudos neste trabalho, a soja é a principal cultura granífera do Brasil em produção e exportação. Nos últimos 40 anos, este cultivo avançou consideravelmente na adoção de tecnologia e investimentos, principalmente com genética, biotecnologia e tratos culturais. A Companhia Nacional de Abastecimento (2017) informa que a soja levou 25 anos (1976/77 a 2000/01) para elevar o patamar de produtividade de 1,5 mil kg ha⁻¹ para 2,5 mil kg ha⁻¹ (66,6% de aumento) e que em 15 anos (2001/02 a 2015/16) ultrapassou os 3,0 mil kg ha⁻¹

(aumento de 20%), mantendo estabilidade de crescimento até os dias atuais (Companhia Nacional de Abastecimento, 2023).

No início dos anos 2000, os sojicultores passaram a conviver com talvez o maior desafio fitossanitário da cultura nas últimas décadas: a ferrugem asiática da soja, causada pelo fungo *Phakopsora pachyrhizi*. Twizeyimana e Hartman (2010) informam que várias dificuldades foram enfrentadas, especialmente pela patogenicidade, epidemiologia e prejuízos causados por esta enfermidade.

As recomendações de aplicações com fungicidas eram feitas de forma curativa, quando detectados os sintomas da doença nas plantas, utilizando-se os grupos químicos triazóis, estrobilurinas e benzimidazóis. A eficácia destes fungicidas tem sido avaliada anualmente, desde 2003/2004, por ensaios de campo uniformemente padronizados e coordenados pela Embrapa Soja (Godoy *et al.*, 2016).

A partir da safra 2007/08, Godoy *et al.* (2020) informam que alguns ingredientes ativos estavam perdendo parte de sua eficácia, especialmente com o grupo químico dos triazóis. O uso dos mesmos ativos, sem a devida rotação de grupos químicos e mecanismos de ação, e as aplicações tardias em estágios avançados da doença, favoreceram o surgimento de populações resistentes e ou tolerantes do patógeno, como por exemplo os ingredientes ativos tebuconazole, ciproconazole, epoxiconazole entre outros (Godoy *et al.*, 2020).

Na década de 2010, as pulverizações com fungicidas eram recomendadas apenas no período reprodutivo da cultura. Posteriormente, houve antecipação de uma ou duas aplicações já para o estágio vegetativo da soja naquelas regiões com maior histórico de pressão das doenças. Juliatti, Belotti e Juliatti (2014) citam que a partir da safra 2013/2014, aumentou-se consideravelmente a adoção de fungicidas protetores multissítios, em rotação e ou combinados com os triazóis, estrobilurinas e carboxamidas. Este evento propiciou uma grande otimização no manejo da ferrugem asiática da soja em condições de campo, muito em função das características peculiares dos fungicidas multissítios no manejo de doenças.

Citações de Zuntini *et al.* (2019) e Netto *et al.* (2020) confirmam que estas tecnologias melhoraram sensivelmente o manejo da ferrugem asiática, porém no manejo da soja em território brasileiro faz-se necessária a adoção de pelo menos quatro ou cinco aplicações com fungicidas, intercalando e combinando diversos grupos químicos.

Paralelo a isso, praticamente todos os sojicultores tem praticado a redução do volume de calda das pulverizações, em condições de campo. Sendo a soja um cultivo com alto IAF (índice de área foliar), pesquisas realizadas por Balbinot Junior *et al.* (2018) e Tagliapietra *et*

al. (2018) concluíram que valores de IAF entre 6,0 e 6,5 no ápice da fase vegetativa das plantas (onde 1 m² de área ocupada com plantas, contém entre 6,0 e 6,5 m² de área foliar destas mesmas plantas) foram os que maximizaram a produtividade da soja.

Admitindo que nas situações de campo se utilizam volumes de calda de pulverização menores que 60 L ha⁻¹, aplica-se cerca de 6 mL m⁻². Extrapolando este valor para o IAF da soja, aplica-se cerca de 1 mL m⁻², desconsiderando o efeito guarda-chuva causado pelas plantas durante as pulverizações (Holtz *et al.*, 2014). Vale ressaltar também as eminentes perdas por deriva e evaporação das caldas nas pulverizações (Maciel *et al.*, 2017).

Outro detalhe é sobre a arquitetura das plantas de soja, onde citações de Debortoli *et al.* (2006) e Domingues (2011) informam sobre a importância da manutenção das folhas com sanidade homogênea de todo o dossel vegetativo. De acordo com Boller, Forcelini e Hoffmann (2007), a área foliar de cada um dos três terços das plantas (terços superior, médio e inferior) pode responder por aproximadamente um terço da produção de grãos, sendo que as folhas do terço médio podem ser a fração que propicia maiores produtividades, se comparada aos outros dois terços.

Assim sendo, há um antagonismo. Se por um lado, para altas produtividades na soja, faz-se necessário um alto índice de área foliar, por outro lado há uma dificuldade para que as pulverizações fitossanitárias consigam atingir a planta como um todo, com população de gotas e uniformidade de deposição adequada nos três terços das plantas.

Ferreira e Oliveira (2008) entendem que um dos grandes desafios da tecnologia de aplicação na cultura da soja seria fazer com que as gotas pulverizadas atravessem a massa superior de folhas das plantas, com condições de se distribuir, depositar e cobrir adequadamente todo o dossel. Debortoli *et al.* (2012) e Tormen *et al.* (2012) explicam que as pulverizações com fungicidas devem superar as barreiras impostas pela massa foliar do cultivo, promovendo uma cobertura adequada. Cunha, Juliatti e Reis (2014) completam que é preciso buscar estratégias que incrementem esta deposição, principalmente na parte inferior da cultura.

Muitas são as dúvidas sobre os motivos destes eventos de resistência e ou tolerância dos fungos a estes ativos. Godoy *et al.* (2020) já relataram que o uso intensivo apenas dos triazóis pode ser um destes motivos. Contudo, será que somente esta seleção de populações resistentes aos fungos agravaram estes problemas? Ou este cenário também poderia ter sido intensificado por ineficiências na tecnologia de aplicação com os fungicidas, como por exemplo uma menor cobertura e conseqüentemente, uma pior proteção dos terços médio e inferior das plantas de soja?

3. GENERALIDADES SOBRE OS FUNGICIDAS MULTISSÍTIOS

Os fungicidas tópicos ou imóveis atuam externamente, formando uma camada de proteção sobre os tecidos das plantas. Eles não penetram e nem se movimentam, permanecendo na parte externa dos tecidos, aderindo-se à camada cerosa das folhas e impedindo a germinação e a penetração dos fungos. De acordo com Yoshimura (2015), estes fungicidas são interessantes no controle dos patógenos que atacam preferencialmente os tecidos mais velhos ou naqueles tecidos que já atingiram o máximo do seu crescimento.

Já sobre os fungicidas sistêmicos, Reis e Bressolin (2007) detalham que estes produtos penetram nos tecidos das plantas, atuando internamente. Têm como principal característica a movimentação acropetal (entrada na planta e movimentação no sentido ascendente, seguindo o fluxo do xilema). McDonald, Grant e Plaxton (2001) indicam que o fosetil de alumínio é um dos poucos fungicidas relatados com movimentação acro-basipetal, também com translocação de forma descendente na planta via floema, das folhas para as raízes. Por fim há os fungicidas mesostêmicos ou translaminares, que possuem como característica a epi-sistemicidade, em que parte do ativo tem alta afinidade pelas ceras epicuticulares e se redistribuem via pressão de vapor, e parte do ativo possui característica translaminar, que penetra e atravessa o mesófilo foliar.

Desde o surgimento da ferrugem asiática da soja no Brasil na Safra 2003/2004, Godoy *et al.* (2020) relatam que praticamente eram utilizados somente triazóis (sistêmicos) e estrobilurinas (mesostêmicas) no manejo desta enfermidade. A partir da safra 2014/2015, aumentou-se consideravelmente a adoção de fungicidas imóveis com diferentes mecanismos de ação, os denominados multissítios, no manejo da ferrugem asiática da soja.

Estas observações de Godoy *et al.* (2020) podem ser alguma das explicações sobre a perda de parte da eficácia dos grupos químicos triazóis e estrobilurinas no controle da ferrugem asiática da soja, nos ensaios de rede da Embrapa Soja. Ressalta-se que, o revés destes grupos químicos também foi observado pela cadeia produtiva da soja, não só para a ferrugem asiática, mas também para outras doenças como a mancha alvo (a.e. *Corynespora cassiicola*), a antracnose (a.e. *Colletotrichum truncatum*) entre outras.

Moléculas como o mancozebe, voltaram a ter grande importância. De acordo com a lista dos 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil, fornecida pelo IBAMA (2023), em 2014 foram comercializadas 12,3 mil toneladas do ingrediente ativo mancozebe. O clorotalonil nem aparecia neste banco de dados.

Já no ano de 2022, foram comercializadas 50,3 mil toneladas do ingrediente ativo mancozebe e 49,5 mil toneladas do ingrediente ativo clorotalonil (IBAMA, 2023). Sendo a cultura da soja o maior mercado consumidor de defensivos agrícolas do Brasil, estes dados sustentam o que se tem observado no campo: um aumento considerável na adoção de fungicidas multissítios para o manejo do complexo de doenças fúngicas neste cultivo.

Também em 2014, o grupo químico das carboxamidas foi introduzido no manejo de doenças foliares no mercado, a partir das moléculas fluxapiraxade (Orkestra[®] e Ativum[®]) e benzovindiflupir Elatus[®] e Vessarya[®]) (Agrolink, 2014). Os ativos deste grupo vêm perdendo rapidamente a sua eficácia agrônômica e, uma das razões pode ser o fato que as carboxamidas têm modo de ação nos fungos, parecidos com o das estrobilurinas. Hermann e Stenzel (2019) explicam que estes dois grupos químicos atuam na respiração mitocondrial dos fungos, e a FRAC Code List (2023) os agrupam na categoria C.

Contraditoriamente, existem formulações no mercado onde estes dois grupos químicos (C3, estrobilurinas e C2, carboxamidas) estão combinadas no mesmo produto. Hermann e Stenzel (2019) detalham que as carboxamidas bloqueiam a succinato desidrogenase, e as estrobilurinas inibem a citocromo ubiquinol oxidase, completando que ambos os produtos inibem a produção de ATP dos fungos, porém em etapas diferentes da rota metabólica.

A partir da safra 2018/2019, a fim de se reduzir os casos de resistência, surgiram as misturas tríplexes, onde Grilli (2019) informa sobre o lançamento de uma formulação contendo triazol, estrobilurina e carboxamida em um mesmo produto. Atualmente foram lançados outros tipos de combinações, também com misturas tríplexes, combinando sítios específicos como triazóis, estrobilurinas e multissítios, como o mancozebe e o clorotalonil.

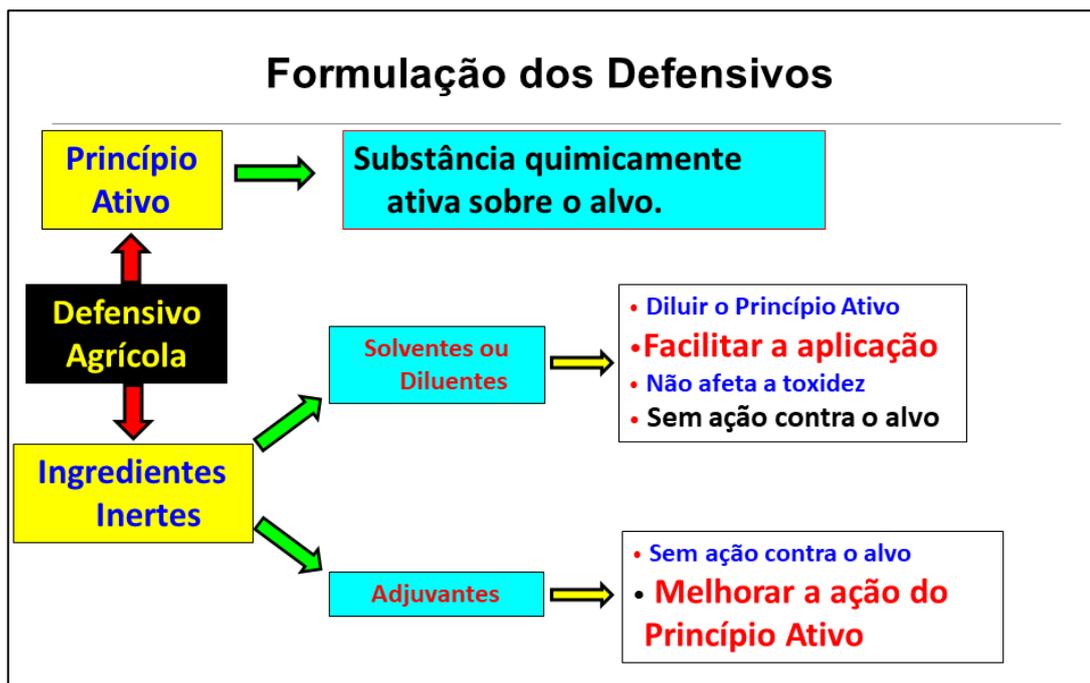
4. FORMULAÇÕES DOS FUNGICIDAS UTILIZADOS PARA A FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA

O mercado brasileiro dispõe de várias alternativas de formulações de defensivos agrícolas para uso no manejo fitossanitário das culturas. Knowles (2008) explica que um dos principais objetivos destas formulações é otimizar a atividade biológica do defensivo com segurança. Este autor completa que, devido à grande variedade de ingredientes ativos disponíveis, diferentes tipos de formulações foram desenvolvidos, dependendo principalmente de suas propriedades físico-químicas.

De acordo com Prisco (2009), um defensivo agrícola geralmente é formulado pela associação de: 1) Ingrediente ativo, que é o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia contra um determinado alvo, sendo obtido a partir de um produto técnico, por um processo de manufatura (químico, físico ou biológico) com concentrações definidas; 2) Inertes, que são substâncias que devem ser inativas, usadas apenas como veículos, diluentes, adjuvantes e ou complemento nas formulações.

Para que um ingrediente ativo atinja adequadamente o alvo, além do emprego de conhecimentos específicos sobre a sua eficiência biológica e praticabilidade agrônômica, são essenciais o uso da tecnologia de aplicação adequada. Outro ponto é o correto entendimento sobre as diferenças entre as formulações, especialmente quando se realiza misturas em tanque com grande quantidade de produtos. Yoshimura (2015) ilustra os aspectos gerais sobre a formulação de um defensivo agrícola na Figura 1.

Figura 1 – Aspectos gerais sobre a formulação de um defensivo agrícola



Fonte: Yoshimura (2015)

Discorrendo sobre as principais formulações disponíveis no mercado para a ferrugem asiática da soja (a.e. *Phakopsora pachyrhizi*), na data de publicação deste trabalho existiam 187 fungicidas comerciais registrados em diferentes formulações (Tabela 1).

Tabela 1 – Formulações dos 187 produtos registrados para o manejo da soja *Phakopsora pachyrhizi* na base Agrofit (2023)

Formulação	Produtos Registrados
CE ou EC - Concentrado Emulsionável	22
OD - Dispersão de Óleo ou Suspensão Concentrada em Óleo	10
SC - Suspensão Concentrada	98
SP - Pó Solúvel	2
WG - Grânulos Dispersíveis em Água	32
WP - Pó Molhável	23
Total Geral	187

Fonte: Autor utilizando dados adaptados de Agrofit (2023)

Explicando resumidamente cada uma destas seis formulações:

- CE (concentrado emulsionável): são formulações líquidas e homogêneas, para aplicação após a diluição em água, NBR 12679 (PRISCO, 2009). Quando diluídas no tanque de aplicação, as formulações CE formam uma emulsão espontânea, contendo surfactantes capazes de emulsionar a mistura (Croda, 2019);
- OD (dispersão em óleo ou suspensão concentrada em óleo): o ingrediente ativo sólido é disperso em óleo, que funciona como solvente. O ativo fica suspenso uniformemente na fase oleosa, sendo ideal para ativos sensíveis à água. Essas formulações têm sido utilizadas para um melhor espalhamento e penetração foliar, uma vez que o óleo da formulação age como um adjuvante (Croda, 2019);
- SC (suspensão concentrada): constituída por uma suspensão estável de ingredientes ativos em um veículo líquido, podendo conter os ativos dissolvidos para aplicação após a diluição em água, NBR 12679, (Prisco, 2009);
- SP ou PS (pó solúvel): trata-se do produto sólido que é dissolvido diretamente na água, formando uma solução (Azevedo e Freire, 2006);
- WG (grânulos dispersíveis em água): são formulações granuladas sólidas isentas de pó, geralmente com altas concentrações, que dispersam e dissolvem rapidamente quando adicionadas à água, por uma suspensão de partículas finas (Croda, 2019);
- PM ou WP (pó molhável): formulações sólidas na forma de pó, para aplicação sob a forma de suspensão após a dispersão em água (NBR 12679). As partículas sólidas são fortemente moídas, para serem diluídas em água (Prisco, 2009).

Sobre o momento de aplicação dos fungicidas, do total de 187 fungicidas registrados para a *Phakopsora pachyrhizi*, 101 deles são protetores. Ainda, 59 são formulações com ingredientes ativos isolados, 22 em misturas com dois ingredientes ativos e 20 em misturas com três ingredientes ativos (Tabela 2).

Tabela 2 – Combinações dos grupos químicos dos fungicidas protetores registrados para a *Phakopsora pachyrhizi* na base Agrofit (2023)

Grupo químico dos fungicidas	Ativos isolados	Dois ingredientes ativos	Três ingredientes ativos	Total
Carb + Clor	-	2	-	2
Carb + Cob	-	2	-	2
Carb + Tria + Mzb	-	-	2	2
Clor	21	-	-	21
Clor + Benz	-	2	-	2
Clor + Cob	-	1	-	1
Cob	9	-	-	9
Ditio	1	-	-	1
Estr + Carb + Clor	-	-	1	1
Estr + Mzb	-	1	-	1
Estr + Tria + Clor	-	-	4	4
Estr + Tria + Cob	-	-	3	3
Estr + Tria + Mzb	-	-	10	10
Mzb	28	-	-	28
Mzb + Benz	-	1	-	1
Mzb + Cob	-	3	-	3
Mzb + Desc	-	4	-	4
Tria + Clor	-	5	-	5
Tria + Mzb	-	1	-	1
Total Geral	59	22	20	101

Fonte: Autor utilizando dados adaptados de Agrofit (2023). **Legenda de abreviações dos grupos químicos dos fungicidas:** Carb: carboxamida; Tria: triazol; Clor: clorotalonil; Cob: cobre; Ditio: ditiocarbamato diferente do mancozebe; Mzb: mancozebe; Benz: benzimidazol e Desc: desconhecido.

A maioria das formulações contendo fungicidas imóveis (mancozebe, clorotalonil e os cúpricos) tem dificuldades de compatibilidade em misturas de tanque, sendo necessárias algumas práticas específicas. Boff *et al.* (2019) explicam parte destas dificuldades para o mancozebe, relatando que este ativo é um composto instável em água, podendo ser facilmente decomposto pela interação com fatores ambientais.

Dos 50 produtos registrados no Agrofit (2023) com o ativo mancozebe, 19 deles são apresentados na formulação WG (grânulos dispersíveis em água) e 21 como WP (pó molhável). Apenas 10 são apresentados na formulação OD (dispersão em óleo), com o mancozebe sendo formulado em base líquida (Tabela 3).

Tabela 3 – Formulações dos 50 produtos comerciais com o i.a. mancozebe registrados para a *Phakopsora pachyrhizi* na base Agrofit (2023)

Formulação	Número de Produtos Registrados no MAPA
OD - Dispersão de Óleo ou Suspensão Concentrada em Óleo	10
WG - Grânulos Dispersíveis em Água	19
WP - Pó Molhável	21
Total Geral	50

Fonte: Autor utilizando dados adaptados de Agrofit (2023)

Já os fungicidas cúpricos ainda são pouco utilizados na cultura da soja. Talvez devido aos resultados inferiores encontrados nos ensaios de rede da Embrapa Soja, quando comparados ao mancozebe e ao clorotalonil (Godoy *et al*, 2023).

Godoy *et al.* (2018) relataram menores produtividades nos ensaios de rede da Embrapa Soja, para os tratamentos com fungicidas multissítios utilizados isoladamente, sendo que o tratamento com oxiclreto de cobre 294 g i.a. ha⁻¹ não diferiu da testemunha sem fungicida. Apenas 18 produtos contendo cobres em suas formulações estão registrados na base Agrofit (2023) do MAPA (Tabela 4).

Tabela 4 – Formulações dos 18 produtos cúpricos registrados para a *Phakopsora pachyrhizi* na base Agrofit (2023)

Formulação	Número de Produtos Registrados no MAPA
OD - Dispersão de Óleo ou Suspensão Concentrada em Óleo	3
SC - Suspensão Concentrada	12
WG - Grânulos Dispersíveis em Água	2
WP - Pó Molhável	1
Total Geral	18

Fonte: Autor utilizando dados adaptados de Agrofit (2023)

Fechando os fungicidas protetores, as formulações contendo clorotalonil somam 36 produtos na base Agrofit do MAPA (2023) (Tabela 5).

Tabela 5 – Formulações dos 36 produtos contendo clorotalonil registrados para a *Phakopsora pachyrhizi* na base Agrofit (2023)

Formulação	Número de Produtos Registrados no MAPA
SC - Suspensão Concentrada	31
WG - Grânulos Dispersíveis em Água	5
Total Geral	36

Fonte: Autor utilizando dados adaptados de Agrofit (2023)

McGrath (2004) explica que os fungicidas multissítios interferem em diferentes pontos metabólicos do fungo, com papel importante no manejo antirresistência. Em razão da menor sensibilidade de fungos aos multissítios na cultura da soja, estes produtos têm sido constantemente reavaliados, de forma a aumentar as opções de controle com doenças na cultura da soja (Godoy *et al.*, 2018).

Sobre os mecanismos de ação deste dois fungicidas multissítios, Juliatti, Silva Júnior e Cardoso (2022) conceituam que o mancozebe atua reagindo com enzimas e compostos sulfidrílicos presentes na célula fúngica, interferindo em diversos processos metabólicos, como por exemplo a respiração mitocondrial. Estes mesmos autores citam que o clorotalonil altera de forma irreversível a permeabilidade da membrana plasmática na célula fúngica, reagindo com compostos que contém grupos tióis e amino. Em ambos fungicidas, vários processos metabólicos são interrompidos, com a célula fúngica morrendo em seguida.

Reis e Bressolin (2007) reforçam que os fungicidas multissítios têm diferentes formas de ação, apresentando baixo risco de resistência. Hermann e Stenzel (2019) confirmam isso, relatando não haver quaisquer sinais de desenvolvimento de resistência a campo ao longo de décadas. Contudo, Chechi *et al.* (2020) complementam que tais características favorecem perdas dos produtos aplicados por lixiviação pela água da chuva e por fotodegradação, confirmado também por Yoshimura (2015). Assim sendo, o ideal é que as formulações com este grupo de fungicidas sejam associadas a outros grupos químicos.

Os fungicidas multissítios ainda têm campos de estudo e informações mais comumente relacionadas à fitopatologia. É necessária também a busca por maior amplitude de conhecimentos, especialmente para a tecnologia de aplicação, como por exemplo, referentes às propriedades físico-químicas e o espectro de gotas das caldas com misturas de tanque utilizadas no campo.

5. QUALIDADE DA CALDA E ESPECTRO DE GOTAS DAS APLICAÇÕES

Na tecnologia de aplicação de agroquímicos é fundamental um profundo conhecimento sobre a qualidade da calda que será pulverizada. O uso correto destas informações possibilitará uma melhor eficácia dos produtos aplicados. Além disso, poderá minimizar impactos ambientais e o desenvolvimento de resistência dos patógenos aos agroquímicos. Gazziero *et al.* (2021) complementam outro ponto de atenção, sobre a compatibilidade e a interação dos produtos adicionados às misturas em tanque.

Ramos e Araújo (2006), Azevedo (2015) e Pereira, Moura e Pinheiro (2015) enumeram alguns dos fatores preponderantes para boas caldas de pulverização. Estes autores consideram que o emprego correto e cuidadoso dos oito fatores listados a seguir, contribuirão para uma melhor qualidade da calda, assegurando a utilização eficiente dos produtos.

1) Concentrações corretas dos produtos: seguindo-se as dosagens recomendadas em bula pelos fabricantes, evitando subdosagens que podem reduzir a eficácia dos ingredientes ativos, ou a superdosagem que pode induzir a eventos de resistência dos patógenos;

2) Homogeneidade: a calda deve ser completamente homogênea, garantindo uma aplicação uniforme em toda a área aplicada;

3) pH da calda: que pode variar em função do agroquímico utilizado, sendo que alguns produtos têm sua melhor eficácia verificada em determinados intervalos de pH. Para isso é imprescindível ajustar o pH da calda às recomendações do fabricante;

4) Qualidade da água de preparo da calda: sendo o principal solvente dos produtos pulverizados, águas com altos teores de sais, materiais em suspensão e ou pH extremos, podem afetar a eficácia do agroquímico;

5) Equipamento utilizado na aplicação: é imperativo o uso de máquinas calibradas e em bom estado de funcionamento;

6) Condições meteorológicas durante a aplicação: velocidade do vento, umidade relativa e temperatura podem influenciar a eficácia da aplicação, bem como riscos de deriva;

7) Adjuvantes: na maioria das vezes, seu uso na calda melhora a eficácia dos agroquímicos. Podem ser surfactantes, espalhantes, entre outros, que ajudam na adesão, penetração e uniformidade da calda aplicada nas plantas;

8) Época e modo de aplicação: alguns agroquímicos têm melhor performance em determinadas fases fenológicas das plantas. Mais uma vez é essencial seguir as recomendações contidas na bula do produto.

O espectro de gotas de pulverização é conceituado por Antuniassi *et al.* (2021) como a distribuição de tamanhos de gotas produzidas durante o processo de aplicação. A seleção adequada deste espectro de gotas é crucial para a eficiência da pulverização, minimizando a deriva. Esta amplitude de tamanhos de gotas gera uma população de gotas, com inúmeros indivíduos de diferentes tamanhos, com distribuição em uma curva normal.

Kruger *et al.* (2019) explicam que alguns dos fatores que afetam diretamente o tamanho das gotas e a qualidade do espectro gerado são as formulações dos produtos utilizados e os adjuvantes contidos na solução pulverizada. Estes autores completam que o tamanho das gotas também é influenciado pelo tipo da ponta de pulverização e pela pressão utilizada pelo equipamento, podendo produzir diferentes tamanhos de gotas.

Carvalho *et al.* (2017) demonstram que, na prática, as classes de tamanhos de gotas indicam a capacidade de cobertura dos alvos pela pulverização, e sua penetração no dossel da cultura. As gotas menores, com menores diâmetros (médias, finas e muito finas,) possuem maior capacidade de penetração no baixeiro das plantas, devido à maior população de gotas por centímetro quadrado, contudo apresentam maiores problemas com relação à deriva (Carvalho *et al.*, 2017).

Os espectros de pulverização típicos para aplicações de agroquímicos incluem diferentes classes de gotas, geralmente classificadas em oito classes (Figura 2).

Figura 2 – Classificação das gotas de pulverização conforme o Diâmetro da Mediana Volumétrica (DMV)

Categoria	DMV aproximado (μm)
Extremamente Fina	100
Muito Fina	100-150
Fina	150-190
Média	190-275
Grossa	275-350
Muito Grossa	350-480
Extremamente Grossa	480-660
Ultra Grossa	660

Adaptado de ASABE (2020)

Os agricultores preferencialmente devem seguir as recomendações dos fabricantes dos agroquímicos, buscando as condições edafoclimáticas e operacionais específicas para o

momento da aplicação. Práticas de manejo, como a calibração adequada do equipamento de pulverização, também podem influenciar significativamente o espectro de gotas e, conseqüentemente, a eficácia da aplicação.

A escolha do espectro de pulverização adequado depende de fatores como a formulação do agroquímico, o alvo, a fase fenológica da cultura, equipamento utilizado e as condições meteorológicas. A busca do equilíbrio entre cobertura eficaz e os riscos com deriva são essenciais para um melhor desempenho das aplicações (Wilson, 2022).

Antuniassi *et al.* (2021) explicam sobre o conceito do diâmetro da mediana volumétrica (DMV), como um parâmetro cujo diâmetro de gota que divide a população de gotas pulverizadas em duas partes iguais. A soma dos volumes das gotas de diâmetro menor que esta medida é igual à soma dos volumes das gotas de diâmetro maior que a mesma medida. Hewitt (1992) e Wilson (2022) completam que alguns rótulos de agroquímicos especificam o tamanho de gota, bem como a ponta de pulverização recomendada para o produto aplicado.

Vários métodos e tecnologias são utilizados para medir e analisar o espectro de gotas na aplicação de agroquímicos. Li *et al.* (2022) citam como exemplo a difração a laser, associada a softwares que armazenam, analisam e comparam os dados das gotas avaliadas. Tuck, Ellis e Miller (1997) também comentam sobre o uso de traçadores fluorescentes e a análise espectral, como métodos que podem melhorar a precisão das medições desta deposição de gotas.

Carvalho *et al.* (2017) fazem referência à importância do entendimento sobre as propriedades físico-químicas das formulações de agroquímicos, como por exemplo a viscosidade e a tensão superficial. Esses autores completam que estas propriedades podem influenciar o tamanho das gotas e o potencial de deriva da calda pulverizada, reforçando também sobre as diferenças existentes entre as formulações dos agroquímicos.

6. TRANSLOCAÇÃO E ABSORÇÃO DOS FUNGICIDAS

Outro tema relevante é sobre a translocação dos fungicidas sistêmicos utilizados na cultura da soja, sendo ainda bastante reduzidos os trabalhos disponíveis sobre o assunto. Sabe-se muito pouco sobre a penetração e a mobilidade dos ingredientes ativos nas plantas. Praticamente não há medições da quantidade destes ativos que penetram nas folhas, bem como se algum deles pode seguir fluxos de seiva alternativos. Como a maior parte da calda pulverizada atinge o terço superior dos cultivos, o acervo de dados sobre a proteção dos terços médio e inferior com estes produtos ainda é restrito.

Sobre a translocação dos fungicidas aplicados nas culturas, existem dois possíveis pontos de absorção: as folhas e ou as raízes. Nas folhas, a absorção acontece principalmente por sua interação com a cutícula, morfológicamente constituída por uma bicamada fosfolipídica, composta por cera, pectina e celulose, camadas estas com grande concentração de lipídeos, o que confere baixa afinidade dela com a água (Taiz e Zeiger, 2016).

Instituto Phytus (2018) explica que os componentes hidrofílicos da cutícula se encontram principalmente na cutina e nas faixas de pectina, e que como a cutícula das folhas é hidratada, a água possui grande importância no componente hidrofílico de difusão. Em alguns locais da superfície foliar, Stefanello *et al.* (2017) informam que a cutícula é mais fina, como na base dos pelos epidérmicos e sobre as células-guarda, caracterizando estas áreas como sítios de penetração preferenciais para as formulações dos produtos lipossolúveis (Oliveira Jr; Constantin; Inoue, 2011).

Stefanello *et al.* (2017) comentam sobre a penetração de substâncias nas folhas como um processo passivo impulsionado por gradientes de concentração, citando a Lei de Fick (1855), onde o gradiente de concentração é a força motriz da difusão. As taxas de penetração por difusão de qualquer solução aplicada externamente sobre a superfície da folha dependem tanto da sua concentração na superfície, como da concentração no interior da folha.

Instituto Phytus (2018) e Stefanello *et al.* (2017) detalham que a absorção dos fungicidas, quando pulverizados sobre o dossel vegetativo das plantas, acontece principalmente pela interação entre a calda pulverizada e a cutícula das folhas. Os mesmos autores citam que esta movimentação pode ser explicada pela soma de três fatores: 1) dissolução na cutícula; 2) difusão através da cutícula e 3) dissolução no apoplasto (meio aquoso) da superfície interna da cutícula. Ainda, Madalosso *et al.* (2018) citam que a penetração cuticular ocorre por difusão

passiva, onde não há consumo de energia, e que a espessura da cutícula é um importante fator na absorção dos produtos.

Sobre a absorção de produtos químicos pelas folhas, Stefanello *et al.* (2017) comentam sobre a importância da tensão superficial da calda pulverizada e da lipofilicidade e molhabilidade da superfície foliar, como fatores determinantes para a retenção dos produtos. O intervalo de tempo entre a aplicação e a ocorrência de chuvas após a pulverização também afetam a absorção, podendo promover sua lixiviação (Instituto Phytus, 2018).

Como um estudo auxiliar ao tema deste trabalho, foi feita uma análise bibliométrica utilizando a metodologia PRISMA (*Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses*) referenciada por Moher *et al.* (2009). Utilizaram-se três sintaxes de busca com as palavras-chave, 1) "*spray quality*" AND "*fungicide**" AND "*soybean rust*"; 2) "*translocation*" AND "*fungicide**" AND "*soybean rust*" e 3) "*copper*" AND "*fungicide**" AND "*soybean rust*".

Foram encontradas apenas 120 publicações neste campo de conhecimento, sendo 114 publicações oriundas da base Scopus e 6 publicações da base Web of Science. Reforça-se, portanto, a necessidade de mais estudos e a busca por maiores informações.

7. O COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE

O foco principal das pesquisas deste trabalho foi avaliar o complexo químico sistêmico de cobre. O produto testado foi o Fulland[®], fertilizante foliar com 3,5% de cobre e densidade de 1,33 g mL⁻¹.

De acordo com a Satis (2023), fabricante e detentora da patente do produto, o Fulland[®] é uma molécula única, produzida a partir da fusão atômica de vários ativos e aditivos, cuja formulação permanece em segredo industrial. Satis (2023) explica que este processo de formulação confere uma alta sistemicidade ao produto, possibilitando o deslocamento ascendente e descendente do produto pelas plantas.

Com isso, há a possibilidade de sua associação com outros produtos, favorecendo a translocação de moléculas sistêmicas em combinação, pelo movimento acro-basipetal. Em teoria, é possível que este produto seja uma formulação com “cobre sistêmico”, assim como também é possível que seja um “fungicida multissítio” com possibilidade de translocação pelas plantas. Em várias situações de campo, o produto não apresenta problemas de compatibilidade com quaisquer misturas de tanque.

Tais observações podem ser comprovadas rotineiramente em áreas comerciais, no manejo da ferrugem asiática da soja *Phakopsora pachyrhizi*, bem como no complexo da mancha-branca do milho, causada pelos fungos *Phaeosphaeria maydis*, *Phyllosticta maydis*, *Phoma sorghina* e a bactéria *Pantoea ananatis*. Todavia, ainda pode-se explicar muito pouco sobre o porquê destas respostas obtidas no campo.

Citando alguns exemplos, Pereira, Santinato e Lauar (2010) relataram que o produto comercial Fulland a 2,0 L ha⁻¹ apresentou ação fungicida sobre a ferrugem do cafeeiro (a.e. *Hemileia vastatrix*), e que se associado aos fungicidas triazóis e estrobilurinas comportou-se similarmente aos hidróxidos de cobre, podendo substituí-los. Silva Júnior *et al.* (2019) concluíram que, para a cultura do cafeeiro, a associação do complexo químico sistêmico de cobre (neste trabalho citado como etilfosfonato de cobre) com fungicidas sistêmicos aumentou o controle da desfolha, melhorou o controle da mancha de phoma (a.e. *Phoma* spp.) e aumentou a produtividade do cafeeiro. Silva Júnior *et al.* (2013) constataram que o etilfosfonato de cobre aplicado tanto no sulco de plantio, como nas folhas, reduziu a severidade da podridão radicular do feijoeiro (a.e. *Fusarium solani*).

As melhores performances do produto Fulland[®] no campo são observadas com sua associação em uma mesma aplicação com outros ativos fungicidas. Aparentemente, o produto

favorece ou facilita a translocação de outras moléculas para os terços inferiores das plantas, quando comparado aos mesmos ingredientes ativos aplicados em separado.

Neste contexto, este trabalho buscou a coleta de informações sobre os temas: qualidade da calda de aplicação, manejo da ferrugem asiática da soja e a mensuração da translocação de fungicidas pelas plantas, tendo com pilar central de estudos, as interações de três fungicidas comerciais com o complexo químico sistêmico de cobre.

Ao longo desta Tese, estes três temas foram divididos em mais dois Capítulos:

Capítulo II. Propriedades físico-químicas, estabilidade de caldas e espectro de gotas do complexo químico sistêmico de cobre: interações com fungicidas e adjuvantes utilizados na soja.

Capítulo III. Complexo químico sistêmico de cobre no manejo da ferrugem asiática da soja: interação com três formulações de fungicidas e translocação dos ingredientes ativos nas plantas.

8. OBJETIVOS

8.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o complexo químico sistêmico de cobre sobre três vértices: qualidade da calda de aplicação, manejo da ferrugem asiática da soja e como potencializador da translocação dos ingredientes ativos fungicidas nas plantas.

8.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Analisar as propriedades físico-químicas, estabilidade de caldas e o espectro de gotas do complexo químico sistêmico de cobre, e se há algum tipo de interação com três fungicidas e dois adjuvantes;
- 2) Avaliar se há sinergismo do complexo químico sistêmico de cobre com três formulações de fungicidas, no manejo da ferrugem asiática da soja *Phakopsora pachyrhizi* em condições de campo;
- 3) Determinar se o complexo químico sistêmico de cobre favorece a translocação de sete ingredientes ativos fungicidas em plantas de soja.

REFERÊNCIAS

AGROFIT – SISTEMA DE AGROTÓXICOS FITOSSANITÁRIOS. **Consulta de produtos formulados**, 2023. Disponível em: https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 05 dez. 2023.

AGROLINK. **Syngenta lança ELATUS™: uma tecnologia inovadora no combate da ferrugem asiática da soja**. [S.l.], 2014. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/noticias/syngenta-lanca-elatus-uma-tecnologia-inovadora-no-combate-a-ferrugem-asiatica-da-soja_192317.html. Acesso em: 05 dez. 2023.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERING. **ASABE S572.3: Spray nozzle classification by droplet spectra**. St. Joseph, MI: ASABE, 2020.

ANTUNIASSI, U. R.; CARVALHO, F. K.; MOTA, A. A. B.; CHECHETTO, R. G. **Entendendo a tecnologia de aplicação**. 2. ed. rev. e ampl. Botucatu, SP: FEPAF, 2021. 64 p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DAS EMPRESAS DE PRODUTOS FITOSSANITÁRIOS. **Registros versus filas**. São Paulo, 2021. Disponível em: <https://www.aenda.org.br/artigo/registros-versus-filas-mar-21/>. Acesso em: 27 nov. 2023.

AZEVEDO, L. A. S. **Misturas de tanque de produtos fitossanitários: teoria e prática**. Rio de Janeiro: IMOS Gráfica e Editora, 2015. 230 p.

AZEVEDO, F. R.; FREIRE, F. C. O. Tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas. **Embrapa Documentos**, [s.l.], n. 102, 2006. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/426350/1/Dc102.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2023.

BALBINOT JUNIOR, A. A.; FERREIRA, A. S.; WERNER, F.; SILVA, M. A. A.; ZUCARELI, C. Índice de área foliar da soja em função da redução da densidade de semeadura. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, [s.l.], n. 17, nov. 2018. Embrapa Soja, Londrina, PR.

BOFF, J. S. *et al.* Water temperatures and the preparation of mancozebe. **Perspective**, Erechim, v. 43, n. 163, p. 99-106, set. 2019.

BOLLER, W.; FORCELINI, C. A.; HOFFMANN, L. L. Tecnologia de aplicação de fungicidas - Parte I. **Revisão Anual de Patologia de Plantas**, [s.l.], v. 15, p. 243-276, 2007.

BOLLER, W. *et al.* Riscos e oportunidades para aplicações de fungicidas com volumes de calda reduzidos. **Plantio Direto & Tecnologia Agrícola**, [s.l.], art. 43, 2020. Disponível em: <https://plantiodireto.com.br/artigos/43>. Acesso em: 10 abr. 2024.

CAO, H.; FOLAN, P. Product life cycle: The evolution of a paradigm and literature review from 1950–2009. **Production Planning & Control**, [s.l.], v. 23, n. 8, p. 641–662, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09537287.2011.577460>. Acesso em: 11 nov. 2023.

CARVALHO, F. K. *et al.* Viscosity, surface tension and droplet size of sprays of different formulations of insecticides and fungicides. **Crop Protection**, [s.l.], v. 101, p. 19–23, 2017. doi: 10.1016/j.cropro.2017.07.014.

CHECHI, A.; GHISSI-MAZETTI, V. C.; ZUCHELLI, E.; DEUNER, C. C.; FORCELINI, C. A.; BOLLER, W. In vivo sensitivity of *Phakopsora pachyrhizi* to fungicides. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 50, n. 1, 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Brasil). **Compêndio de Estudos CONAB: A produtividade da soja: análises e perspectivas**. Brasília-DF, v. 10, 2017.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Brasil). **Acompanhamento da Safra Brasileira 2023: terceiro levantamento**. Brasília, DF, 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/safra/gaos/boletim-da-safra-de-gaos>. Acesso em: 16 nov. 2023.

CRODA (Empresa). **The Formulator's Toolbox**. [S.l.]: Croda, 2019, p. 1-80. Disponível em: link. Acesso em: 05 jan. 2024.

CUNHA, J. P. A. R.; JULIATTI, F. C.; REIS, E. F. Tecnologia de aplicação de fungicida no controle da ferrugem asiática da soja: resultados de oito anos de estudos em Minas Gerais e Goiás. **Bioscience Journal [online]**, [s.l.], v. 30, n. 4, p. 950–957, 2014. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/view/20907>. Acesso em: 10 nov. 2023.

DAVIES, J. P.; CHRISTENSEN, C. A. Developing transgenic agronomic traits for crops: Targets, methods, and challenges. **Methods in Molecular Biology**, [s.l.], v. 1864, p. 343-365, 2019. doi:10.1007/978-1-4939-8778-8_22. PMID: 30415346.

DEBORTOLI, M. P.; *et al.* Efeito do arranjo de plantas sobre o progresso de ferrugem asiática na soja. **Revista da Sociedade Brasileira de Fitopatologia**, [s.l.], v. 31, n. 1, p. 129, 2006.

DEBORTOLI, M. P.; *et al.* Efeito dos espectros de gota associados a diferentes arquiteturas de cultivares de soja no controle da ferrugem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s.l.], v. 47, n. 7, p. 920-927, 2012.

DOMINGUES, L. S. **Influência de cultivares e densidades de plantas sobre a eficácia de proteção química no patossistema soja *Phakopsora pachyrhizi***, 2011. 122 f. Dissertação (Mestrado em Fitopatologia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2011.

FERREIRA, M. C.; OLIVEIRA, J. R. G. Aplicação de fungicidas na cultura da soja com pulverizador costal pressurizado e manual elétrico com bico rotativo para volume baixo. Parte 1: Cobertura. *In*: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS, 4., 2008, Ribeirão Preto, SP. **Artigos completos [...]**, Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2008. p. 10.

FICK, A. On liquid diffusion. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, [s.l.], v. 10, p. 31-39, 1855.

FUNGICIDE RESISTANCE ACTION COMMITTEE. **FRAC code list**: fungal control agents sorted by cross-resistance pattern and mode of action. [S.l.] 2023. Disponível em: https://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-code-list/frac-code-list-2023---final.pdf?sfvrsn=78bc4e9a_2. Acesso em: 09 dez. 2023.

GAZZIERO, D. L. P.; OLIVEIRA, R. B.; OVEJERO, R. F. L.; BARBOSA, H. N.; PRECIPITO, L. M. B. Manual técnico para subsidiar a mistura em tanque de agrotóxicos e afins. **Embrapa Soja**, Londrina, 2021. (Documentos 437)

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica Embrapa Soja**, Londrina, n. 119, 2016. 6 p.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas multissítios no controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica Embrapa Soja**, Londrina, n. 144, 2018. 17 p.

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

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica Embrapa Soja**, Londrina, n. 195, 2023. 28 p.

GRILI, M. Bayer lança fungicida Fox Xpro para safra de soja 19/20. **Revista Cultivar**, [s.l.], 2019. Disponível em: <https://revistacultivar.com.br/noticias/bayer-lanca-fungicida-fox-xpro-para-safra-de-soja-19-20>. Acesso em: 10 dez. 2023.

HERMANN, D.; STENZEL, K. FRAC mode-of-action classification and resistance risk of fungicides. In: WAGNER, J. *et al.* **Modern crop protection compounds**. Weinheim: Wiley-VCH, 2019. p. 589–608. doi:10.1002/9783527699261.ch14.

HESS, S. C.; NODARI, R. Agrotóxicos no Brasil: panorama dos produtos entre 2019 e 2022. **Revista Ambientes em Movimento**, [s.l.], v. 2, n. 2, p. 39-52, 2022.

HEWITT, A. J. Droplet size spectra produced by the X15 stacked spinning-disc atomizer of the Ulvamast Mark II sprayer. **Crop Protection**, [s.l.], v. 11, n. 3, p. 221–224, 1992. doi:10.1016/0261-2194(92)90040-c.

HOLTZ, V.; COUTO, R. F.; OLIVEIRA, D. G.; REIS, E. F. Deposição de calda de pulverização e produtividade da soja cultivada em diferentes arranjos espaciais. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 44, n. 8, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20130783>. Acesso em: 08 nov. 2023.

IBAMA. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002**. [S.l.], 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e->

biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios.
Acesso em: 08 nov. 2023.

INSTITUTO PHYTUS. **Fisiologia e mobilidade de produtos químicos**. Santa Maria: Instituto Phytus, 2018. Curso de Extensão Atualizações Phytus, 2018. Sumários dos Módulos I, II, III e IV.

JULIATTI, F. C.; BELOTTI, I. F.; JULIATTI, B. C. M. Mancozebe associado a triazóis e estrobilurinas no manejo da ferrugem da soja. *In*: REUNIÃO DE PESQUISA DE SOJA, 34, 2014, Londrina. **Resumos [...]**. Londrina: Embrapa, 2014. p. 253-254.

JULIATTI, F. C.; SILVA JÚNIOR, M. B.; CARDOSO, A. M. S. **Fungicidas multissítios e produtos à base de cobre no reforço de fungicidas sítios específicos para manejo de doenças foliares da soja**. Araxá-MG, Satis, 2022. Ebook Técnico Sobre Manejo de Doenças na Soja.

KNOWLES, A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals. **Environmentalist Systems and Decisions**, [s.l.], v. 28, p. 35-44. Springer Science+Business Media, 2008. doi:10.1007/s10669-007-9045-4.

KOTLER, P. Competitive strategies for new product marketing over the life cycle. **Management Science**, [s.l.], v. 12, p. 104-119, 1965. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1287/mnsc.12.4.B104>. Acesso em: 12 dez. 2023.

KRUGER, G. R.; KLEIN, R. N.; OGG, C. L.; VIEIRA, B. C. **Spray Drift of Pesticides**. Lincoln, NE. Portal: Nebraska Extension G1773, 2019. Disponível em: <https://extensionpubs.unl.edu/publication/g1773/pdf/view/g1773-2019.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2024.

LI, L. *et al.* Effect of flight velocity on droplet deposition and drift of combined pesticides sprayed using an unmanned aerial vehicle sprayer in a peach orchard. **Frontiers in Plant Science**, [s.l.], v. 13, p. 981494, 2022. doi:10.3389/fpls.2022.981494.

MACIEL, C. F. S.; *et al.* Distribuição volumétrica e espectro de gotas das pontas hidráulicas LD 11002 e MAG-2. **Revista Engenharia na Agricultura**, [s.l.], v. 25, n. 3, p. 183-199, 2017. Viçosa.

MANEJO DE RESISTÊNCIA BRASIL. **Aplicativo desenvolvido pelos Comitês de Ação a Resistência aos fungicidas, herbicidas e inseticidas no Brasil**. [S.l.], 2023. Disponível em: https://play.google.com/store/apps/details?id=com.diegooldias.comitesacoes&hl=pt_BR&gl=US&pli=1. Acesso em: 22 dez. 2023.

McDONALD, A. E.; GRANT, B. R.; PLAXTON, W. C. Phosphite (phosphorous acid): Its relevance in the environment and agriculture and influence on plant phosphate starvation response. **Journal of Plant Nutrition**, [s.l.], v. 24, n. 10, p. 1505-1519, 2001.

McGRATH, M. T. What are fungicides? **The Plant Health Instructor**, [s.l.], v. 4, 2004. DOI:10.1094/PHI-I-2004-0825-01. Disponível em: <https://www.apsnet.org/edcenter/intr opp/topics/Pages/Fungicides.aspx>. Acesso em: 22 dez. 2023.

- MOHER, D.; LIBERATI, A.; TETZLAFF, J.; ALTMAN, D. G. Preferred reporting items for systematic reviews and meta-analyses: the PRISMA statement. **BMJ**, [s.l.], v. 339, p. b2535, 2009. doi:10.1136/bmj.b2535.
- NETTO, A.; SACON, D.; GALLINA, A.; FOCESATTO, M.; STEFANSKI, F. S.; MILANESI, P. M. Use of systemic fungicides combined with multisite to control of asian rust and soybean yield. **Colloquium Agrariae**, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 101-108, 2020. ISSN: 1809-8215. Disponível em: <https://revistas.unoeste.br/index.php/ca/article/view/3218>. Acesso em: 15 mar. 2024.
- OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, S.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2001. 348 p.
- PEREIRA, R. B.; MOURA, A. P.; PINHEIRO, J. B. Tecnologia de aplicação de agrotóxicos em cultivo protegido de tomate e pimentão. **Circular Técnica Embrapa Hortaliças**, Brasília-DF, 2015.
- PEREIRA, E. M.; SANTINATO, R.; LAUAR, A. N. Efeito do Fulland (fosfito de cobre) em substituição ao hidróxido de cobre, associado a triazóis e estrobirulinas no controle da ferrugem do cafeeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 36., 2010, Guarapari. **Anais [...]**. Brasília, DF: Embrapa Café, 2010. (1 CD-ROM), 1 p.
- PRISCO, R. C. B. Formulações de inseticidas e raticidas. **Instituto Biológico**, [s.l.], v. 71, n. 1, p. 93-96, jan./jun. 2009.
- RAMOS, H. H.; ARAÚJO, D. Preparo da calda e sua interferência na eficácia de agrotóxicos. **Hypertexto**, 2006. Disponível em: http://www.infobibos.com.br/Artigos/2006_3/V2/index.htm. Acesso em: 12 mar. 2024.
- REIS, E. M.; BRESOLIN, A. C. R. Fungicidas: aspectos gerais. **Revista Plantio Direto**, Passo Fundo, edição 97, jan./fev. 2007. Disponível em: http://www.plantiodireto.com.br/?body=cont_int&id=777. Acesso em: 20 out. 2022.
- SATIS. **Fulland**: características do produto, 2023. Disponível em: <https://www.satis.ind.br/produto/fulland>. Acesso em: 22 dez. 2023.
- SILVA JÚNIOR, M. B. *et al.* Fosfito de cobre no manejo da podridão radicular do feijoeiro. **Tropical Plant Pathology**, [s.l.], v. 38, p. 244, ago. 2013. Suplemento. Edição dos Resumos do XLVI Congresso Brasileiro de Fitopatologia, Ouro Preto, MG, ago. 2013.
- SILVA JÚNIOR, M. B. *et al.* Etilfosfonato de cobre, fungicidas e fertilizantes foliares no manejo da mancha de Phoma do cafeeiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, X, 2019, Vitória-ES. **Anais [...]**. 2019. ISSN: 1984-9249.
- STEFANELLO, M. T.; MADALOSSO, M. G.; BALARDIN, R. S.; MARQUES, L. M. Como se movem os fungicidas? **Cultivar Grandes Culturas**, v. XVIII, p. 20⁻², 2017.
- TAGLIAPIETRA, E. L. *et al.* Optimum leaf area index to reach soybean yield potential in subtropical environment. **Agronomy Journal**, [s.l.], v. 10, p. 932-938, 2018.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016. 888 p.

TEKIC, A.; TEKIC, Z.; ZORAN, A. Customer Co-Creation throughout the Product Life Cycle. **International Journal of Industrial Engineering and Management**, [s.l.], v. 4, p. 43-49, 2013. doi:10.24867/IJIEM-2013-1-106.

TORMEN, N. R. *et al.* Deposição de gotas no dossel e controle químico de *Phakopsora pachyrhizi* na soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.], v. 16, n. 7, p. 802-808, 2012.

TUCK, C. R.; ELLIS, M. C. B.; MILLER, P. C. H. Techniques for measurement of droplet size and velocity distributions in agricultural sprays. **Crop Protection**, [s.l.], v. 16, n. 7, p. 619–628, 1997. doi:10.1016/s0261-2194(97)00053-7.

TWIZEYIMANA, M.; HARTMAN, G. L. Culturing *Phakopsora pachyrhizi* on detached leaves and urediniospore survival at different temperatures and relative humidities. **Plant Disease**, [s.l.], v. 94, p. 1453-1460, 2010.

YOSHIMURA, A. M. **Formulação dos Defensivos Agrícolas**. [S.l.] 2015. Material Técnico Desenvolvido pelo Consultor.

WILSON, J. Understanding Droplet Size. **The Pesticide Environmental Stewardship (PES)**, 2022. Disponível em: <https://pesticidestewardship.org/pesticide-drift/understanding-droplet-size/>. Acesso em: 12 mar. 2024.

ZUNTINI, B.; ALVAREZ, R. C. F.; THEODORO, G. F.; ZUFFO, A. M. Effect of adding fungicide to mixtures of triazoles and strobilurins in the control of downy mildew and Asian soybean rust. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [s.l.], v. 49, n. 0, 2019. doi:10.1590/1983-40632019v49i53688.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, ESTABILIDADE DE CALDAS E ESPECTRO DE GOTAS DO COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE: INTERAÇÕES COM FUNGICIDAS E ADJUVANTES UTILIZADOS NA SOJA

RESUMO

O manejo da ferrugem asiática da soja continua sendo um grande desafio para os agricultores. Uma nova alternativa que pode melhorar a qualidade deste manejo é a adição do complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) às caldas fungicidas, incrementando a movimentação e a eficácia dos produtos. Contudo, ainda não se conhece detalhadamente a interação do CQSCu com alguns fungicidas e adjuvantes. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o CQSCu, combinado com dois adjuvantes (éster metilado de óleo de soja e ácido fosfórico) e três fungicidas comerciais (protioconazole + trifloxistrobina + bixafen, tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe e fluxapiroxade + piraclostrobin), quanto às propriedades físico-químicas e estabilidade das caldas e ao espectro de gotas formadas no processo de pulverização hidráulica. Foram avaliados o pH, a condutividade elétrica, a tensão superficial, a estabilidade de caldas, o diâmetro da mediana volumétrica (DMV), a amplitude relativa (AR) e o percentual do volume em gotas com diâmetro inferior a 100 μm ($\% < 100 \mu\text{m}$). O CQSCu aumentou consideravelmente a condutividade elétrica das caldas, mas não alterou significativamente o pH, a tensão superficial, a estabilidade das caldas, o DMV, a AR e o $\% < 100 \mu\text{m}$. As misturas com o fungicida na formulação dispersão em óleo (tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe) necessitaram de agitação para obterem estabilidade, contudo o uso desta formulação não alterou as propriedades físico-químicas e o espectro de gotas das caldas.

Palavras-chave: tecnologia de aplicação; *Phakopsora pachyrhizi*; translocação; sistemicidade.

ABSTRACT

Asian soybean rust remains a major challenge for soybean producers. A new alternative that can improve the quality of this management is the addition of the copper systemic chemical complex (CuSCC) to the fungicide smart mixtures, increasing the mobility and effectiveness of the products. However, the interaction of CuSCC with some fungicides and adjuvants is not known in detail. Thus, the objective of the work was to evaluate CuSCC, combined with two adjuvants (methyl ester soybean oil and phosphoric acid) and three commercial fungicides (prothioconazole + trifloxystrobin + bixafen, tebuconazole + picoxystrobin + mancozebe and fluxapiroxad + pyraclostrobin), as to the physicochemical properties, stability of the mixtures and the drops spectrum, formed in the hydraulic spraying process. The pH, electrical conductivity, surface tension, spray stability, volumetric median diameter (VMD), relative amplitude (RA) and percentage of volume in drops with a diameter of less than 100 μm ($\% < 100$) were evaluated. CuSCC considerably increased the electrical conductivity of the tank-mix, but did not significantly change the pH, surface tension, spray stability, VMD, RA and $\% < 100 \mu\text{m}$. The oil dispersion fungicide formulation (tebuconazole + picoxystrobin + mancozebe) required agitation to obtain stability, however the use of this formulation did not alter the physicochemical properties and droplet spectrum of the mixtures.

Keywords: pesticide technology application; *Phakopsora pachyrhizi*; translocation; sistemicity.

1. INTRODUÇÃO

A ferrugem asiática da soja (FAS) continua sendo um constante desafio no manejo fitossanitário desta cultura em todo território brasileiro. Neste contexto, Godoy *et al.* (2017) sinalizaram uma série de boas práticas agronômicas, citando o controle químico e a tecnologia de aplicação como duas delas. Vários autores explicam que as aplicações preventivas com fungicidas e a rotação dos grupos químicos dos ingredientes ativos podem otimizar o manejo desta doença.

Nos últimos anos, o mercado brasileiro intensificou a adoção de fungicidas multissítios para esta enfermidade, no mais importante cultivo do Brasil (Companhia Nacional de Abastecimento, 2023). Os fungicidas multissítios cúpricos, com mecanismo de ação grupo M01 da FRAC Code List (2023), ainda possuem baixa adoção na cultura da soja, se comparados aos também multissítios mancozebe (grupo M03) e clorotalonil (grupo M05). Godoy *et al.* (2021) e Godoy *et al.* (2023) mencionaram que o mercado brasileiro ainda prefere o uso dos fungicidas convencionais no manejo da FAS, utilizando combinações com os triazóis (grupo C3), estrobilurinas e carboxamidas (grupo C2) e os dois multissítios acima.

O complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) pode ser um bom reforço no apoio ao manejo de doenças em diversas culturas. Satis (2023), fabricante e detentora da patente deste produto, cita que se trata de uma molécula única produzida a partir da fusão molecular vários ativos e aditivos, cuja formulação permanece em segredo industrial. Satis (2023) completa que esse processo confere alta sistemicidade ao produto, possibilitando o deslocamento ascendente e descendente nas plantas, algo ainda pouco estudado.

As melhores performances do CQSCu no campo são observadas pela sua associação em uma mesma aplicação com outros ingredientes ativos fungicidas. Aparentemente, o produto favorece e ou facilita a translocação de outras moléculas para partes inferiores das plantas, quando comparado aos mesmos ingredientes ativos aplicados em separado.

Contudo, a adoção de novos produtos no manejo fitossanitário requer maiores cuidados, especialmente sobre a prevenção de possíveis problemas com a compatibilidade das misturas em tanque. A obtenção de informações assertivas sobre as propriedades físico-químicas das caldas preparadas com vários produtos, podem prever e antecipar adversidades recorrentes e comuns com produtos cúpricos, como a baixa solubilidade em água e o aumento do pH para valores alcalinos. Queiroz, Martins e Cunha (2009) reforçam que as variações nas propriedades

físico-químicas das caldas podem estar associadas à incompatibilidade dos produtos em misturas de tanque.

As interações entre os defensivos agrícolas, adjuvantes e demais produtos adicionados nestas operações também poderão modificar o espectro das gotas pulverizadas, interferindo na população, na uniformidade e no tamanho das gotas, assim como na eficiência da pulverização. Kruger *et al.* (2019) relataram que as formulações dos produtos utilizados e os adjuvantes contidos na solução pulverizada afetam diretamente a qualidade do espectro de gotas gerado.

Eis então uma oportunidade: e se o CQSCu, além de potencializar outros ingredientes ativos, favorecendo sua penetração e translocação nas plantas, também mantivessem homogêneas e uniformes as propriedades físico-químicas, a estabilidade das caldas e o espectro de gotas destas caldas pulverizadas?

O objetivo deste estudo foi avaliar o complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu), combinado com dois diferentes adjuvantes e três produtos comerciais fungicidas com uso consolidado na cultura da soja, analisando suas propriedades físico-químicas, estabilidade de caldas e espectro de gotas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. DESCRIÇÃO DOS TRATAMENTOS

Foram realizados seis experimentos, tendo como foco de avaliações o CQSCu, comparando suas interações com três fungicidas e dois adjuvantes comerciais.

Quatro experimentos foram realizados entre julho e outubro de 2020. Dois deles efetivados no Laboratório de Mecanização Agrícola (LAMEC) da Universidade Federal de Uberlândia, campus Uberlândia-MG, avaliando as propriedades físico-químicas e a estabilidade das caldas, comparando as interações do CQSCu com dois adjuvantes e uma formulação OD (óleo dispersível), tendo como tratamento adicional uma formulação SC (suspensão concentrada). Os outros dois trabalhos foram feitos no Laboratório de Máquinas para Pulverização, do Núcleo de Ensaio de Máquinas e Pneus Agroflorestais (NEMPA), da Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Fazenda Experimental Lageado, em Botucatu-SP, que analisou o espectro de gotas destas mesmas caldas.

Os dois últimos experimentos foram realizados entre outubro e dezembro de 2023, como estudos complementares aos quatro primeiros experimentos. Um deles foi realizado no LAMEC (UFU) para pesquisa das propriedades físico-químicas de três fungicidas com e sem a associação ao CQSCu. O outro foi feito no Laboratório de Máquinas e Mecanização (LAMM), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), campus Monte Carmelo-MG, que observou o espectro de gotas das caldas. A Tabela 1 resume as dinâmicas dos experimentos.

Tabela 1 – Temas estudados com foco no complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu)

Temas Estudados	Experimento	Caldas Avaliadas	Data e Local
Propriedades-físico-químicas e Estabilidade de caldas	1	CQSCu e 2 adjuvantes + tratamento adicional	Agosto de 2020 (LAMEC UFU-MG)
	2	CQSCu com adição de fungicida formulação OD e 2 adjuvantes + tratamento adicional	
Propriedades-físico-químicas	3	CQSCu e 3 fungicidas e seus respectivos adjuvantes	Outubro de 2023 (LAMEC UFU-MG)
Espectro de gotas	4	CQSCu e 2 adjuvantes + tratamento adicional	Julho de 2020 (NEMPA Unesp-SP)
	5	CQSCu com adição de fungicida formulação OD e 2 adjuvantes + tratamento adicional	
	6	CQSCu e 3 fungicidas e seus respectivos adjuvantes	Dezembro de 2023 (LAMM UFU-MG)

Os experimentos 1, 2, 4 e 5 foram montados no delineamento inteiramente casualizado no esquema fatorial duplo ($2 \times 3 + 1$) com quatro repetições e um tratamento adicional. O primeiro fator foi a adição e ausência do complexo químico sistêmico de cobre (experimento 1 e 4: CQSCu isolado; experimento 2 e 5: CQSCu associado a um fungicida) e o segundo fator, a adição de adjuvantes: 1) Rumba[®] (cuja sigla neste trabalho foi EMOS1) na formulação CE (concentrado emulsionável), contendo 765 g L^{-1} de éster metílico de óleo de soja e 140 g L^{-1} de outros ingredientes; 2) sem nenhum adjuvante; e 3) o Vitaphix Power[®] que é uma formulação a base de ácido fosfórico, com 10% de concentração de fósforo em solução e densidade $1,1 \text{ g mL}^{-1}$. O CQSCu foi testado com o produto comercial Fulland[®], fertilizante foliar com 3,5% de cobre e densidade de $1,33 \text{ g mL}^{-1}$.

Os experimentos 1 e 4 foram feitos apenas com combinações entre o complexo químico sistêmico de cobre e os adjuvantes. Já nos experimentos 2 e 5, houve a adição do fungicida Blindado[®] (sigla Tepiman) na formulação OD (dispersão em óleo), contendo uma mistura tríplice com os ingredientes ativos ($33,33 \text{ g L}^{-1}$ de tebuconazole, $26,66 \text{ g L}^{-1}$ de picoxistrobina e 400 g L^{-1} de mancozebe), além de 145 g L^{-1} de solvente nafta e 622 g L^{-1} de ingredientes inertes. Os adjuvantes foram acrescidos à calda na dose de 0,25% v.v., de acordo com as práticas adotadas à campo, exceto o ácido fosfórico, que foi acrescido na dose de 0,50% v.v. (Tabelas 2 e 3).

O tratamento adicional foi o fungicida Fox Xpro[®] (sigla Protribi), produto com formulação SC (suspensão concentrada), também com três ativos (175 g L⁻¹ de protioconazole, 150 g L⁻¹ de trifloxistrobina e 125 g L⁻¹ de bixafen) e 730 g L⁻¹ de outros ingredientes, associado ao adjuvante Aureo[®] (sigla EMOS2), cuja formulação CE (concentrado emulsionável) contém 720 g L⁻¹ de éster metílico de óleo de soja e 188 g L⁻¹ de ingredientes inertes. O Protribi + EMOS2 eram produtos de grande uso no mercado brasileiro para o manejo da ferrugem asiática da soja, na época da condução destes estudos.

Tabela 2 – Tratamentos estudados no experimento 1 (propriedades físico-químicas e estabilidade de caldas) e experimento 4 (espectro de gotas)

Adição CQSCu	Dose mL ha ⁻¹	Adjuvante	Dose mL ha ⁻¹
Sem CQSCu	-	EMOS1	400
		Água Destilada	0
		Ácido Fosfórico	800
Com CQSCu	500	EMOS1	400
		Água Destilada	0
		Ácido Fosfórico	800
Adicional		Protribi + EMOS2	500 + 400

Siglas: EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

Tabela 3 – Tratamentos estudados no experimento 2 (propriedades físico-químicas e estabilidade de caldas) e experimento 5 (espectro de gotas).

Adição CQSCu	Dose mL ha ⁻¹	Fungicida	Dose mL ha ⁻¹	Adjuvante	Dose mL ha ⁻¹
Sem CQSCu	-	Tepiman	2250	EMOS1	400
				Água Destilada	0
				Ácido Fosfórico	800
Com CQSCu	500	Tepiman	2250	EMOS1	400
				Água Destilada	0
				Ácido Fosfórico	800
Adicional				Protribi + EMOS2	500 + 400

Siglas: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]) EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

Os experimentos 3 e 6 também foram realizados no delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições, porém no esquema fatorial duplo (2 x 3), sendo o primeiro fator, a adição e ausência do complexo químico sistêmico de cobre e o segundo fator, três fungicidas comerciais com grande uso na cultura da soja: 1) Blindado[®] + Rumba[®] (Tepiman +

EMOS1); 2) Fox Xpro[®] + Aureo[®] (Protribi + EMOS2), ambos já caracterizados anteriormente e; 3) Orkestra[®] + Assist[®] (Flupi + OM).

O Orkestra[®] é um produto com formulação SC (suspensão concentrada), contendo dois ativos (167 g L⁻¹ de fluxapirroxade e 333 g L⁻¹ de piraclostrobina) e 660 g L⁻¹ de outros ingredientes. Já o Assist[®] é um adjuvante não iônico composto por 782 g L⁻¹ de óleo mineral, com formulação EC (concentrado emulsionável). Todos os adjuvantes foram acrescidos à calda na dose de 0,25% v.v. (Tabela 4).

Tabela 4 – Tratamentos estudados no experimento 3 (propriedades físico-químicas) e experimento 6 (espectro de gotas)

Adição CQSCu	Dose mL ha ⁻¹	Fungicida + Adjuvante	Dose mL ha ⁻¹
Sem CQSCu	-	Tepiman + EMOS1	2250 + 400
		Protribi + EMOS2	500 + 400
		Flupi + OM	350 + 400
Com CQSCu	500	Tepiman + EMOS1	2250 + 400
		Protribi + EMOS2	500 + 400
		Flupi + OM	350 + 400

Siglas: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapirroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Em todos os experimentos, as caldas foram parametrizadas com concentrações similares à taxa de aplicação de 160 L ha⁻¹, simulando os maiores volumes adotados a campo. Em todas as preparações das caldas, foi utilizada a ordem de mistura sugerida pela ABNT (2014). Inicialmente acrescentou-se as formulações sólidas (1º WG, grânulos dispersíveis em água e 2º WP, pó molhável) e posteriormente as formulações líquidas (1º SC, suspensão concentrada; 2º OD, dispersão em óleo e 3º CE, concentrado emulsionável).

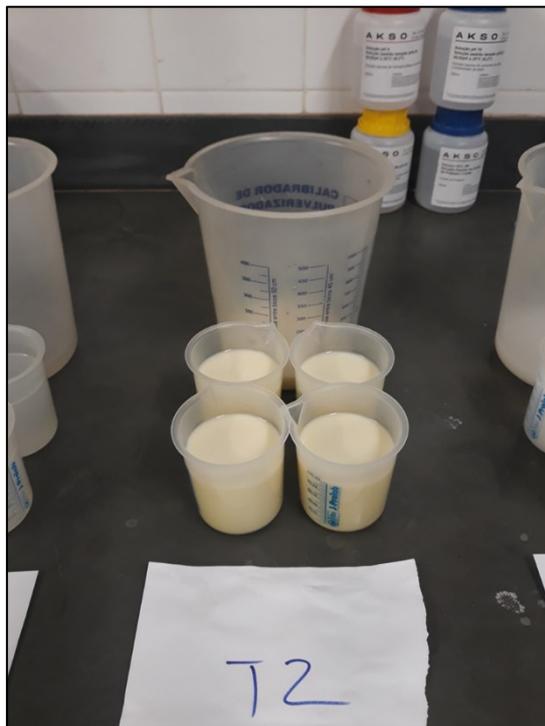
2.2. AVALIAÇÕES

2.2.1. Propriedades físico-químicas das caldas

Foram avaliadas as propriedades físico-químicas das caldas dos experimentos 1, 2 e 3 para os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica e tensão superficial. Nestas avaliações, foram preparados 500 mL de calda com os tratamentos discriminados, seguindo a taxa de aplicação de 160 L ha⁻¹. Estes 500 mL de calda foram divididos em quatro balões volumétricos de 100 mL. Cada balão representou uma repetição dos tratamentos. As amostras foram

transferidas dos balões volumétricos para béqueres plásticos de 100 mL, de onde foram feitas medições diretas do pH e da condutividade elétrica das caldas com as misturas de agroquímicos (Figura 1).

Figura 1 - Béqueres plásticos de 100 mL, com as 4 repetições do experimento



Fonte: Autor.

O instrumento de medição utilizado foi um pHmetro e condutímetro portátil digital Akso[®] AK59 (Figura 2.1). Este equipamento era calibrado com soluções-padrão, a cada mudança de tratamento. A tensão superficial das misturas foi feita com o apoio de um tensiômetro de bancada com anel de platina Kruss[®] K6 (Figura 2.2). Seguindo a metodologia Du Nouy referenciada por Dopierala e Prochaska (2008), o instrumento foi previamente calibrado com água destilada. Posteriormente as caldas foram avaliadas, através do contato direto do anel de platina com elas. Este anel era manejado por um cursor móvel, acoplado a uma haste flexível. O anel foi tensionado, até que ele se soltasse da superfície da solução.

Figura 2 – Instrumentos utilizados nas análises. 2.1) pHmetro e condutivímetro portátil digital Akso® AK59 e 2.2) Tensiômetro de bancada com anel de platina Kruss®



Fonte: Autor.

2.2.2. Estabilidade de Caldas

Para os experimentos 1 e 2, foi testada a estabilidade das caldas, conforme procedimentos da NBR 13875 da ABNT (2014). Esta metodologia busca avaliar a compatibilidade físico-química dos agroquímicos associados nas misturas em tanque (TAVARES, 2022).

Em béqueres de vidro com 1 L, 50% do volume foi preenchido com água. Na sequência, os produtos foram dosados e adicionados ao béquer. Completou-se o volume restante com água, até que fosse atingido 1 L da respectiva calda. Dividiu-se esta calda em duas amostras com 250 mL. Cada uma das amostras foi depositada em uma proveta graduada de vidro com 500 mL, e vedada com papel filme. O volume remanescente das caldas foi reservado em outros béqueres, e utilizados nas análises físico-químicas.

Nestas duas provetas, foram realizadas duas diferentes análises de estabilidade: 1) avaliação das caldas em repouso, sem nenhum tipo de agitação e 2) avaliação das caldas submetidas à agitação. O procedimento de agitação das caldas foi feito por um movimento giratório da proveta por dez vezes consecutivas, buscando sua homogeneização. Na sequência, a proveta foi colocada em repouso, sendo avaliada visualmente a estabilidade das misturas

fitossanitárias. As avaliações foram repetidas em quatro horários sucessivos: 1) logo após o preparo das misturas; 2) duas horas após a mistura; 3) seis horas após a mistura e 4) 24 horas após a mistura.

Em cada um destes horários, as provetas com as caldas foram avaliadas visualmente, com e sem agitação, onde checkou-se a presença e ou ausência de flocculação, sedimentação, separação de fases, formação de grumos, separação de óleo, formação de cristais e formação de creme, bem como a formação de espumas. Ao final do experimento, as caldas foram classificadas em: 1) compatíveis, onde foi observada homogeneidade das misturas em todas as fases avaliadas; 2) compatíveis sob agitação, onde foi detectada heterogeneidade da mistura sem agitação e 3) incompatíveis, onde houve heterogeneidade das misturas em qualquer das avaliações, mesmo se submetidas à agitação.

2.2.3. Espectro de Gotas

Para os experimentos 4 e 5, a análise do espectro de gotas das caldas foi feito por um analisador de partículas em tempo real à laser Sympatec HELOS KR Vario (Figura 3), que mede partículas entre 9 e 1.750 μm , através de um sensor por difração a laser.

Figura 3 – Sympatec[®] HELOS/ KR Vario, na Unesp Botucatu com laser em funcionamento (BENETON, 2020)



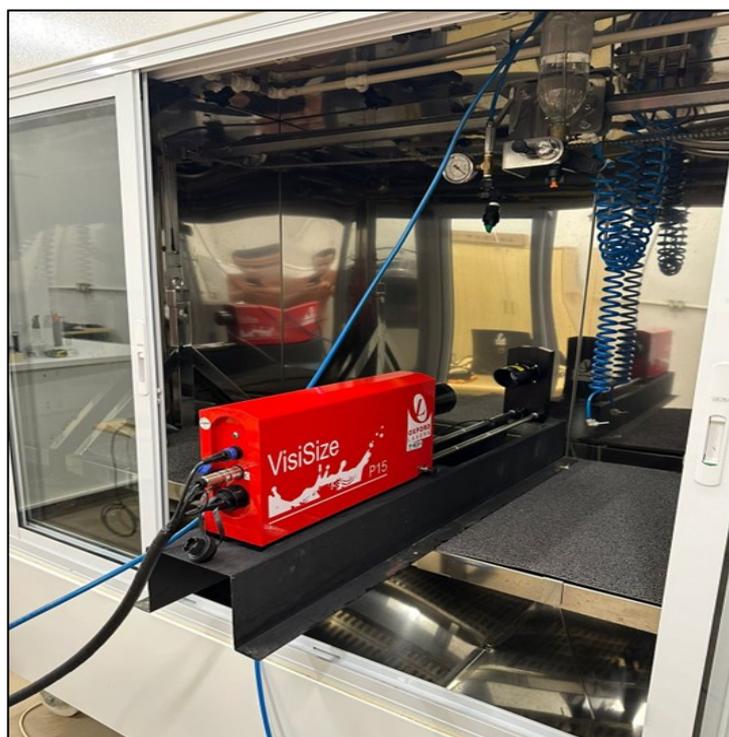
Fonte: Beneton (2020).

A ponta de pulverização utilizada foi a TT 110.015, da Teejet, que trabalha com um jato plano por deflexão. Os ensaios foram realizados com pressão de trabalho de 200 kPa e vazão de $0,48 \text{ L min}^{-1}$, também simulando a taxa de aplicação de 160 L ha^{-1} na velocidade operacional de $3,6 \text{ km h}^{-1}$, seguindo os parâmetros utilizados nas análises físico-químicas. A temperatura do ar estava entre $25,0$ e $26,5^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ar entre 63 e 75%.

Verificou-se o alinhamento do feixe óptico, corrigindo contaminações das lentes por outras partículas, seguindo-se à calibração do equipamento. Posicionou-se a ponta de pulverização em sistema de deslocamento horizontal, que era movimentado através do feixe de laser. Cada passagem da ponta de pulverização pela zona de medição representou uma repetição do tratamento. Foram feitas quatro repetições de leituras do espectro de gotas.

Já para o experimento 6, a análise do espectro de gotas das caldas foi feita com o auxílio do analisador de partículas por imagens, marca Oxford[®] Lasers VisiSize P15 (Figura 4), o qual pode mensurar partículas entre 30 e $1800 \mu\text{m}$. Segundo Oxford Lasers (2019), o equipamento utiliza uma câmera de captura com sistema de lâmpadas led por difração, emitindo pulsos de luz, lendo frames das imagens simultaneamente.

Figura 4 – Oxford[®] Lasers VisiSize P15, no LAMM da UFU Monte Carmelo (Crédito da imagem: Renan Zampiróli)



Fonte: Renan Zampiróli.

A ponta de pulverização utilizada foi a BD 110.02 BD, da Magnojet[®] que trabalha com jato tipo leque. A pressão de trabalho dos ensaios foi de 43 PSI com vazão de 0,84 L min⁻¹ por avaliação estática. A temperatura do ar estava entre 27 e 29°C e a umidade relativa entre 60 e 75%. Em todos os experimentos foram preparados 4 litros de calda com a combinação dos produtos, para cada um dos tratamentos. Estas amostras foram inseridas em um reservatório de aço inox com capacidade de 10 L, cuja pressurização foi feita por um compressor de ar. Os experimentos foram feitos em salas fechadas, sem a presença de ventos.

Foram avaliadas as seguintes variáveis: diâmetro da mediana volumétrica (DMV), amplitude relativa (AR) e o percentual volumétrico de gotas pulverizadas com diâmetro inferior a 100 µm (DV100 µm). A amplitude relativa (AR) foi calculada pela Equação 1, referenciada por Cunha, Bueno e Ferreira (2010):

$$AR = \frac{(DV09 - DV01)}{DV05} \quad [1]$$

Onde:

- AR = amplitude relativa;
- DV01 = diâmetro de gota tal que 10% do volume do líquido pulverizado é constituído de gotas de tamanho menor que esse valor;
- DV05: 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);
- DV09: diâmetro de gota tal que 90% do volume do líquido pulverizado é constituído de gotas de tamanho menor que esse valor.

2.2.4. Análises Estatísticas

Para a análise dos dados foram feitas as seguintes verificações: normalidade pelo teste de Kolmogorov-Smirnov ($p \geq 0,05$) e homocedasticidade das variâncias pelo teste de Levene ($p \geq 0,05$). Nos experimentos com tratamento adicional, as médias que diferiram das médias dos demais tratamentos foram avaliadas pelo teste de Dunnett ($p \geq 0,05$). Quando as pressuposições não foram atendidas, os dados originais foram transformados para $\arcsen\sqrt{(x/100)}$ e reanalisados.

Os dados foram processados com o auxílio do programa R Core Team (2023), sendo feita a ANOVA e, utilizando-se o teste de Tukey ($p \geq 0,05$), compararam-se as médias dos tratamentos dos experimentos, para as seguintes variáveis:

- **Experimentos 1, 2 e 3:** pH (adimensional); condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (mN m^{-1});
- **Experimentos 4, 5 e 6:** diâmetro da mediana volumétrica (DMV ou DV05, μm), amplitude relativa (AR, adimensional) e o percentual volumétrico de gotas pulverizadas com diâmetro inferior a 100 μm (DV100 μm).

Os pacotes estatísticos utilizados no R Core Team (2023) foram o Asbio (tratamento adicional), Car (homoscedasticidade das variâncias), Nortest (normalidade dos dados) e ExpDes.pt (todos os demais dados).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Experimentos 1 e 2

No experimento 1, o complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) foi combinado com dois adjuvantes. Para a variável pH das caldas, todos os tratamentos diferiram do tratamento adicional (Protribi + EMOS2). O tratamento com o adjuvante EMOS1 sem a adição do CQSCu obteve o pH com tendência alcalina (Tabela 5).

Tabela 5 – Médias das variáveis pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (T.S. em mN m^{-1}) para os tratamentos do experimento 1

Adjuvante	Adição do CQSCu					
	pH		C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		T.S. (mN m^{-1})	
	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu
EMOS1	6,7 bA+	7,5 aA+	1667 aA+	77 bB	35,7 aB	34,0 aB
Água Destilada	6,7 aA+	6,6 aB+	1544 aB+	75 bB	55,0 bA+	66,7 aA+
Ácido Fosfórico	4,6 aB+	2,3 bC+	1566 bB+	1642 aA+	25,7 aC+	27,5 aC+
Protribi + EMOS2	6,9		76		34,2	
D	0,019($\geq 0,01$)		0,021($\geq 0,01$)		0,016($\geq 0,01$)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,041($\geq 0,01$)		0,019($\geq 0,01$)	
F (P)¹	0,000(0,05)		0,000(0,05)		0,000(0,05)	
F (P)²	0,000(0,05)		0,000(0,05)		0,000(0,05)	
CV (%)	1,14%		2,76%		4,20%	

Médias seguidas por letras diferentes, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos ($p \geq 0,01$); **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias ($p \geq 0,01$); **F (P)¹**: teste de Snedecor (probabilidade) a 0,05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre os dois fatores; **F (P)²**: teste de Snedecor (probabilidade) a 0,05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre o tratamento adicional e o fatorial; **Sinal +**: tratamentos diferem do tratamento adicional pelo teste de Dunnett a 5%; **CV (%)**: coeficiente de variação. Dados transformados para $\arcsen\sqrt{x}/100$. **Siglas**: EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

Avaliando a condutividade elétrica das caldas ($\mu\text{S cm}^{-1}$), todos os tratamentos com adição do CQSCu e os tratamentos contendo o ácido fosfórico diferiram do tratamento adicional. Os tratamentos com maiores de CE foram EMOS1 + CQSCu e ácido fosfórico sem CQSCu. Para a tensão superficial (mN m^{-1}), os menores valores observados foram nos

tratamentos com ácido fosfórico. Todos os tratamentos sem adjuvante e com ácido fosfórico diferiram do tratamento adicional.

O experimento 2 avaliou o CQSCu combinado com o fungicida Tepiman, na presença dos adjuvantes. Referente ao pH das caldas, todos os tratamentos com o CQSCu e o tratamento sem o CQSCu + ácido fosfórico diferiram do tratamento adicional (Protribi + EMOS2). Os tratamentos sem o CQSCu combinados com o EMOS1 e sem adjuvante obtiveram a melhor média, sendo similares ao tratamento adicional. Apenas o tratamento ácido fosfórico sem o CQSCu obteve pH muito ácido igual a 2,5.

Quanto à CE das caldas, todos os tratamentos com e sem CQSCu diferiram do tratamento adicional. Os tratamentos com maiores valores foram o EMOS1 + CQSCu e sem adjuvante + CQSCu, (Tabela 6).

Tabela 6 – Médias das variáveis pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (T.S. em mN m^{-1}) para os tratamentos do experimento 2

Tepiman + Adjuvante	Adição do CQSCu					
	pH		C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		T.S. (mN m^{-1})	
	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu
EMOS1	6,7 bA+	6,9 aA	1965 aA+	512 bB+	33,5 aA	31,8 aA+
Água Destilada	6,7 bA+	6,9 aA	1976 aA+	485 bC+	32,5 aA	29,8 aA+
Ácido Fosfórico	5,9 aB+	2,5 bB+	1365 aB+	1124 bA+	31,0 aA+	27,8 aA+
Protribi + EMOS2	6,9		76		34,2	
D	0,010($\geq 0,01$)		0,109($\geq 0,01$)		0,202($\geq 0,01$)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,048($\geq 0,01$)		0,239($\geq 0,01$)	
F (P)¹	0,011(0,05)		0,000(0,05)		0,390(0,05) ^{NS}	
F (P)²	0,028(0,05)		0,000(0,05)		0,000(0,05)	
CV (%)	1,20%		1,24%		3,46%	

Médias seguidas por letras diferentes, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade; D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos ($p \geq 0,01$); F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias ($p \geq 0,01$); F (P)¹: teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre os dois fatores; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre o tratamento adicional e o fatorial; Sinal +: tratamentos diferem do tratamento adicional pelo teste de Dunnett a 5%; CV (%): coeficiente de variação. Todos os dados foram transformados para $\text{arcsen}\sqrt{(x)/100}$. Siglas: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]) EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

Não houve diferença significativa para a tensão superficial entre os dois fatores (adjuvantes versus a adição do CQSCu). Analisando os fatores isoladamente, não houve diferença entre nenhum dos tratamentos. Todos os tratamentos sem o CQSCu e tratamento com CQSCu + ácido fosfórico diferiram do tratamento adicional.

Queiroz, Martins e Cunha (2009) explicam que o pH da calda é fator importante a ser considerado, estando associado principalmente à incompatibilidade entre produtos nas misturas em tanque. Whitford *et al.* (1986) citam que a maioria dos agroquímicos podem ser usados em caldas com pH entre 4 e 7. Madalosso e Minuzzi (2022) fazem referência que valores muito ácidos de pH na calda (abaixo de 3,5) podem facilitar a dissociação iônica e a precipitação do produto, incorrendo em menor solubilidade e maior risco de fitotoxicidade na cultura pulverizada.

Sobre os pHs alcalinos, Deer e Beard (2001) especificam que, no intervalo de pH entre 8 e 9, alguns agroquímicos hidrolisam muito rapidamente, degradando o ingrediente ativo e afetando sua meia vida. Murphy (2004) detalha que pHs alcalinos instabilizam a misturas, prejudicando a atividade de alguns produtos. Kissmann (1998) conclui que os produtos fitossanitários podem degradar mais rapidamente em faixas alcalinas de pH. Ribeiro *et al.* (2020) completam que tanto a acidez e alcalinidade excessivas em caldas com agroquímicos são prejudiciais.

Quanto ao mancozebe, Adaskaveg e Hine (1985) e Marco e Stall (1983) observaram que este ativo, se misturado com fungicidas cúpricos, promove uma redução no pH da solução, reforçados por Aguiar *et al.* (2003) que em seus estudos, relataram aumento na solubilidade do cobre e sua concentração na solução. Assim sendo, para as caldas fúngicas com mancozebe, faz-se necessário o ajuste do pH das caldas para valores nem muito ácidos e nem muito alcalinos, seguindo os resultados obtidos no experimento 2.

Sobre a condutividade elétrica da água, Carlson e Burnside (1984) demonstram que altos valores deste indicador mostram a presença de grandes quantidades de íons, que podem diminuir a eficácia biológica de alguns agroquímicos, como por exemplo os herbicidas. Madalosso e Minuzzi (2022) explicam que esta presença de íons em suspensão pode favorecer a interação da calda com as moléculas dos produtos.

Ainda Carlson e Burnside (1984) completam que valores de CE em $0,4 \text{ dS.m}^{-1}$ ($400 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$) são bastante elevados, indicando possibilidade de queda na eficácia do produto adicionado às caldas com estes índices. Ribeiro *et al.* (2020), avaliando misturas de fungicidas e adjuvantes, verificaram que produtos com o mancozebe apresentaram uma maior capacidade de conduzir eletricidade em caldas, se comparado a outros grupos químicos, como por exemplo as estrobilurinas, também repetindo os resultados do experimento 2.

Para a tensão superficial das caldas, Durigan (1993) já fazia referência ao uso de adjuvantes nas caldas de aplicação, como uma forma de diminuir esta força, objetivando um melhor molhamento da calda e uma melhor cobertura do alvo. Vilela (2012) relata que os

adjuvantes adicionados às caldas com fungicidas reduzem a tensão superficial delas. Knowles (2008) explica que as formulações SC (suspensão concentrada) geralmente apresentam maiores valores de tensão superficial, formulação esta predominante na maioria das formulações com fungicidas registrados para a ferrugem asiática da soja (IBAMA, 2023). Prado *et al.* (2015) demonstraram em seus estudos que líquidos com tensão superficial de 76 mN m⁻¹ não conseguiram atravessar os estômatos e mesófilo foliar.

Os resultados dos experimentos 1 e 2 confirmam que a adição do CQSCu nas caldas aumenta consideravelmente suas condutividades elétricas. Vale ressaltar que a adição do adjuvante EMOS1 teve efeito pronunciado nos resultados obtidos com as propriedades físico-químicas pH e tensão superficial nos experimentos 1 e 2.

Experimento 3

O experimento 3 avaliou os fungicidas Tepiman, Protribi e Flupi e seus adjuvantes, com e sem combinação com o CQSCu (Tabela 7), como estudo complementar aos experimentos 1 e 2.

Tabela 7 – Médias das variáveis pH, condutividade elétrica (C.E. em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e tensão superficial (T.S. em mN m^{-1}) para os tratamentos do experimento 3

CQSCu	Fungicidas								
	pH			C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)			T.S. (mN m^{-1})		
	Tepiman	Protribi	Flupi	Tepiman	Protribi	Flupi	Tepiman	Protribi	Flupi
Com CQSCu	6,5 bB	7,1 aA	7,2 aA	1650 aA	1624 aA	1534 bA	32,3 bA	36,3 aA	36,0 aA
Sem CQSCu	7,0 aA	6,1 cB	6,8 bB	398 aB	76 bB	93 bB	33,3 aA	32,3 aB	31,5 aB
D	0,328(0,01)			0,092(0,01)			0,118(0,01)		
F	0,202(\geq 0,01)			0,010(\geq 0,01)			0,476(\geq 0,01)		
F (P)	0,000(0,05)			0,000(0,05)			0,000(0,05)		
CV (%)	1,46%			4,32%			2,81%		

Médias seguidas por letras diferentes, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.; **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos ($p \geq 0,01$); **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias ($p \geq 0,01$); **F (P)**: valor do teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre os dois fatores; **CV (%)**: coeficiente de variação. **Siglas**: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapirroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Os tratamentos Protribi + CQSCu, Flupi + CQSCu e Tepiman sem o CQSCu apresentaram caldas alcalinas (maiores que o pH 7,0). De Schampheleire *et al.* (2009) explicam

que a maior parte dos fungicidas têm melhor ação com valores de pH entre 5 e 7, reforçado por Kissmann (1998) que cita melhores eficiências com pH entre 6,0 e 6,5. No manejo da ferrugem asiática da soja, Zambolim, Venâncio e Oliveira (2007) obtiveram melhores performances com caldas fúngicas apresentando pH entre 5,0 e 7,0. O tratamento Tepiman + CQSCu e os tratamentos Protribi e Flupi sem a adição do CQSCu apresentaram resultados próximos a este intervalo.

Lopes (2019) encontrou maiores valores de área abaixo da curva de progresso da ferrugem asiática da soja, quando a calda de pulverização apresentava pH próximo a 6. Madalosso e Minuzzi (2022) relatam que para os triazóis e as estrobilurinas em mistura e ou isolados, quanto mais baixo o pH da calda, menor foi a eficiência do controle da ferrugem asiática da soja. Grigolli *et al.* (2018) reportaram a influência do pH da calda no controle da ferrugem asiática da soja pelos principais fungicidas utilizados, demonstrando que o pH de 5,0 a 7,0 promoveu melhor controle da doença e maior produtividade da cultura.

Sobre a condutividade elétrica das caldas ($\mu\text{S cm}^{-1}$), os tratamentos Tepiman e Protribi, ambos associados ao CQSCu, obtiveram as maiores médias. Cunha, Alves e Marques (2017) encontraram altos valores de condutividade elétrica em estudos para dois herbicidas, com leituras acima de $3000 \mu\text{S cm}^{-1}$, para caldas contendo 2,4-D dimetilamina e glifosato. Neste mesmo trabalho, ao avaliar algumas caldas fúngicas combinadas com quatro adjuvantes, não foi encontrado nenhum valor maior do que $300 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ou seja, a leitura desta propriedade físico-química foi 10 vezes maior em dois herbicidas sistêmicos, do que a encontrada nos fungicidas. Bromilow, Chamberlain e Evans (1990), estudando a translocação dos herbicidas pelo floema das plantas, completam que estes produtos abrangem vários e diferentes modos de ação, em contraste aos inseticidas e fungicidas.

Sobre a tensão superficial (mN m^{-1}), os menores valores foram obtidos com o Tepiman + CQSCu e Protri e Flupi sem CQSCu. Santos, Lasmar e Ferreira (2013) relataram $34,42 \text{ mN m}^{-1}$ de tensão superficial, em caldas preparadas com o óleo vegetal. Este comportamento foi parecido com os resultados encontrados no experimento 3, para os adjuvantes EMOS1 e 2 (ésteres metilados de óleo de soja) e OM (óleo mineral).

Cunha, Alves e Reis (2010) reforçam que o efeito dos adjuvantes está condicionado também ao tipo da formulação do agroquímico. Apenas reforçando, as formulações deste experimento foram o Tepiman (OD, dispersão em óleo) e o Protribi e Flupi (SC, suspensão concentrada).

A alta condutividade elétrica observada em todos os tratamentos com o CQSCu preconiza muitas dúvidas sobre o que este indicador pode representar. Não foram encontradas na literatura muitas informações sobre a interação da CE das caldas com os fungicidas, seja em sua absorção pelas folhas das plantas, bem como em algum campo do conhecimento da fisiologia vegetal e ou da fitopatologia.

Fazendo uma analogia com a fertirrigação em cultivos perenes, onde a condutividade elétrica da água de irrigação é fator determinante, Dimenstein (2017) explica que, quando a solução nutritiva do solo está com baixos valores de CE, as raízes das plantas absorvem a água com maior facilidade, repondo as perdas hídricas. No caso de valores elevados de CE, a água é mais fortemente retida, dificultando sua absorção pelas raízes.

Ainda Dimenstein (2017) completa que essa força contrária às raízes pode ser medida considerando a proporção de que a CE de $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ gera uma tensão no solo (pressão negativa) de $-0,3 \text{ atm}$. Para valores de CE de $2000 \mu\text{S cm}^{-1}$, a tensão contrária às raízes seria o dobro, chegando a $-0,6 \text{ atm}$, e segue proporcional até o limite de $7000 \mu\text{S cm}^{-1}$, que seria o equivalente à CE média encontrada na seiva das plantas. Jeon *et al.* (2018) encontraram valores de até $12800 \mu\text{S cm}^{-1}$ em estudos com seivas de olerícolas.

Gomes Júnior *et al.* (2021) explicam que o potencial hídrico foliar Ψ_w foi altamente influenciado pela CE da água de irrigação, bem como pela lâmina aplicada em experimentos conduzidos na cana-de-açúcar. Huet (1994) afirma que a CE da solução nutritiva influencia a absorção de água e nutrientes pelas plantas. Beltrão, Trindade e Correia (1997) concluem que as variações da CE no meio nutritivo condicionam as alterações fisiológicas nas plantas.

Em relação ao tecido foliar das plantas, não se tem muitas informações. Este maior teor de sais, desde que de forma equilibrada, facilitaria a absorção dos íons e conseqüentemente da calda aplicada pelas plantas? A condutividade elétrica das caldas aplicadas em pulverização pode ter algum tipo de influência sobre sua absorção pelas folhas?

Stefanello (2022) comenta sobre a penetração de substâncias nas folhas como um processo passivo impulsionado por gradientes de concentração. A difusão celular é conceituada por Taiz e Zeiger (2016) como um fenômeno de transporte onde há um fluxo de partículas das regiões com maiores concentrações para as com menores concentrações, buscando o equilíbrio. A 1ª Lei de Fick (1855) é detalhada por Damicone e Smith (2009) como uma equação diferencial na qual a densidade deste fluxo de partículas é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e ao coeficiente de difusão, dependendo do elemento químico em questão. Souza (2021) detalha a 1ª Lei de Fick na equação (2):

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad [2]$$

Onde:

- J = densidade de fluxo,
- dC/dx = gradiente de concentração,
- D = coeficiente de difusão.

Souza (2021) explica que o sinal negativo na 1ª Lei de Fick (1855) indica que o fluxo se dá no sentido oposto ao gradiente de concentração, sendo esta uma lei linear. O autor completa que, por maior que a seja a diferença de concentração entre os dois pontos, o fluxo permanecerá proporcional ao gradiente.

Outras informações relevantes são referenciadas por Peres (2004) descrevendo que, no transporte das substâncias carregadas eletricamente, o equilíbrio somente será atingido quando a força do fluxo dessas substâncias, em favor do gradiente de potencial químico, se equipara à força que favorece o fluxo em favor do gradiente elétrico. O autor completa que, se o movimento de um íon para dentro ou para fora da célula for equacionado, haverá de ser considerado tanto o seu potencial químico quanto o seu potencial elétrico, citando a equação 3 (Nernst, 1888, 1889):

$$\Delta E_n = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_e}\right) \quad [3]$$

Onde:

- ΔE_n = potencial transmembrana;
- R = constante dos gases;
- T = temperatura (K);
- Z = valência do íon;
- F = constante de Faraday;
- C_i = concentração interna do íon;
- C_e = concentração externa do íon.

Klejchova *et al.* (2021), em uma revisão sobre fluxos iônicos em membranas, também fazem referência sobre a equação de Nernst (1888, 1889) e Plank (1890), como uma

combinação entre a Lei de Fick e a Lei da Eletricidade de Ohm, relacionando forças químicas e elétricas, para o equilíbrio da membrana. Os autores detalham que esses conceitos, combinados a estudos posteriores de Bernstein (1902), e associados aos de DuBois-Reymond e os de Galvani (mais de um século antes) propuseram que a permeabilidade iônica da membrana celular seria a base para “bioeletricidade” nas células.

Ördög (2011) completa que a equação de Nernst faz distinção entre transporte ativo e passivo, relatando que o equilíbrio não será alcançado para nenhum dos íons até que os gradientes de concentração cheguem a zero. Este autor ainda informa que os ânions NO^{3-} , Cl^- , H_2PO_4^- e SO_4^{2-} têm concentrações internas mais altas, indicando sua absorção ativa. Já para os cátions Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , Ördög (2011) explica que, como eles apresentam concentrações internas mais baixas, esses íons entram na célula por difusão, ao longo de seus gradientes de potencial eletroquímico, sendo exportados ativamente.

A publicação de Ördög (2011) não faz nenhum relato para o íon cobre. Contudo, como se sabe, uma das formas absorvidas pelas plantas para este elemento químico é o cátion Cu^{2+} , com conhecidas propriedades bioativas e valências iônicas similares ao Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Pereira *et al.* (2016) detalham que as superfícies das folhas apresentam predominantemente cargas negativas, e que a permeabilidade catiônica da cutícula favoreceria a penetração de compostos não dissociados mais facilmente. Estes autores completam que, como a maioria dos fungicidas e inseticidas são compostos neutros, esta característica dificulta a translocação de substâncias via floema, já que a maioria dos fungicidas e inseticidas sistêmicos translocam via xilema em sentido ascendente.

Estudos recentes, como os de Zhang *et al.* (2020), são taxativos em informar que quase todas as atividades vitais de uma planta envolvem reações eletroquímicas. Estes autores afirmam que os processos fisiológicos, como por exemplo o metabolismo intracelular da água nas plantas, são influenciados por parâmetros elétricos.

Muitas são as dúvidas sobre se estes altos índices de condutividade elétrica verificados nas caldas preparadas com o CQSCu nos experimentos 1, 2 e 3 explicariam a alta sistemicidade do produto, bem como o seu possível deslocamento ascendente e descendente pelas plantas, em linha com que as observações a campo em várias culturas, no manejo fitossanitário. O Capítulo 3 desta Tese pretende trazer algumas destas respostas.

3.2 ANÁLISE DE ESTABILIDADE DE CALDAS

Conforme as Tabelas 8 e 9, as caldas avaliadas nos experimentos 1 e 2 não apresentaram problemas relativos à sua estabilidade. O CQSCu mostrou-se versátil nas combinações testadas, tanto avaliado somente em água como quando combinado com os adjuvantes. Em associação ao Tepiman, as caldas obtiveram estabilidade física quando submetidas à agitação. Somente as caldas com o EMOS1 e sem o Tepiman (com e sem CQSCu) formaram espuma.

Tabela 8 –Estabilidade das caldas do experimento 1, em quatro momentos de observação

CQSCu	Adjuvante	Fungicida	Tempo (horas)				Compatibilidade
			0	2	6	24	
Sem CQSCu	Água Destilada	-	-	-	-	-	Compatível
	EMOS1	-	-	-	-	-	Compatível
	Ácido Fosfórico	-	-	+	+	+	Compatível sob agitação
Com CQSCu	Água Destilada	-	-	-	-	-	Compatível
	EMOS1	-	-	+	+	+	Compatível sob agitação
	Ácido Fosfórico	-	-	+	+	+	Compatível sob agitação
Adicional	EMOS2	Protribi	-	-	+	+	Compatível sob agitação

(-) Estabilidade da calda; (+) Instabilidade da calda. Em agitação, as caldas EMOS1 com e sem CQSCu formaram espumas*. **Siglas:** EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

O mancozebe costuma apresentar problemas de compatibilidade com misturas em tanque, especialmente nas formulações WP (pó molhável) e ou WG (grânulos dispersíveis em água). Boff *et al.* (2019) explicam sobre parte destas dificuldades com o mancozebe, relatando que este ativo é um composto instável em água, podendo ser facilmente decomposto pela interação com fatores ambientais.

O Tepiman é uma mistura tríplice contendo mancozebe, apresentado em uma formulação inovadora, o OD (dispersão em óleo). Croda (2023) detalha que as dispersões em óleo são formulações que consistem no sólido insolúvel (na maioria das vezes o ingrediente ativo) uniformemente disperso e suspenso em fase oleosa. Duarte (2022) complementa que nestas formulações, a fase contínua e oleosa pode atuar como adjuvante, favorecendo a penetração e a retenção da calda pulverizada.

Ainda Duarte (2022) explica que a formulação OD favorece a separação das fases, se comparadas às formulações a base de água (conforme ilustrado na Figura 6). Esse cenário foi comprovado no experimento 2, onde todas as caldas contendo o Tepiman e suas combinações mantiveram-se compatíveis somente se submetidas à agitação.

Figura 5 – Detalhe para a separação de fases da formulação OD (dispersão em óleo) para o produto comercial Blindado[®] (sigla neste trabalho Tepiman). Amostra utilizada nos trabalhos e armazenada por 1 mês



Fonte: Autor.

A percepção geral de mercado é que a formulação OD melhorou consideravelmente o uso do ingrediente mancozebe no manejo fitossanitário para a cultura da soja, se comparada às formulações convencionais. Contudo, o Tepiman OD quando armazenado por longos períodos ainda apresenta separação da fase sólida do mancozebe, no fundo das embalagens.

A simples agitação dos baldes por duas ou três vezes faz com que esta fase líquida oleosa se misture novamente com a fase sólida, contudo os aplicadores, produtores e o mercado, ainda entendem isso como uma dificuldade.

Tabela 9 – Estabilidade das caldas do experimento 2, em quatro momentos de observação

CQSCu	Adjuvante	Fungicida	Tempo (horas)				Compatibilidade
			0	2	6	24	
Sem CQSCu	Água Destilada	Tepiman	+	+	+	+	Compatível sob agitação
	EMOS1		+	+	+	+	Compatível sob agitação
	Ácido Fosfórico		+	+	+	+	Compatível sob agitação
Com CQSCu	Água Destilada	Tepiman	+	+	+	+	Compatível sob agitação
	EMOS1		+	+	+	+	Compatível sob agitação
	Ácido Fosfórico		+	+	+	+	Compatível sob agitação
Adicional	EMOS2	Protribi	-	-	+	+	Compatível sob agitação

(-) Estabilidade da calda; (+) Instabilidade da calda. **Siglas:** Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]) EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

3.3 ANÁLISE DO ESPECTRO DE GOTAS

Experimentos 4 e 5

O experimento 4 avaliou o espectro de gotas das mesmas caldas do experimento 1, comparando o complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) e suas combinações com dois adjuvantes (Tabela 10).

Tabela 10 – Médias do DMV (diâmetro da mediana volumétrica das gotas, μm), AR (amplitude relativa) e Gotas < 100 μm (percentual do volume em gotas menores que 100 μm), para os tratamentos do experimento 4

Adjuvante	DMV (μm)		A.R.		Gotas < 100 μm (%)	
	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu
EMOS1	242,8 aB	244,4 aC	1,35 aB	1,31 aC	7,92 aA	7,19 aA
Água Destilada	263,9 bA+	285,4 aA+	1,60 aA	1,44 bB	8,16 aA	5,74 bB
Ácido Fosfórico	258,1 aA+	256,2 aB+	1,43 bB	1,57 aA	7,73 aA	7,79 aA
Protribi + EMOS2	245,9		1,42		8,01	
D	0,832(0,01)		0,414(0,01)		0,213(0,01)	
F	0,927(\geq 0,01)		0,094(\geq 0,01)		0,441(\geq 0,01)	
F (P)¹	0,000(0,05)		0,000(0,05)		0,000(0,05)	
F (P)²	0,000(0,05)		0,268(0,05) ^{NS}		0,054(0,05) ^{NS}	
CV (%)	2,35%		4,21%		8,87%	

Médias seguidas por letras diferentes, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.; **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos ($p \geq 0,01$); **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias ($p \geq 0,01$); **F (P)¹**: valor do teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre os dois fatores; **F (P)²**: valor do teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre o tratamento adicional e o fatorial; **Sinal +**: tratamentos diferem do tratamento adicional pelo teste de Dunnett a 5%; **CV (%)**: coeficiente de variação. **Siglas**: EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafên (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

Os valores do DMV para todos os tratamentos seguiram a classificação de gotas médias, conforme a norma ASABE S572.3 para classificação das gotas de pulverização (ASABE, 2020), com exceção da calda somente com água (tomando-se como referência o intervalo 190-275 μm para gotas médias).

As caldas preparadas com e sem CQSCu + EMOS1 não diferiram do tratamento adicional Protribi + EMOS2. Para as variáveis amplitude relativa e percentual de gotas abaixo de 100 μm , a interação entre o fatorial e o tratamento adicional foi não significativa. Avaliando os efeitos simples, o tratamento EMOS1 sem CQSCu obteve a menor amplitude relativa. Já o tratamento sem adjuvante e sem CQSCu, o menor percentual de gotas abaixo de 100 μm (5,74%).

O experimento 5 (Tabela 11), que estudou o CQSCu, associado ao Tepiman e combinado com dois adjuvantes, apresentou resultados parecidos aos do experimento 4, com espectro de gotas (DMV) dentro do intervalo de gotas médias (norma ASABE S572.3). Os tratamentos Tepiman + ácido fosfórico e Tepiman sem adjuvante (ambos sem o CQSCu), diferiram do tratamento adicional (Protribi + EMOS2).

Tabela 11– Médias do DMV (diâmetro da mediana volumétrica das gotas em μm), AR (amplitude relativa) e Gotas < 100 μm (percentual de gotas abaixo de 100 μm), para os tratamentos do experimento 5

Tepiman + Adjuvante	DMV (μm)		A.R.		Gotas < 100 μm (%)	
	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu	CQSCu	Sem CQSCu
EMOS1	237,12 bB	250,27 aC	1,35 bA	1,48 aA	12,14 aA	8,93 bB
Sem Adjuvante	243,32 bB	293,22 aA+	1,45 aA	1,37 aB	10,13 aA	4,50 bA
Ácido Fosfórico	256,64 bA	268,89 aB+	1,44 aA	1,38 aB	10,48 aA	9,57 aA
Protribi + EMOS2	245,86		1,42		8,01	
D	0,232(0,01)		0,765(0,01)		0,592(0,01)	
F	0,017(\geq 0,01)		0,135(\geq 0,01)		0,011(\geq 0,01)	
F (P)¹	0,000(0,05)		0,003(0,05)		0,025(0,05)	
F (P)²	0,000(0,05)		0,846(0,05) ^{NS}		0,151(0,05) ^{NS}	
CV (%)	2,96%		5,35%		21,74%	

Médias seguidas por letras diferentes, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.; **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos ($p \geq 0,01$); **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias ($p \geq 0,01$); **F (P)¹**: valor do teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0.05$) para a interação entre os dois fatores; **F (P)²**: valor do teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0.05$) para a interação entre o tratamento adicional e o fatorial; **Sinal +**: tratamentos diferem do tratamento adicional pelo teste de Dunnett a 5%; **CV (%)**: coeficiente de variação. **Siglas**: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]) EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®])

Tanto para a variável amplitude relativa, como o percentual de gotas abaixo de 100 μm , a interação entre o fatorial e o tratamento adicional foi não significativa. Avaliando os efeitos simples, a menor amplitude relativa foi encontrada no tratamento onde o CQSCu foi associado ao Tepiman + EMOS1.

Oliveira, Antuniassi e Gandolfo (2015) explicam que os adjuvantes podem melhorar a correlação positiva entre o DMV e as gotas abaixo de 100 μm . O tratamento somente com o Tepiman (sem adjuvante e sem CQSCu) resultou no menor percentual de gotas abaixo de 100 μm (4,5%), possivelmente em função da formulação OD.

Mota e Antuniassi (2013) completam que caldas com espectro de gotas menores de 100 μm apresentam maiores potenciais de deriva. Todas as caldas contendo o Tepiman + Adjuvante

+ CQSCu apresentaram percentual de gotas menores que 100 μm acima de 10%. Fica uma dúvida sobre se estes espectros de gotas menores do que 100 μm são mais favoráveis no manejo da ferrugem asiática da soja, e se favorecem a penetração e translocação dos ingredientes ativos nas plantas.

Experimento 6

Similar ao experimento 3, o experimento 6 avaliou o Tepiman, Protribi e Flupi e seus adjuvantes, com e sem a combinação com o CQSCu, também como estudo complementar aos experimentos 4 e 5.

Os valores do DMV para todos os tratamentos seguiram a classificação de gotas médias da norma ASABE S572.3, repetindo os resultados dos experimentos 5 e 6. O tratamento com maior DMV foi o Protribi + EMOS2, sem a adição do CQSCu (Tabela 12).

Tabela 12 – Médias do DMV (diâmetro da mediana volumétrica das gotas em μm), AR (amplitude relativa) e percentual de gotas abaixo de 100 μm , para os tratamentos do experimento 6

CQSCu	Fungicidas								
	DMV (μm)			A.R.			Gotas < 100 μm (%)		
	Tepiman	Protribi	Flupi	Tepiman	Protribi	Flupi	Tepiman	Protribi	Flupi
Com CQSCu	236,88 bB	242,60 aB	226,83 cA	1,15 aA	1,11 aA	1,22 aA	3,51 aA	3,22 aA	3,45 aA
Sem CQSCu	249,18 bA	261,28 aA	218,65 cB	1,09 aA	1,05 aA	1,21 aA	2,71 bB	1,75 cB	3,45 aA
D	0,846(0,01)			0,791(0,01)			0,613(0,01)		
F	0,350(\geq 0,01)			0,565(\geq 0,01)			0,142(\geq 0,01)		
F (P)	0,000(0,05)			0,295(0,05) ^{NS}			0,000(0,05)		
CV (%)	1,29%			2,67%			5,43%		

Médias seguidas por letras diferentes, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.; **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos ($p \geq 0,01$); **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias ($p \geq 0,01$); **F (P)**: valor do teste de Snedecor (probabilidade) a 0.05 de significância ($P \leq 0,05$) para a interação entre os dois fatores (fungicidas + adjuvantes e complexo químico sistêmico de cobre); **CV (%)**: coeficiente de variação. **Siglas**: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Quanto à amplitude relativa, a interação entre os dois fatores (fungicidas e adição do CQSCu) foi não significativa. Avaliando os efeitos simples, todos os tratamentos foram iguais

para esta variável (com e sem a adição do CQSCu). Um dado importante foi que a adição do CQSCu não interferiu na amplitude relativa das gotas em nenhum dos tratamentos testados.

Para o percentual de gotas abaixo de 100 μm , todos os tratamentos obtiveram números abaixo de 4,0%. O tratamento Protribi + EMOS2 sem a adição do CQSCu apresentou o menor percentual (1,75%). Sobre misturas com fungicidas, Lenz *et al.* (2011) concluíram que espectros de gotas com menores DMV apresentaram maior velocidade de absorção para a azoxistrobina + ciproconazol, devido ao maior número de gotas por centímetro quadrado e maior área específica de contato entre o produto e a planta.

Estes dados foram confirmados por Debortoli *et al.* (2012), destacando que o espectro de gotas finas (DMV entre 119 e 216 μm) proporcionaram boa deposição de gotas em quatro cultivares de soja estudadas, bem como um bom controle de doenças e boa produtividade. Nascimento *et al.* (2012) constataram que o adjuvante EMOS2 promoveu menores DMV e melhor cobertura das pulverizações, quando comparado a óleos minerais e siliconados.

Para os fungicidas sistêmicos Ozeki e Kuntz (1998) citam valores de populações de gotas entre 30 e 50 gotas. cm^{-2} ; Christofolletti (1999) entre 30 e 40 gotas. cm^{-2} e Ugalde (2005) entre 35 e 60 gotas. cm^{-2} . Com os fungicidas multissítios protetores, ainda Ozeki e Kuntz (1998) informam valores maiores que 70 gotas. cm^{-2} e Christofolletti (1999) entre 50 e 70 gotas. cm^{-2} . No experimento 6, foram estudadas misturas tríplexes com variados grupos químicos fungicidas combinados no mesmo produto, logo entende-se ser necessária atenção nas recomendações e o uso de vazões que busquem estes valores.

4. CONCLUSÕES

A adição do complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) às soluções aumentou consideravelmente a sua condutividade elétrica. Não foram observadas alterações significativas no pH e na tensão superficial, em todas as combinações testadas com o CQSCu.

A estabilidade das caldas não foi afetada pela adição do CQSCu. As misturas com Tepiman OD necessitaram de agitação para obterem estabilidade.

O diâmetro da mediana volumétrica, a amplitude relativa e o percentual do volume em gotas abaixo de 100 μm também não sofreram alterações significativas com a adição do CQSCu.

O Tepiman formulação OD (contendo o ingrediente ativo mancozebe) mostrou-se estável em todas as caldas estudadas, não alterando significativamente as propriedades físico-químicas e o espectro de gotas.

REFERÊNCIAS

- ADASKAVEG, J. E.; HINE, R. B. Copper tolerance and zinc sensitivity of Mexican strains of *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria*, casual agent of bacterial spot of pepper. **Plant Disease**, [s.l.], v. 69, p. 993-996, 1985.
- AGUIAR, L. A. *et al.* Efeito de formulações cúpricas e cuprorgânicas na severidade da mancha-bacteriana e na população residente de *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* em pimentão. **Horticultura Brasileira**, [s.l.], 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0102-05362003000100009>. Acesso em: 25 nov. 2023.
- AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERING. **ASABE S572.3. Spray Nozzle Classification by Droplet Spectra**. St. Joseph, MI: ASABE, 2020.
- ASSIST. **Bula do produto**. [S.l.]. Marca registrada da empresa BASF SE. Disponível em: <https://agriculture.basf.com/br/pt.html>. Acesso em: 30 dez. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13875:2014: Agrotóxicos e afins – Avaliação de compatibilidade físico-química**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014. 12 p.
- AUREO. **Bula do produto**. [S.l.]. Marca registrada da empresa BAYER AG. Disponível em: <https://www.agro.bayer.com.br/d/adjuvante-bcs-aureo-br>. Acesso em: 30 dez. 2023.
- BELTRÃO, J.; TRINDADE, D.; CORREIA, P. J. Lettuce yield response to salinity of sprinkle irrigation water. **Acta Horticulturae**, [s.l.]. v. 449, p. 623-627, 1997.
- BENETON, K. **Desempenho de softwares leitores de papéis hidrossensíveis na análise de parâmetros característicos da pulverização**. Trabalho de conclusão (Graduação em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2020.
- BERNSTEIN, J. Untersuchungen zur Thermodynamik der bioelektrischen Ströme. **Pflügers Archiv. European Journal of Physiology**, [s.l.]. v. 92, p. 521–562, 1902.
- BLINDADO TOV. **Bula do produto**. [S.l.]. Marca registrada da empresa ADAMA Agricultural Solutions Ltd. Disponível em: <https://www.adama.com/brasil/pt/protecao-de-cultivos/fungicidas/blindado-tov>. Acesso em: 30 dez. 2023.
- BOFF, J. S. *et al.* Water temperatures and the preparation of mancozebe. **Perspective**, [s.l.] v. 43, n. 163, p. 99-106, set. 2019.
- BROMILOW, R. H.; CHAMBERLAIN, K.; EVANS, A. A. Physicochemical aspects of phloem translocation of herbicides. **Weed Science**, [s.l.] v. 38, n. 3, p. 305–314, 1990. doi:10.1017/S0043174500056575.

CARLSON, K. L.; BURNSIDE, O. C. Comparative phytotoxicity of glyphosate, SC-0224, SC-0545, and HOE-00661. **Weed Science**, [s.l.] v. 32, n. 6, p. 841-844, 1984. doi:10.1017/S0043174500060094.

CHRISTOFOLETTI, J. C. **Pulverização ou aplicação?** São Paulo: Teejet South América, 1999. 71 p. (Boletim técnico, BT-01/99).

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira, Safra 2023, Terceiro Levantamento**. Brasília. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 16 nov. 2023.

CRODA (Empresa). **Developing microbial oil dispersion (OD) formulations**. [S.l.]. Crop Care Template, 2023. CCDS017v1 EN, 9 p.

CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S.; MARQUES, R. S. Tensão superficial, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica de caldas de produtos fitossanitários e adjuvantes. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 48, n. 2, p. 261-270, 2017.

CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S.; REIS, E. F. Efeito da temperatura nas características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. **Planta Daninha**, [s.l.] v. 28, n. 3, p. 665–672, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-83582010000300024>.

CUNHA, J. P. A. R.; BUENO, M. R.; FERREIRA, M. C. Espectro de gotas de pulverização com adjuvantes de uso agrícola. **Planta Daninha**, [s.l.] v. 28, p. 1153-158, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582010000500023>.

DAMICONE, J.; SMITH, D. **Fungicide resistance management**. [s.l.] Oklahoma Cooperative Extension Service, 2009. Disponível em: <https://hdl.handle.net/11244/3346> 79. Acesso em: 10 mar. 2024.

DE SCHAMPHELEIRE, M.; HENDRICKX, J.; LOON, V. D.; DEBODE, J.; SEGERS, B. Effects on pesticide spray drift of the physicochemical properties of the spray liquid. **Precision Agriculture**, Dordrecht, v. 10, n. 5, p. 409-420, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11119-008-9089-6>. Acesso em: 14 abr. 2024.

DEBORTOLI, M. P. *et al.* Efeito dos espectros de gota associados a diferentes arquiteturas de cultivares de soja no controle da ferrugem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s.l.] v. 47, n. 7, p. 920-927, 2012.

DEER, H. M.; BEARD, R. **Effect of water pH on the chemical stability of pesticides**. [s.l.] Utah State University Fact Sheet, 2001. AG/Pesticides/14.

DIMENSTEIN, L. **Manejo de Fertirrigação, Regras de Ouro da Fertirrigação e Perguntas & Respostas**. [s.l.] ICL, Israel Chemicals, 2017. 100 p.

DOPIERALA, K.; PROCHASKA, K. The effect of molecular structure on the surface properties of selected quaternary ammonium salts. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 321, n. 1, p. 220-26, 2008.

DUARTE, P. M. S. **Caracterizações físico-químicas de formulações híbridas**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, 2022.

DURIGAN, J. C. **Efeitos de adjuvantes na aplicação e eficácia de herbicidas**. Jaboticabal: FUNEP, 1993. 42 p.

FICK, A. On liquid diffusion. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, [s.l.] v. 10, p. 31-39, 1855.

FOX XPRO. **Bula do Produto**. [S.l.]. Marca registrada da empresa BAYER AG. Disponível em: <https://www.agro.bayer.com.br/d/fungicida-bcs-fox-xpro-br>. Acesso em: 30 dez. 2023.

FUNGICIDE RESISTANCE ACTION COMMITTEE. FRAC CODE LIST. **Fungal control agents sorted by cross-resistance pattern and mode of action**. [S.l.] 2023. Disponível em: https://www.frac.info/docs/defaultsource/publications/frac-code-list/frac-code-list-2023---final.pdf?sfvrsn=78bc4e9a_2. Acesso em: 09 dez. 2023.

GODOY, C.V. *et al.* Eficiência de fungicidas multissítios e produto biológico no controle da ferrugem asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2016/17: Resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 131, Londrina: Embrapa Soja, 2017.

GODOY, C.V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, safra 2020/2021: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 174. Londrina: Embrapa Soja, 2021. 26 p.

GODOY, C.V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2022/2023: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, 195. Londrina: Embrapa Soja, 2023. 28 p.

GOMES JÚNIOR, F. A. *et al.* Parâmetros fisiológicos e de crescimento da cana-de-açúcar sob irrigação parcial e plena, submetida a diferentes níveis de salinidade. In: **Extensão Rural: Práticas e pesquisas para o fortalecimento da agricultura familiar - Volume 2**. [S.l.] Editora Científico Digital, 2021. Capítulo 22, p. 276-289.

GRIGOLLI, J.F.J. *et al.* Eficácia de fungicidas químicos em diferentes pH de calda no controle de *Phakopsora pachyrhizi* na cultura da soja. In: **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Soja**. Goiânia: Embrapa, 2018. p. 445-447.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins**. [S.l.] 2023, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>. Acesso em: 08 nov. 2023.

JEON, E.; BAEK, S.; CHOI, S.; PARK, K.S.; LEE, J. Real-Time Monitoring of Electroconductivity in Plants with Microscale Needle Probes. **Environment Control in Biology**, [s.l.] v. 56, n. 4, p. 131–135, 2018. doi: 10.2525/ecb.56.131.

KISSMANN, K.G. Adjuvantes para caldas de produtos fitossanitários. In: **Tecnologia e segurança na aplicação de agrotóxicos: novas tecnologias**. Santa Maria: Departamento de Defesa Fitossanitária; Sociedade de Agronomia de Santa Maria, 1998. p. 39-51.

KLEJCHOVA, M.; SILVA-ALVIM, F. A. L.; BLATT, M. R.; ALVIM, J. C. Membrane voltage as a dynamic platform for spatiotemporal signaling, physiological, and developmental regulation. **Plant Physiology**, [s.l.] v. 185, n. 4, p. 1523–1541, abr. 2021.

KNOWLES, A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals. **Environmental Systems and Decisions**, [s.l.] v. 28, p. 35-44, 2008. doi:10.1007/s10669-007-9045-4.

KRUGER, G. R.; KLEIN, R. N.; OGG, C. L.; VIEIRA, B. C. **Spray drift of pesticides**, [s.l.]. Nebraska Extension G1773, setembro 2019. Disponível em: <https://extensionpubs.unl.edu/publication/g1773/pdf/view/g1773-2019.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2024.

LENZ, G.; BALARDIN, R. S.; MINUZZI, S. G.; TORMEN, N. R.; MARQUES, L. N. Espectro de gotas e idade de trifólios na taxa de absorção e efeito residual de fungicidas em soja. **Ciência Rural**, [s.l.] v. 41, n. 10, p. 1702–1708, 2011. doi:10.1590/S0103-84782011005000127.

LOPES, Y. R. **Manejo de fungicidas e influência do pH de calda para o controle de ferrugem asiática**. Trabalho de conclusão de graduação em Agronomia, Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

MADALOSSO, M. G.; MINUZZI, S. Parâmetros de avaliação da qualidade da calda de pulverização. 2022. **Elevagro**. [S.l.]. Disponível em: <https://elevagro.com/conteudos/materiais-tecnicos/parametros-de-avaliacao-da-qualidade-da-calda-de-pulverizacao>. Acesso em: 28 dez. 2023.

MARCO, G. M.; STALL, R. E. Control of bacterial spot of pepper initiated by strains of *Xanthomonas campestris* pv. *vesicatoria* that differ in sensitivity to copper. **Plant Disease**, [s.l.] v. 67, p. 779-781, 1983.

MOTA, A. A. B.; ANTUNIASSI, U. R. Influência de adjuvantes no espectro de gotas de ponta com indução de ar. **Energia na Agricultura**, [s.l.] v. 28, n. 1, p. 1-5, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.17224/EnergAgric.2013v28n1p01-05>.

MURPHY, G. **Water pH and its effect on pesticides**. Ontário: Ministry of Agriculture and Food, 2004. Disponível em: <http://www.gov.on.ca/OMAFRA/english/crops/hort/news/grower/2004/08gn04a1.htm>. Acesso em: 14 abr. 2024.

NASCIMENTO, J. M. *et al.* Associação de adjuvantes à picoxistrobina + ciproconazol no controle da ferrugem asiática da soja. **Summa Phytopathologica**, [s.l.] v. 38, n. 3, p. 204-210, 2012.

NERNST, W. Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper: Theorie der Diffusion. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [s.l.] v. 3, p. 613–637, 1888.

NERNST, W. Die electromotorische Wirksamkeit der Ionen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [s.l.] v. 4, p. 129–181, 1889.

OLIVEIRA, R. B. D.; ANTUNIASSI, U. R.; GANDOLFO, M. A. Spray adjuvant characteristics affecting agricultural spraying drift. **Engenharia Agrícola**, [s.l.] v. 35, n. 1, p. 109–116, 2015. doi: 10.1590/1809-4430-eng.agric.v35n1p109-116/2015.

ÖRDÖG, V. **Plant Physiology**. [s.l.] Az Agrármérnöki MSc szak tananyagfejlesztése TÁMOP-4.1.2-08/1/A-2009-0010 projekt, 2011. Disponível em: <https://www.esalq.usp.br/lepse/imgs/conteudo/Plant-Physiology-by-Vince-Ordog.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2024.

ORKESTRA. **Bula do produto**. Marca registrada da empresa BASF SE. Disponível em: <https://agriculture.basf.com/br/pt.html>. Acesso em: 23 dez. 2023.

OXFORD LASERS. **VisiSize p15, Spray Characterization: Portable Droplet Measurement System**. [s.l.], 2019. Disponível em: <https://www.oxfordlasers.com/laser-imaging/visisize-p15>. Acesso em: 05 jan. 2024.

OZEKI, Y.; KUNZ, R. P. Tecnologia de aplicação aérea: aspectos práticos. *In*: GUEDES, J. V. C.; DORNELLES, S. H. B. (Org.). **Tecnologia e segurança na aplicação de agrotóxicos: novas tecnologias**. Santa Maria: Sociedade de Agronomia de Santa Maria, 1998. p. 65-78, 1998.

PEREIRA, V. J. *et al.* Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment. **Bioscience Journal**, [s.l.] v. 32, n. 3, p. 627–641, 2016. doi: 10.14393/BJ-v32n3a2016-31533.

PERES, L. E. P. Nutrição Mineral de Plantas. *In*: SANTOS, D. M. M. **Material didático**. Jaboticabal, 2004. Disciplina de Fisiologia Vegetal, UNESP. Disponível em: [https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/biologia/DURVALIN A%20MARIAM.DOSSANTOS/TEXT0-02.pdf](https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/biologia/DURVALIN%20MARIAM.DOSSANTOS/TEXT0-02.pdf). Acesso em: 10 jan. 2024.

PLANCK, M. Über die Erregung von Elektrizität und Wärme in Elektrolyten. **Annalen der Physik und Chemie**, [s.l.], v. 39, p. 161–186, 1890.

PRADO, E. P. *et al.* Taxa de aplicação e uso de surfactante siliconado na deposição da pulverização e controle da ferrugem da soja. **Revista Engenharia Agrícola**, [s.l.], v. 35, n. 3, p. 514-527, 2015.

QUEIROZ, A. A.; MARTINS, J. A. S.; CUNHA, J. P. A. R. Adjuvantes e qualidade da água na aplicação de agrotóxicos. **Bioscience Journal**, [s.l.] v. 24, n. 4, p. 8⁻¹⁹, 2008.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2023. Disponível em: <https://www.R-project.org/>.

RIBEIRO, R. P. M.; COSTA, L. L.; LEÃO-ARAÚJO, E. F.; OLIVEIRA, A. Compatibilidade físico-química de caldas fungicidas e adjuvantes. **Scientific Electronic Archives**, [s.l.] v. 14, n. 5, p. 35–41, 2020. doi: 10.36560/14520211275. Disponível em: <https://doi.org/10.36560/14520211275>. Acesso em: 14 abr. 2024.

RUMBA. **Bula do produto**. Marca registrada da empresa ADAMA Agricultural Solutions Ltd. Disponível em: <https://www.adama.com/brasil/pt/media/1266/download?attachment>. Acesso em: 15 jan. 2024.

SANTOS, N. C.; LASMAR, O.; FERREIRA, M. C. Cinética da tensão superficial e do ângulo de contato de gotas a partir de caldas de fungicidas com adjuvantes sobre folhas de três genótipos de manga. In: VI SINTAG – Simpósio Internacional de Tecnologia de Aplicação, setembro 2013, Londrina/PR. **Anais...** 2013.

SATIS. **Fulland**: características do produto, [s.l.] 2023. Disponível em: <https://www.satis.ind.br/produto/fulland>. Acesso em: 22 dez. 2023.

SOUZA, N. R. S. New mathematical formulation of the molecular diffusion process and electrodiffusion in cell membranes. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, [s.l.] v. 06, n. 04, p. 34-63, 2021. ISSN 2448-0959. Disponível em: <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/fisica-en/molecular-diffusion>. Acesso em: 10 jan. 2024.

STEFANELLO, M. T. Direções alternativas dos agrotóxicos na folha. **Elevagro**, [s.l.] 2022. Disponível em: <https://elevagro.com/conteudos/materiais-tecnicos/alternativas-agrotoxicos-folha>. Acesso em: 22 dez. 2023.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016. 888 p.

TAVARES, R. M. **As misturas de produtos em tanque influenciam o desempenho das aplicações fitossanitárias?** Tese de Doutorado em Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Uberlândia, MG, 2022.

UGALDE, M. G. **Controle de ferrugem asiática (*Phakopsora pachyrhizi* Sydow) na cultura da soja**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005. 66 p.

VILELA, G. Uso de cobre na agricultura. **Artigo publicado no LinkedIn**, [s.l.] 2020. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/uso-de-cobre-na-agricultura-gabriel-villel> a. Acesso em: 16 abr. 2024.

WHITFORD, F. *et al.* The impact of water quality on pesticide performance. Purdue University Extension, [s.l.] PPP-86, 1986.

ZAMBOLIM, L.; VENÂNCIO, W. S.; OLIVEIRA, S. H. F. **Manejo de resistência de fungos a fungicidas**. Viçosa-MG, Universidade Federal de Viçosa, MG, 2007. 169 p.

ZHANG, C. *et al.* A plant's electrical parameters indicate its physiological state: A study of intracellular water metabolism. **Plants (Basel)**, v. 9, n. 10, p. 1256, 2020. doi: 10.3390/plants9101256. PMID: 32977716; PMCID: PMC7598578.

CAPÍTULO III

COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE NO MANEJO DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA: INTERAÇÃO COM TRÊS FORMULAÇÕES DE FUNGICIDAS E TRANSLOCAÇÃO DOS INGREDIENTES ATIVOS

RESUMO

A ferrugem asiática da soja (FAS) continua sendo uma das principais enfermidades desta cultura em território brasileiro. A reduzida eficácia de alguns fungicidas vem levando à busca por melhores medidas de controle da doença. Uma das estratégias seria o aumento da translocação dos ingredientes ativos, para o baixeiro das plantas da soja, com melhor redistribuição. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a performance de três fungicidas comerciais associados ou não, ao complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) no manejo da FAS. Além disso, determinar se o CQSCu melhora a translocação de ingredientes ativos nas plantas de soja, através da quantificação da piraclostrobina, fluxapiraxade, picoxistrobina, tebuconazole, trifloxistrobina, bixafen e protioconazole desthio em folhas diretamente ou não pulverizadas. Foram avaliadas a área abaixo da curva de progresso da FAS (dossel superior e inferior) (AACPD), o índice de desfolha, o número de ramificações, nós produtivos, vagens e grãos por plantas, a massa de mil grãos e a produtividade da soja, por duas safras consecutivas, após quatro aplicações dos fungicidas em associação ou não ao CQSCu. Também foram feitas análises cromatográficas para quantificar os ativos (bixafen, protioconazole-desthio, trifloxistrobina, picoxistrobina, fluxapiraxade, tebuconazole e piraclostrobina) nas folhas de soja, avaliando sua translocação de partes pulverizadas (dossel superior) para partes não pulverizadas (dossel inferior). O CQSCu associado aos fungicidas protioconazole + trifloxistrobina + bixafen e tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe reduziu a AACPD e o índice de desfolha, melhorando o manejo da FAS, assim como elevou a produtividade. A adição do CQSCu favoreceu a translocação dos ativos: protioconazole-desthio, trifloxistrobina, picoxistrobina, tebuconazole e piraclostrobina. O CQSCu não favoreceu a translocação do bixafen e do fluxapiraxade, embora este último tenha sido o ativo de maior movimentação para partes não pulverizadas.

Palavras-chave: tecnologia de aplicação; *Phakopsora pachyrhizi*; LC-MS/MS; sistemicidade.

ABSTRACT

Asian soybean rust (ASR) continues to be the main diseases in Brazil. The reduced effectiveness of some fungicides has led to the search for better measures to control the disease. One of the strategies would be to increase the translocation of active ingredients, so that they reach the bottom of soybean plants with better redistribution. The objectives of this study were: to evaluate the performance of the copper systemic chemical complex (CuSCC) in the management of ASR, as well as its interaction with three formulations of fungicides and adjuvants. Furthermore, determine whether CuSCC favors the translocation of fungicidal active ingredients in soybean plants, through the quantification of pyraclostrobin, fluxapyroxad, picoxystrobin, tebuconazole, trifloxystrobin, bixafen and prothioconazole-desthio in directly or non-sprayed leaves. The AUDPC area under disease progress curve of the FAS (upper and lower canopy), defoliation rates, the number of branches, productive nodes, pods and grains per plant, the mass of one thousand grains and soybean productivity were evaluated, for two consecutive harvests, after four applications of fungicides in association or not with CuSCC. Chromatographic analyzes were also carried out to quantify the active ingredients (bixafen, prothioconazole-desthio, trifloxystrobin, picoxystrobin, fluxapyroxad, tebuconazole and pyraclostrobin) in soybean leaves, evaluating their translocation from sprayed parts (upper canopy) to non-sprayed parts (lower canopy). CuSCC associated with the fungicides prothioconazole + trifloxystrobin + bixafen and tebuconazole + picoxystrobin + mancozebe harms the AUDPC and the defoliation rate, improving the management of ASR, as well as increasing productivity. The addition of CuSCC favored the translocation of the active ingredients: prothioconazole-destio, trifloxystrobin, picoxystrobin, tebuconazole and pyraclostrobin. CuSCC did not favor the translocation of bixafen and fluxapyroxad, however this last was the asset with the greatest movement towards non-pulverized parts.

Keywords: pesticide technology application; *Phakopsora pachyrhizi*; LC-MS/MS; systemicity.

1. INTRODUÇÃO

Passadas mais de duas décadas dos primeiros problemas relatados por Yorinori *et al.* (2005), a ferrugem asiática da soja (FAS) causada por *Phakopsora pachyrhizi* continua sendo uma das principais enfermidades da cultura da soja no território brasileiro. Esta doença tem sido uma preocupação constante à cadeia produtiva, podendo causar perdas de até 90% na produtividade (Godoy *et al.*, 2016).

Sendo o Brasil o principal produtor e exportador mundial da commodity soja (Companhia Nacional de Abastecimento, 2023), um manejo ineficaz da doença pode interferir na rentabilidade dos sojicultores e na balança comercial. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (2023a) estima que o agronegócio representa 24,1% do PIB (produto interno bruto brasileiro). Somente a cadeia da soja e biodiesel somam 24,3% deste montante. Ou seja, somente o complexo soja perfaz 5,9% do PIB brasileiro (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada, 2023b).

Os desafios impostos pela ferrugem asiática da soja no Brasil são vários. Eles exigem uma combinação de estratégias regulatórias e genéticas, concomitante ao bom manejo da cultura, mitigando impactos fitotécnicos. Godoy *et al.* (2017) citam como boas práticas de manejo para a FAS: 1) adoção do vazio sanitário (com período mínimo de 60 dias sem soja no campo na entressafra); 2) escape (uso de cultivares de soja precoces, no início da época recomendada); 3) cultivares com genes de resistência (embora haja variedades moderadamente resistentes ou tolerantes à FAS, os produtores ainda preferem aquelas sem tal característica, porém com maior consistência de produtividade); 4) controle químico e 5) tecnologia de aplicação de fungicidas.

De acordo com Yorinori, Nunes Junior e Lazzarotto (2002), a ferrugem asiática da soja é uma doença policíclica e com rápida disseminação, cuja dispersão por esporos é facilitada pelos ventos. Esta doença necessita de um constante monitoramento das lavouras, com variadas ferramentas. Contudo, as aplicações preventivas com fungicidas, rotacionando os grupos químicos, ainda tem sido a melhor alternativa de manejo.

Dados da Spark Consultoria Estratégica, divulgados por Gottens (2022), sinalizaram que na safra 2020/2021, o mercado brasileiro de defensivos agrícolas faturou R\$ 31,4 bilhões com a cultura da soja. O autor explica que somente os produtos voltados para o controle da FAS movimentaram R\$ 9,0 bilhões, equivalentes a 28,7% do total vendido naquele ciclo. Desde a

década de 2010, grande parte dos investimentos em pesquisa com agroquímicos são direcionados para soluções voltadas ao seu manejo, devido à sua importância estratégica.

Godoy *et al.* (2022) e Godoy *et al.* (2021) informam que os principais fungicidas recomendados para manejo da FAS possuem as seguintes classificações, sendo agrupados por modos de ação na FRAC Code List (2023) como: G1, inibidores da desmetilação (IDM) que são os triazóis; C3, inibidores da quinona externa (IQe) equivalendo às estrobilurinas; C2, inibidores da succinato desidrogenase (ISDH) indicados pelas carboxamidas; e os fungicidas protetores ou multissítios, constituídos pelos grupos M03, ditiocarbamatos (mancozebe); M05, cloronitrila (clorotalonil) e M01, inorgânico (cúpricos).

No passado, as recomendações de aplicações com fungicidas eram feitas somente se detectados os primeiros sintomas da doença nas plantas. Os principais grupos químicos utilizados eram os triazóis, estrobilurinas e benzimidazóis (isolados e ou combinados). No Brasil, a eficácia dos fungicidas têm sido avaliadas anualmente desde 2003/2004, por ensaios de campo uniformemente padronizados e coordenados pela Embrapa Soja e pelo Consórcio Antiferrugem (Godoy *et al.* 2016).

A reduzida eficácia de alguns destes fungicidas levou à busca por novas medidas de manejo à doença. Godoy *et al.* (2020) explicam que a partir da safra 2007/08, alguns triazóis perderam parte de sua eficácia. Acredita-se que a falta de rotação de grupos químicos, e as aplicações tardias já em estágios avançados da doença, favoreceram a seleção de populações resistentes e tolerantes aos ingredientes ativos dos fungicidas (Klosowski *et al.*, 2016).

Na década de 2010, eram recomendadas para a FAS duas a três aplicações com fungicidas (intervaladas em 15 a 20 dias). Estas pulverizações eram feitas principalmente no período reprodutivo das plantas, utilizando-se triazóis e ou estrobilurinas. Juliatti, Belotti e Juliatti (2014), informam que a partir da safra 2013/2014, os fungicidas protetores multissítios voltaram a ter protagonismo (mancozebe e clorotalonil), aplicados principalmente no estágio vegetativo, isolados e ou combinados a outros grupos químicos.

Nesse contexto, a eminente redução dos volumes de calda de aplicação por parte dos sojicultores configura um cenário desafiador. Tanto os fungicidas sistêmicos, como os imóveis (multissítios), necessitam de uma boa cobertura foliar. Para Reis e Bressolin (2007) os fungicidas sistêmicos carecem de uma maior translocação nas folhas, e por sua vez, os imóveis, precisam de uma melhor proteção de todo o dossel vegetativo das plantas.

Antuniassi *et al.* (2004), em estudos com fungicidas na cultura da soja, com a taxa de aplicação de 100 L ha⁻¹, encontraram coberturas entre 72,90 e 82,97% (terço superior), 31,17 e

36,17% (terço médio) e 7,23 e 14,00% (terço inferior). Comparando o terço médio com o terço superior, houve uma cobertura 56,70% menor. Já contrastando o terço inferior com os terços médio e superior, houve coberturas a menor de 68,50% e 86,40%. Boller, Forcelini e Hoffmann (2007) relataram que a manutenção uniforme de folhas saudáveis nestes três terços das plantas é de extrema importância na busca de boas produtividades.

Ferreira e Oliveira (2008) explicam que um dos desafios da tecnologia de aplicação na cultura da soja, é oferecer condições para que as gotas pulverizadas atravessem a massa superior com folhas das plantas. Debortoli *et al.* (2012) reforçam isso, citando que os fungicidas devem superar estas barreiras, promovendo boas coberturas. Para Tormen *et al.* (2012), o ideal seria que toda a área foliar das plantas fosse atingida pelos fungicidas, inclusive o terço inferior. Cunha, Juliatti e Reis (2014) completam que é preciso buscar estratégias que incrementem a deposição das pulverizações na parte inferior da cultura.

Uma das alternativas a esse desafio pode ser a escolha de ingredientes ativos com melhor translocação, de modo que cheguem ao baixeiro das plantas de soja com melhor redistribuição. Instituto Phytus (2018) e Stefanello (2017) detalham que a absorção dos fungicidas pulverizados sobre o dossel vegetativo das plantas acontece principalmente pela interação entre a calda pulverizada e a cutícula das folhas.

Warneke, Pscheidt e Nackley (2023) completam que os agroquímicos são absorvidos pelos tecidos vegetais pela cutícula e epiderme, e que a sua redistribuição pode ocorrer através de mecanismos como o movimento translaminar, a vaporização e o movimento sistêmico pelo xilema e floema. Estes autores concluem que escolher um produto que possa ser redistribuído nas plantas poderá melhorar o manejo fitossanitário.

Neste contexto, este trabalho estudou o complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu), testando o produto comercial Fulland[®] registrado no MAPA como fertilizante foliar cúprico. A empresa Satis, fabricante e detentora da patente do produto, explica que a sua produção ocorre pela fusão molecular de vários ativos e aditivos, completando que esta formulação confere alta sistemicidade ao produto, possibilitando o seu deslocamento ascendente e descendente pelas plantas, algo ainda pouco conhecido.

Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a performance do complexo químico sistêmico de cobre no manejo da ferrugem asiática da soja, bem como a sua interação com três formulações de fungicidas e adjuvantes, amplamente utilizadas no mercado. Além disso, determinar se o complexo químico sistêmico de cobre favorece a translocação de ingredientes ativos fungicidas nas plantas de soja, através da quantificação da piraclostrobina, fluxapiroxade,

picoxistrobina, tebuconazole, trifloxistrobina, bixafen e protioconazole desthio em folhas diretamente ou não pulverizadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram realizados dois experimentos, ambos em duplicata. O primeiro foi conduzido a campo nas safras 2021/2022 e 2022/2023 na área experimental da empresa Satis (campo credenciado pelo Ministério da Agricultura), localizada na Fazenda Novo Horizonte, município de Araxá-MG a 19°33'6.70" de latitude Sul, 46°52'37.56" de longitude Oeste e altitude média de 998 m. O clima local é do tipo Cwa (subtropical úmido, com verão quente e inverno ameno e seco) pela classificação de Köppen e Geiger. Segundo Climate-Data (2023), a precipitação média anual em Araxá-MG é de 1.185 mm e a temperatura média anual de 20,7°C.

O segundo experimento foi conduzido entre junho e novembro de 2023, na casa de vegetação da empresa Biosfera Serviços Inteligentes, município de Araguari-MG, com coordenadas geográficas 18°40'9.28" de latitude Sul, 48° 9'59.02" de longitude Oeste e altitude média de 948 m. O clima local é do tipo Aw (tropical úmido, com verão quente e inverno seco) pela classificação de Köppen e Geiger. A precipitação média anual é 1.250 mm e temperatura média anual de 22,5°C em Araguari-MG (Climate-Data, 2023).

Os experimentos avaliaram a performance de três fungicidas comerciais aplicados de forma isolada e associados ao complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu). O primeiro trabalho teve como foco de estudo o manejo da ferrugem asiática da soja, com plantas cultivadas no campo. Já no segundo, o foco foi detectar e quantificar a translocação de ingredientes ativos destes mesmos fungicidas nas plantas de soja cultivadas em vasos em casa de vegetação.

2.1. EXPERIMENTO 1: MANEJO DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA EM CONDIÇÕES DE CAMPO POR DUAS SAFRAS CONSECUTIVAS (2021/2022 E 2022/2023)

Nos trabalhos no Campo Experimental da Satis (Araxá-MG) foi utilizada a cultivar de soja Brasmax Desafio RR 8473RSF, com grupo de maturação 7.4 e ciclo de médio de 118 dias. O stand utilizado foi de 360.000 plantas ha⁻¹ conforme recomendações.

Ambas as sementeiras foram feitas de forma tardia para que as plantas estivessem verdes em épocas com pressão de inóculo da *Phakopsora pachyrhizi*, permitindo a análise do progresso da doença na área. Na safra 2021/2022, a soja foi plantada no início de janeiro de 2022. Já na safra 2022/2023, o plantio ocorreu na segunda quinzena de dezembro de 2022, devido à antecipação da janela cultivada com soja em todo o Cerrado Brasileiro naquele ano.

Os ensaios foram montados em delineamento de blocos casualizados com esquema fatorial duplo (2 x 4) e 4 repetições. As parcelas foram compostas por 4 linhas de plantio com 5,0 m de comprimento (10,0 m²) com área útil composta pelos 4 metros centrais das 2 linhas do meio (4 m²). O primeiro fator foi adição e ausência do complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu). O segundo fator foram três produtos comerciais fungicidas: 1) Blindado[®] + Rumba[®] (Tepiman + EMOS1); 2) Fox Xpro[®] + Aureo[®] (Protribi + EMOS2); 3) Orkestra[®] + Assist[®] (Flupi + OM) e 4) testemunha sem fungicidas (Tabela 1).

Tabela 1 – Tratamentos estudados no experimento 1

Adição do CQSCu	Dose mL ha ⁻¹	Fungicida	Dose mL ha ⁻¹	Épocas de Aplicação
Sem CQSCu	-	Testemunha	-	-
		Tepiman + EMOS1	2250 + 500	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅
		Protribi + EMOS2	500 + 375	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅
		Flupi + OM	350 + 500	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅
Com CQSCu	500	Testemunha	-	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅
		Tepiman + EMOS1	2250 + 500	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅
		Protribi + EMOS2	500 + 375	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅
		Flupi + OM	350 + 500	V _N ; R ₁ ; R ₃ ; R ₅

Siglas: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

O complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu) testado foi o produto comercial Fulland[®], fertilizante foliar comercial com 3,5% de cobre e densidade de 1,33 g mL⁻¹, obtido por fusão molecular de ativos e aditivos, cujo processo permanece em segredo industrial.

O fungicida Blindado[®] (sigla Tepiman) possui formulação OD (dispersão em óleo), contendo uma mistura tríplice com os ingredientes ativos (33,33 g L⁻¹ de tebuconazole, 26,66 g L⁻¹ de picoxistrobina e 400 g L⁻¹ de mancozebe), além de 145 g L⁻¹ de solvente nafta e 622 g L⁻¹ de ingredientes inertes. Ele foi associado ao adjuvante Rumba[®] (sigla EMOS1) na formulação CE (concentrado emulsionável), contendo 765 g L⁻¹ de éster metílico de óleo de soja e 140 g L⁻¹ de outros ingredientes.

O Fox Xpro[®] (sigla Protribi) é um produto com formulação SC (suspensão concentrada), também com três ativos (175 g L⁻¹ de protioconazol, 150 g L⁻¹ de trifloxistrobina e 125 g L⁻¹ de bixafen) e 730 g L⁻¹ de outros ingredientes. Ele foi associado ao adjuvante Aureo[®] (sigla EMOS2), cuja formulação CE (concentrado emulsionável) contém 720 g L⁻¹ de éster metílico de óleo de soja e 188 g L⁻¹ de ingredientes inertes.

Já o Orkestra[®] é um produto com formulação SC (suspensão concentrada), contendo dois ativos (167 g L⁻¹ de fluxapiraxade e 333 g L⁻¹ de piraclostrobina) e 660 g L⁻¹ de outros ingredientes. Ele foi associado ao Assist[®], adjuvante não iônico composto por 782 g L⁻¹ de óleo mineral, com formulação EC (concentrado emulsionável).

Todos os adjuvantes foram acrescentados à calda nas doses recomendadas pelos fabricantes, seguindo as práticas adotadas a campo. Exceto o manejo com fungicidas, todos os demais tratamentos culturais seguiram a condução normal para uma área de cultivo comercial.

Figura 1 – Detalhe das parcelas experimentais no ano safra 2022/2023



Fonte: Autor.

Em todas as parcelas experimentais, foram feitas quatro aplicações nas fases fenológicas V_N; R₁; R₃ e R₅ com os mesmos produtos fungicidas (informados na Tabela 1), em intervalos de 15 dias entre as aplicações.

Para a aplicação dos tratamentos, foi utilizado um pulverizador pressurizado por CO₂ com 300 kPa, velocidade de trabalho em 3,15 km h⁻¹, vazão de 0,84 L min⁻¹ e taxa de aplicação de 100 L ha⁻¹. Em uma barra de 2 metros foram utilizadas quatro pontas de pulverização de jato plano modelo BD 110.02 da Magnojet[®] espaçadas por 50 cm. O campo experimental conta com uma estação meteorológica e, sempre eram utilizadas temperaturas do ar entre 25 e 35°C, umidades relativas do ar entre 50 e 75% e velocidades dos ventos entre 2,5 e 5,5 km h⁻¹ nas operações com as pulverizações. As pulverizações e demais atividades ocorreram conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Datas das principais atividades executadas no experimento 1

Atividade	Safr	
	2021/2022 (Ensaio 1)	2022/2023 (Ensaio 2)
Semeadura da Soja	03/01/2022	12/12/2022
Emergência da Soja	10/01/2022	19/12/2022
Pulverizações em V _N	19/02/2022	28/01/2023
Pulverizações em R ₁	06/03/2022	12/02/2023
Pulverizações em R ₃	21/03/2022	27/02/2023
Pulverizações em R ₅	05/04/2022	14/03/2023
Dessecação da Soja	05/05/2022	13/04/2023
Colheita da Soja	08/05/2022	16/04/2023

Foram consideradas como linhas úteis de avaliações, somente as plantas das duas linhas centrais da parcela (10 metros lineares com 160 plantas). As duas linhas paralelas e laterais à estas linhas centrais foram utilizadas como bordaduras.

Foram estudadas a seguintes variáveis: 1) AACPSI (área abaixo da curva de progresso para severidade da ferrugem asiática da soja na parte inferior das plantas); 2) AACPSS (área abaixo da curva de progresso para severidade da ferrugem asiática da soja na parte superior das plantas); 3) índices de desfolha das plantas; 4) número de ramificações por planta; 5) número de nós produtivos por planta; 6) número de vagens por planta; 7) número de grãos por planta; 8) massa de mil grãos (PMG) e 9) produtividade; conforme datas discriminadas na Tabela 3.

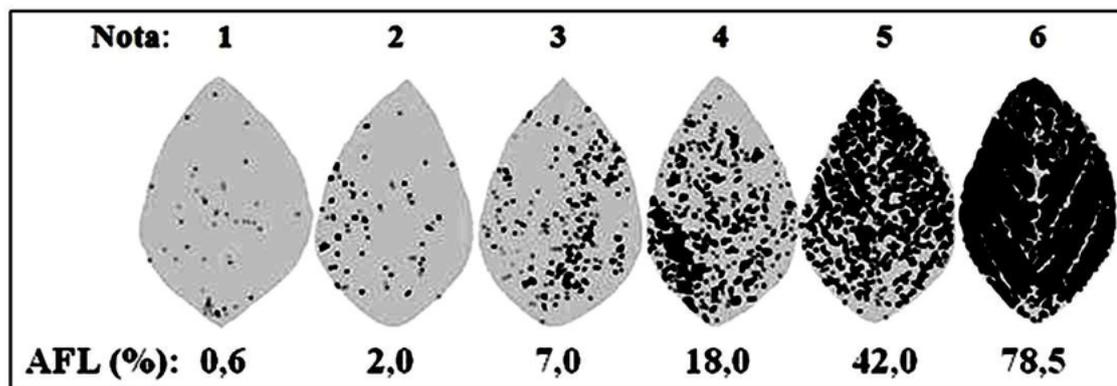
Tabela 3 – Datas das avaliações realizadas nos experimentos

Avaliações	Safr	
	2021/2022 (Ensaio 1)	2022/2023 (Ensaio 2)
1ª severidade da ferrugem	20/02/2022	03/03/2023
2ª severidade da ferrugem	27/02/2022	10/03/2023
3ª severidade da ferrugem	06/03/2022	17/03/2023
4ª severidade da ferrugem	13/03/2022	24/03/2023
5ª severidade da ferrugem	20/03/2022	31/03/2023
6ª severidade da ferrugem	27/03/2022	07/04/2023
Desfolha nas parcelas	05/04/2022	14/04/2023
Dados Biométricos	12/04/2022	04/05/2023
Colheita e PMG	16/04/2022	08/05/2023

Para a AACPSI e AACPSS (1 e 2), foram avaliadas 8 plantas por parcela na parte central das 2 linhas do meio. Foram atribuídas notas visuais de severidade da ferrugem em 2 trifólios

do terço superior e 2 do terço inferior das plantas, totalizando 6 folíolos avaliados em cada terço das plantas. Foram realizadas 6 avaliações da severidade através da escala diagramática (Figura 2) referenciada por Godoy, Koga e Canteri (2006).

Figura 2 – Escala diagramática da severidade da ferrugem asiática da soja *Phakopsora pachyrhizi*, com a porcentagem de área foliar lesionada (AFL) e respectivas notas, seguindo a metodologia proposta por Godoy, Koga e Canteri (2006)



Fonte: Godoy, Koga e Canteri (2006).

A partir dos dados de severidade da ferrugem asiática da soja nos tratamentos foi calculada a AACPS (área abaixo da curva de progresso da severidade), conforme Shaner e Finney (1977):

$$AACPS = \sum_{i=1}^n [(Y_{i+1} + Y_i)/2] * [(T_{i+1} - T_i)]$$

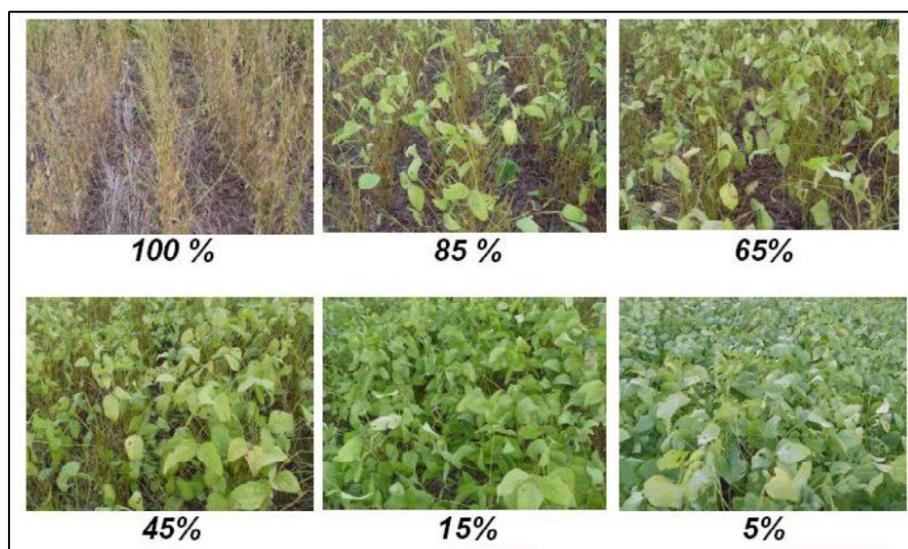
Onde:

- n: é o número de observações;
- Y_i : é a nota da severidade da doença na “i”-ésima observação;
- T_i : é o tempo em dias na “i”-ésima observação

Para mensurar o efeito dos tratamentos em cada terço da planta, a AACPS foi calculada em separado no terço inferior (AACPSI) e superior (AACPSS).

A variável índice de desfolha (3) foi avaliada no estágio fenológico R_{5.5} (enchimento de grãos), utilizando a escala diagramática proposta por Hirano *et al.* (2010) (Figura 3). Para tanto foram atribuídas notas visuais de desfolha, seguindo os parâmetros a seguir.

Figura 3 – Escala diagramática para estimativa de desfolha provocada por doenças em soja proposta por Hirano *et al.* (2010)



Fonte: Hirano *et al.* (2010).

Com base na AACPSI, AACPSS e na desfolha foram determinados os controles promovidos em cada um dos tratamentos conforme metodologia de Abbott (1925).

As variáveis biométricas (4, 5, 6 e 7) foram avaliadas com as plantas entre os estádios fenológicos R₆ (grãos cheios) e R₇ (início da maturação fisiológica). Foram coletadas 4 plantas com auxílio de pás, em seguida desfolhadas manualmente e acondicionadas sobre lona branca para avaliação visual.

Após a desfolha, todas as vagens foram coletadas e separadas para contagem. Em seguida procedeu-se a contagem do número de nós produtivos e ramificações por planta. As vagens foram então separadas por número de grãos (1, 2, 3 ou 4 grãos por vagem), determinando o número de grãos por planta (Figura 4).

No estágio R₇ (maturação fisiológica) foi realizada uma dessecação para antecipação da colheita com o herbicida diquat na dose de 2,0 L ha⁻¹. Três dias após esta dessecação, todas as plantas remanescentes da parcela útil foram colhidas manualmente e debulhadas com o auxílio de uma trilhadora de grãos acoplada a um trator. Antes desta debulha, o número de plantas por

parcela foi determinado, e a variável produtividade (9) foi calculada pela conversão das plantas colhidas para o stand de 360.000 plantas ha⁻¹.

Para a variável massa de mil grãos (8), com o apoio de um contador de sementes com 100 furos, foram selecionadas seis amostras aleatórias com 100 grãos de soja, sendo pesados em uma balança de precisão, com posterior média dos dados.

Figura 4 – Avaliações biométricas 4.1) avaliação geral das plantas na lona branca; 4.2) arranquio de todas as folhas das plantas; 4.3) arranquio de todas as vagens das plantas e 4.4) quantificação do número de vagens e grãos por planta



Fonte: Eng^o Agr^o Douglas Marques.

2.2. EXPERIMENTO 2: TRANSLOCAÇÃO DOS FUNGICIDAS EM PLANTAS DE SOJA (JUNHO A NOVEMBRO DE 2023)

Nos trabalhos conduzidos na casa de vegetação da empresa Biosfera Serviços Inteligentes (Araguari-MG), também foi utilizada a variedade Brasmax Desafio RR 8473RSF. Foram conduzidas 3 plantas por vaso, utilizando vasos flexíveis com 8,5 litros de volume.

Foram feitas duas semeaduras sucessivas (duplicata) com soja nos vasos, usando como substrato apenas solo oriundo de área agrícola. Os tratamentos culturais foram somente o uso de calcário dolomítico com 12% de MgO e 24% de CaO (antes da semeadura), aplicações semanais com ácidos húmicos e inseticidas. Diariamente era feita irrigação por aspersão. Em cada vaso foram semeadas 6 sementes com soja. Trinta dias após a emergência, foi feito o desbaste das piores plantas, conduzindo-se apenas 3 plantas por vaso até o final dos trabalhos, conforme cronograma (Tabela 4).

Tabela 4 – Cronograma de atividades no experimento 2

Atividade	Experimento 2	
	Ensaio 1	Ensaio 2
Semeadura da soja nos vasos	07/07/2023	20/09/2023
Emergência da soja	16/07/2023	27/09/2023
Desbaste dos vasos	15/08/2023	27/10/2023
Pulverizações	14/09/2023	23/11/2023
Coleta das amostras	16/09/2023	25/11/2023
Congelamento das amostras	16/09/2023	25/11/2023
Remessa das amostras ao Laboratório	01/12/2023	

Os ensaios foram conduzidos no delineamento em blocos casualizados com quatro repetições, no esquema fatorial duplo (2 x 3). O primeiro fator foi a adição e ausência do CQSCu e o segundo fator, três fungicidas comerciais: 1) Blindado[®] + Rumba[®] (Tepiman + EMOS1); 2) Fox Xpro[®] + Aureo[®] (Protribi + EMOS2) e 3) Orkestra[®] + Assist[®] (Flupi + OM) (Tabela 5).

Tabela 5 – Tratamentos estudados no experimento 2.

Adição do CQSCu	Dose mL ha ⁻¹	Fungicida	Dose mL ha ⁻¹	Época da aplicação única
Sem CQSCu	-	Tepiman + EMOS1	2250 + 500	60 D.A.E.*
		Protribi + EMOS2	500 + 375	60 D.A.E.
		Flupi + OM	350 + 500	60 D.A.E.
Com CQSCu	500	Tepiman + EMOS1	2250 + 500	60 D.A.E.
		Protribi + EMOS2	500 + 375	60 D.A.E.
		Flupi + OM	350 + 500	60 D.A.E.

D.A.E.: dias após emergência. **Siglas:** Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiraxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Cada parcela experimental foi composta por 4 vasos com 3 plantas, totalizando 12 plantas por parcela. No total, cada um dos dois ensaios compôs 24 parcelas, totalizando 96 vasos e 288 plantas. Aos 60 dias após a emergência da soja (entre os estádios fenológicos V_N e R_1 , aproximadamente metade do ciclo), as plantas receberam uma única pulverização com os tratamentos, com o auxílio de um pulverizador manual. O volume de calda utilizado como referência foi de 160 L ha^{-1} . A parametrização da taxa de aplicação para a parcela experimental foi: 160 L ha^{-1} em $360.000 \text{ plantas ha}^{-1}$ (stand da variedade de soja) corresponde a $0,45 \text{ mL planta}^{-1}$. Como cada parcela tinha 12 plantas (4 vasos com 3 plantas cada), foram pulverizados uniformemente $5,35 \text{ mL}$ de calda em cada parcela experimental (Figura 5).

Figura 5 – Detalhe das parcelas experimentais na casa de vegetação



Fonte: Autor.

Objetivou-se nesta etapa do trabalho detectar e quantificar os ingredientes ativos dos fungicidas que translocaram para a parte inferior das plantas de soja. Com isso, as pulverizações foram realizadas de forma localizada apenas na parte superior das plantas. As partes inferiores foram protegidas durante as pulverizações com sacos plásticos (Figura 6).

Figura 6 – Detalhe das parcelas experimentais 6.1) quatro vasos que compunham uma parcela experimental; 6.2) quatro vasos reunidos (dois em dois) com a proteção do saco plástico para pulverização apenas da parte superior das plantas e 6.3) parcela experimental



Fonte: Autor.

Em cada parcela experimental, as plantas foram amarradas com um barbante, demarcando a parte pulverizada da parte protegida. As pulverizações foram feitas a partir das 16 horas, apenas no ponteiro das plantas (Figuras 6.2, 6.3 e 7) que estava desprotegido dos sacos plásticos. Após 3 horas das aplicações, os sacos plásticos foram removidos.

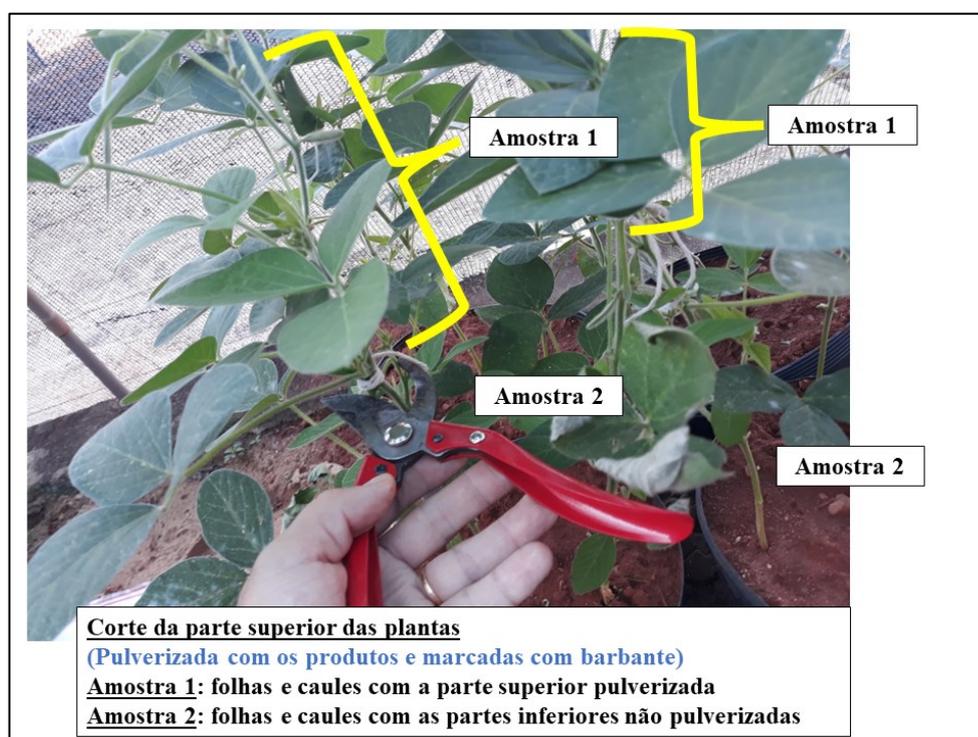
Exatamente 48 horas após as pulverizações, as amostras com folhas e caules das plantas foram coletadas. Conforme Figura 8, cortou-se a parte superior pulverizada das plantas (Amostra 1) e a parte inferior não pulverizada (Amostra 2). Em sacos zip lock com as dimensões 20 x 38 cm, isentos de resíduos, foram armazenadas e identificadas estas duas amostras distintas. Após as pulverizações, as plantas não receberam nenhum tratamento, bem como chuvas e ou irrigação.

Figura 7 – Detalhe da parcela experimental, com a proteção do saco plástico



Fonte: Autor.

Figura 8 – Detalhe da coleta das amostras da parte superior e inferior das plantas



Fonte: Autor

Cerca de 30 minutos após as coletas e acondicionamento nos sacos plásticos, todas amostras foram congeladas em um freezer, com temperaturas abaixo de -15°C . O freezer foi destinado especificamente para armazenagem das amostras, permanecendo praticamente lacrado até a data em que foram transportadas por carro até o Núcleo de Pesquisas Avançadas em Matologia (NUPAM), da Faculdade de Ciências Agrônômicas (FCA/UNESP), Campus de Botucatu/SP, para quantificação dos ingredientes ativos presentes nas folhas da parte superior e inferior do dossel da soja, por cromatografia líquida (LC-MS/MS).

Foram usadas duas caixas térmicas com gelo artificial rígido para manutenção das amostras congeladas durante o transporte. As concentrações e quantidade dos fungicidas aplicados nas parcelas experimentais encontram-se Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações dos fungicidas aplicados nas parcelas experimentais

Adição CQScu	Dose mL ha ⁻¹	Fungicida	i.a.	Dose mL ha ⁻¹	μL parcela ⁻¹	Conc. g L ⁻¹	μg parcela ⁻¹
Sem CQScu	-	Tepiman	tebuconazole	2250	80,25	33,33	2,67
			picoxistrobina			26,66	2,14
			mancozebe*			400,00	32,10
		Protribi	protioconazole	500	17,83	175,00	3,12
			trifloxitrobina			150,00	2,68
			bixafen			125,00	2,23
Flupi	fluxapiraxade	350	12,48	167,00	2,08		
	piraclostrobina			333,00	4,16		
Com CQScu	500	Tepiman	tebuconazole	2250	80,25	33,33	2,67
			picoxistrobina			26,66	2,14
			mancozebe*			400,00	32,10
		Protribi	protioconazole	500	17,83	175,00	3,12
			trifloxitrobina			150,00	2,68
			bixafen			125,00	2,23
Flupi	fluxapiraxade	350	12,48	167,00	2,08		
	piraclostrobina			333,00	4,16		

mancozebe*: devido às características do ativo e limitações do método laboratorial, não foi possível detectar e quantificar este composto. **Legenda**: μL parcela⁻¹ (volume de calda aplicada por parcela experimental); Conc. g L⁻¹ (concentração do ingrediente ativo no produto comercial); μg parcela⁻¹ (quantidade de ingrediente ativo aplicado por parcela experimental). Siglas: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxitrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiraxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

2.3 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS (EXPERIMENTO 2)

Exceto o mancozebe, todos os demais ingredientes ativos descritos na Tabela 6 foram detectados e quantificados através da extração em folha destes compostos. Seguindo a metodologia compartilhada pelo laboratório do NUPAM, as folhas de soja foram maceradas em almofariz com nitrogênio líquido, acondicionados em tubos falcon de 15 mL e submetidos ao processo de liofilização com o liofilizador Alpha 2-4 LD Plus[®] (Martin Christ, DE) à uma temperatura de -70 °C durante 72 horas.

Após a liofilização, foi retirada uma amostra com 100 mg, adicionando-se 10 mL da solução extratora (fase 80:20, metanol:água). Em seguida, as amostras foram submetidas ao banho de ultrassom por 30 minutos, e centrifugadas em 5.000 rpm por 5 minutos a 20 °C. O volume de 1,5 mL de sobrenadante foi coletado e filtrado em um filtro Millex HV Millipore 0,45 µm, com membrana durapore de 12 mm, e acondicionados em vial âmbar Analítica 9 mm, para posterior quantificação dos compostos por LC-MS/MS.

O sistema LC-MS/MS foi composto por um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC), marca Shimadzu[®] modelo Proeminence UFLC (Figura 9). O cromatógrafo é equipado com duas bombas LC20AD, auto injetor SIL-20AC, degazeificador DGU-20A5, sistema controlador CBM20A (que permite a operação totalmente automatizada) e forno CTO-20AC (para controle da temperatura da coluna). Acoplado ao HPLC estava o espectrômetro de massas 4500 (Applied Biosystems[®]) híbrido triplo quadrupolo.

Figura 9 – Sistema LC-MS/MS do NUPAM (FCA/UNESP, Botucatu/SP)



Fonte: Autor.

Foram feitas 48 análises em cada ensaio, totalizando 96 análises. Analisaram-se 24 amostras da parte superior diretamente pulverizada e 24 amostras da parte inferior não pulverizada (6 tratamentos e 4 repetições) para cada um dos dois ensaios. Nas Tabelas 7 e 8, tem-se o detalhamento do método cromatográfico.

Tabela 7 – Método cromatográfico utilizado na extração em folha dos compostos

Método Cromatográfico	
Coluna	Synergi 2.5 μ Hydro-RP 100Å, dimensões 50 x 4,6 mm
Fluxo	0,6 ml min ⁻¹
Injeção	20 μ l
Forno	40°C
Fases Móvel	Fase (A) Água com 0,1% ácido acético Fase (B) Metanol com 0,1% ácido acético
Modo Gradiente	Inicial 95% Fase (A) e 5% Fase (B)
Tempo de corrida	10 minutos

Tempos de corrida (min)	Solvente (%)
1 min	30 Fase (B)
2 min	95 Fase (B)
6 min	95 Fase (B)
8 min	30 Fase (B)
10 min	Fim

Tabela 8 – Massas e fragmentos utilizados no método cromatográfico

Ingrediente Ativo	Massa	Fragmento
picoxistrobina	367.988	204.900
	367.988	145.000
	367.988	115.000
piraclostrobina	387.992	193.900
	387.992	163.300
	387.992	164.000
trifloxistrobina	409.036	185.900
	409.036	145.000
	409.036	206.000
protioconazole	343.935	325.900
	343.935	154.000
	343.935	124.800
protioconazole-desthio	311.948	124.800
	311.948	89.000
	311.948	99.100
tebuconazole	308.168	69.900
	308.168	124.800
	308.168	150.900
bixafen	413.685	393.900
	413.685	266.000
	413.685	373.900
fluxapirroxade	381.790	362.000
	381.790	341.900
	381.790	234.000

2.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para a análise dos dados foram feitas as seguintes verificações: normalidade pelo teste de Kolmogorov-Smirnov ($p \geq 0,05$), homocedasticidade das variâncias pelo teste de Levene ($p \geq 0,05$) e aditividade dos blocos pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$). Quando as pressuposições não foram atendidas, os dados originais foram transformados para $\sqrt{(x + 1)}$ e reanalisados. Os dados foram processados com o auxílio do programa R Core Team (2023), sendo feita a ANOVA. Para o experimento 1, utilizou-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$), comparando-se as médias dos tratamentos, para as seguintes variáveis:

- Área abaixo da curva de progresso para severidade da ferrugem asiática da soja, nas partes inferior e superior das plantas (adimensional);
- Índices de desfolha (%);
- Número de ramificações por planta (u);
- Número de nós produtivos por plantas (u);
- Número de vagens por plantas (u);
- Número de grãos por plantas (u);
- Massa de mil grãos (g);
- Produtividade (kg ha^{-1}).

No experimento 2 foi utilizado o teste de t-Student ($p \leq 0,05$) com distribuição bicaudal e análise dos dados em pares, comparando-se as médias dos compostos detectados por LC-MS/MS nos tratamentos, para a seguinte variável:

- Massa dos ingredientes ativos em folhas de soja (ng g^{-1})

Os pacotes estatísticos utilizados no R Core Team (2023) foram o Asbio (tratamento adicional), Car (homocedasticidade das variâncias), Nortest (normalidade dos dados) e ExpDes.pt (todos os demais dados).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

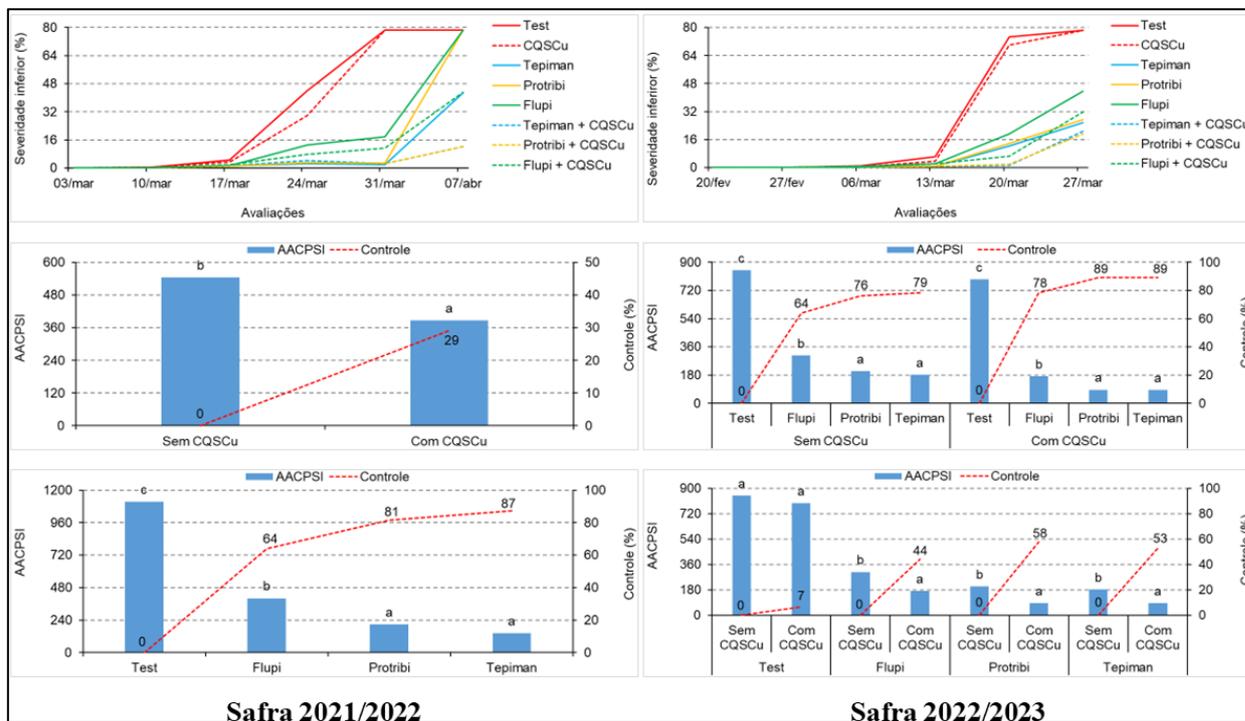
3.1 EXPERIMENTO 1

Todas as tabelas com as análises estatísticas e respectivas pressuposições para as nove variáveis analisadas estão disponíveis no Apêndice (página 137). Reforçando, as siglas dos produtos testados são: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxaproxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®]).

Para a variável AACPSI, no ensaio 1 (safra 2021/2022), a interação entre o CQSCu e os fungicidas foi não significativa. Já no ensaio 2 (safra 2022/2023) esta interação foi significativa. Os tratamentos Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 associados ao CQSCu, resultaram em menores índices de AACPSI nas duas safras (2021/2022 e 2022/2023). Os tratamentos com a adição do CQSCu resultaram numa menor AACPS, possibilitando 29% a mais de controle, comparados aos fungicidas aplicados sem a combinação (Figura 10).

Tais resultados são relevantes, pois é latente a dificuldade no controle de doenças no baixeiro das plantas de soja, em função da massa de folhas e altas densidades de plantas no cultivo. Reforça-se que é imprescindível a associação do CQSCu com bons fungicidas nas aplicações, sendo efetiva a combinação.

Figura 10 – Área abaixo da curva de progresso para severidade na parte inferior das plantas (Safras 2021/2022 e 2022/2023)



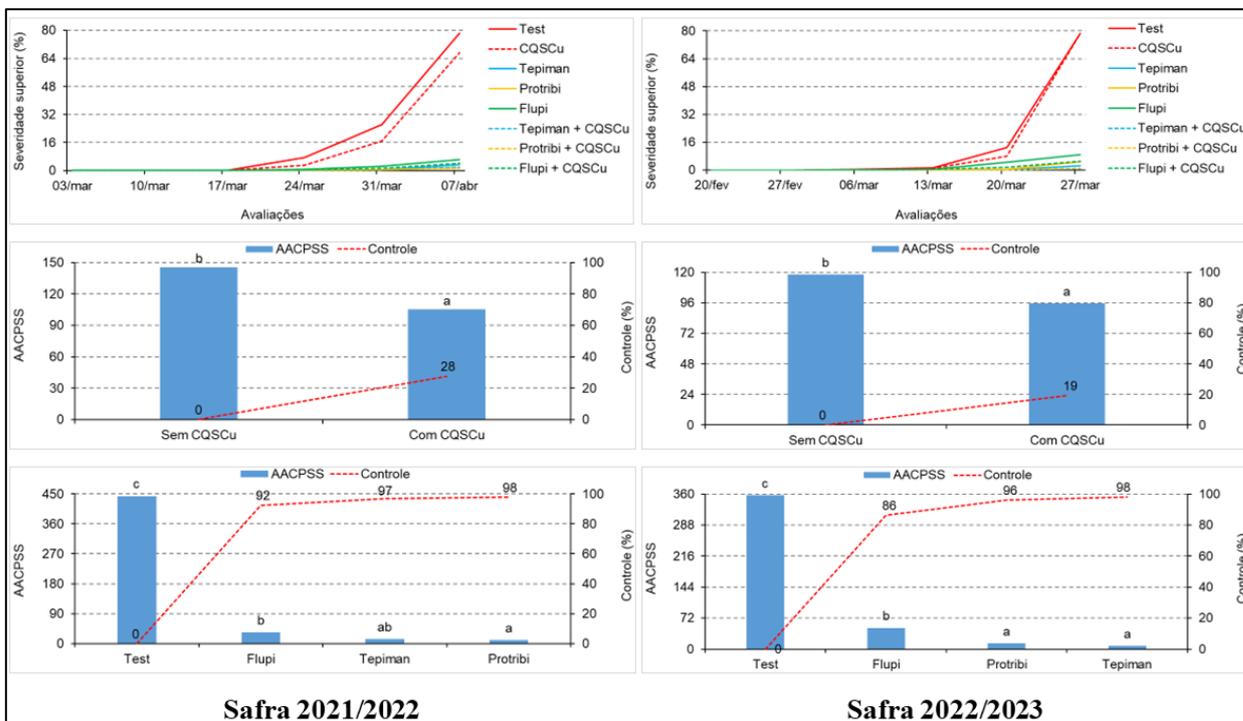
Fonte: Autor.

Os maiores controles foram obtidos com o CQSCu associado ao Tepiman + EMOS1 (87% na safra 2021/2022 e 89% na safra 2022/2023) e ao Protribi + EMOS2 (81% na safra 2021/2022 e 89% na safra 2022/2023). Uma observação relevante é que o Flupi + OM melhorou sua performance combinado ao CQSCu (incremento de 14% no controle, saindo de 64% para 78% na safra 2022/2023).

Para a AACPSI (parte superior das plantas) em ambos os ensaios a interação entre o CQSCu e os fungicidas foi não significativa. Na safra 2021/2022, os tratamentos Tepiman + EMOS1, Protribi + EMOS2 e Flupi + OM foram iguais. Já na safra 2022/2023, o Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 possibilitaram a menor AACPSI, com resultados próximos aos encontrados na parte inferior (Figura 11).

A adição do CQSCu incrementou em 28% o controle da ferrugem asiática na parte superior das plantas (safra 2021/2022), com altos percentuais de controle para o Protribi + EMOS2 (98%), Tepiman + EMOS1 (97%) e Flupi + OM (92%), reforçando os dados avaliados na AACPSI (Figura 10). Na safra 2022/2023, a adição do CQSCu incrementou o controle em 19%. O Protribi + EMOS2 e o Tepiman + EMOS1 mantiveram estabilidade no indicador (96 e 98% de incremento no controle, respectivamente).

Figura 11 – Área abaixo da curva de progresso para severidade na parte superior das plantas (safra 2021/2022 e 2022/2023)

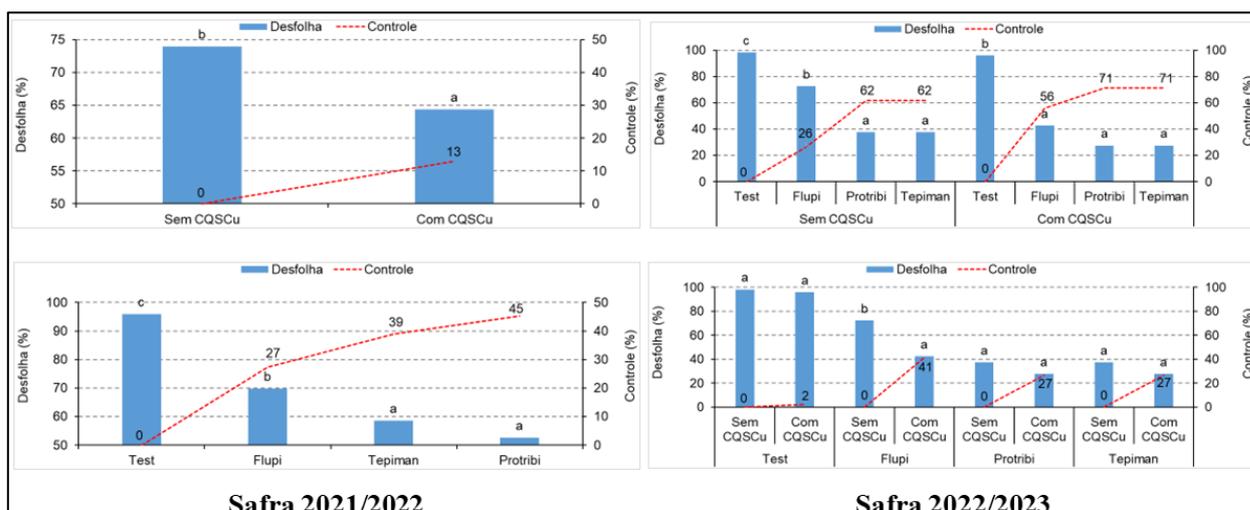


Fonte: Autor.

O percentual de desfolha das plantas seguiu as observações para a AACPSI, com interação não significativa entre o CQSCu e os fungicidas no ensaio 1 e significativa no ensaio 2. Os tratamentos Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 possibilitaram menores índices com desfolha na safra 2021/2022, quando associados ao CQSCu. Já na safra 2022/2023, o Flupi + OM obteve índices iguais ao Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2, desde que estes três tratamentos estivessem associados ao CQSCu (Figura 12).

Na safra 2021/2022, ao analisar as variáveis isoladamente, os tratamentos com CQSCu diminuíram o percentual de desfolha das plantas em 13%. No mesmo ano safra 2021/2022, o Protribi + EMOS2 destacou-se, obtendo uma desfolha 45% menor do que a testemunha, sendo igual ao Tepiman + EMOS1 (desfolha 39% inferior à testemunha). O tratamento Flupi + OM também diferiu da testemunha, porém obteve resultados piores. Na safra 2022/2023, Protribi + EMOS2, Tepiman + EMOS1 e Flupi + OM (com adição do CQSCu) foram iguais (desfolha de 71%, 71% e 56% respectivamente, acima da testemunha sem aplicação) (Figura 12).

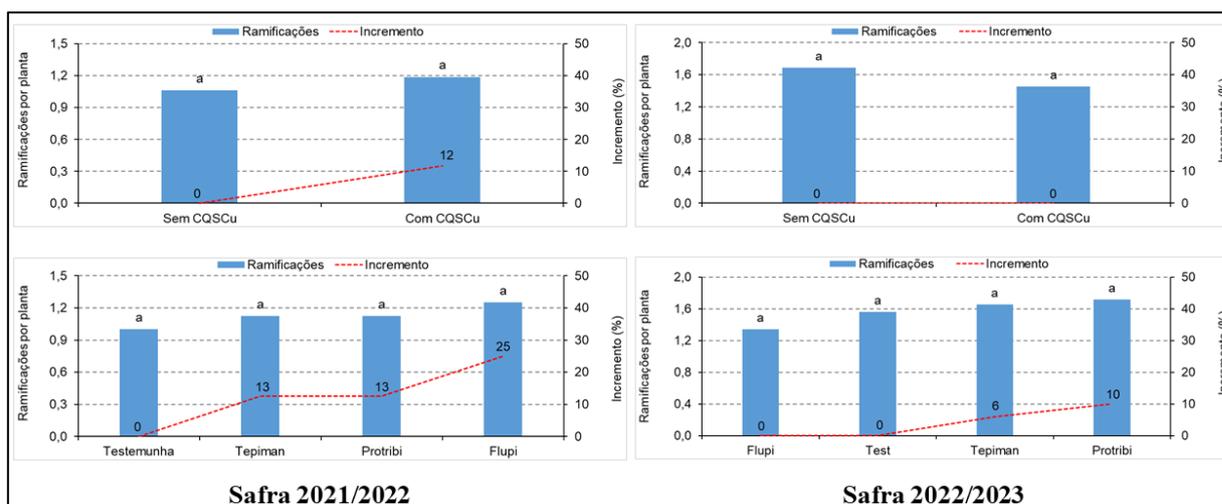
Figura 12 – Percentuais de desfolha das plantas dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)



Fonte: Autor.

Sobre a primeira variável biométrica avaliada, número de ramificações por plantas, a interação entre os tratamentos foi não significativa nos dois ensaios, não sendo observadas diferenças estatísticas entre nenhum dos tratamentos, inclusive com e sem combinação com o CQSCu. Na safra 2021/2022, houve aumento de 12 % no número de ramificações (com adição do CQSCu). Não houve incremento desta variável na safra 2022/2023 (Figura 13).

Figura 13 – Número de ramificações por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

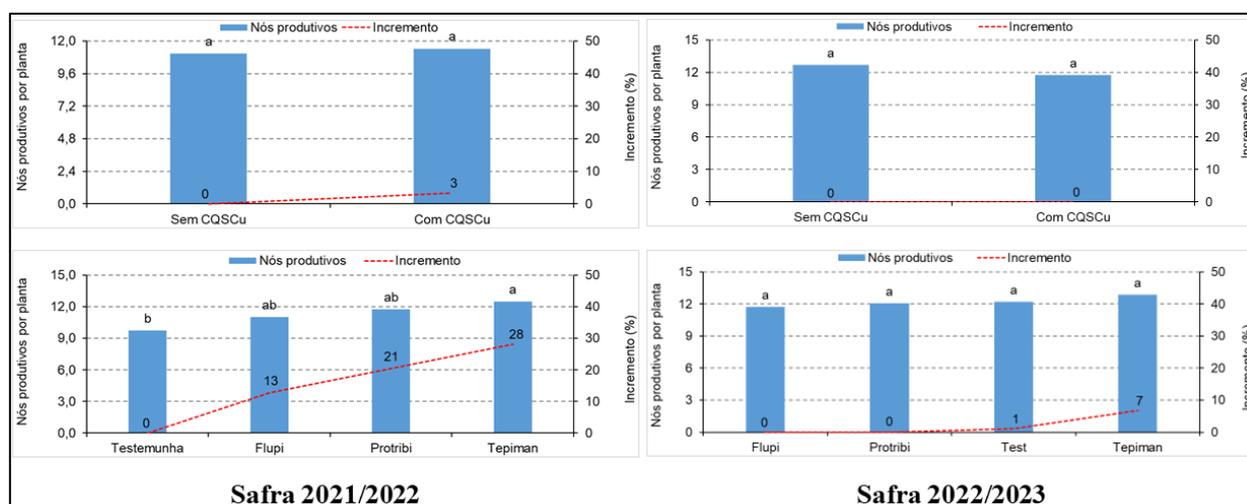


Fonte: Autor.

Referente ao número de nós produtivos por planta, a interação entre os tratamentos foi não significativa nas duas safras. No ensaio 1 (safra 2021/2022), o tratamento Tepiman + EMOS1 (com e sem a adição do CQSCu) destacou-se. Para a safra 2022/2023, todos os tratamentos foram iguais (Figura 14).

O incremento de nós produtivos com a adição do CQSCu foi de 3% (safra 2021/2022), com destaque para o Tepiman + EMOS1, cujo indicador foi 28% maior do que a testemunha sem uso de fungicidas (Figura 14). Na safra 2022/2023, embora o Tepiman + EMOS1 possibilitasse um aumento de 7% no número de nós produtivos comparado à testemunha, não houve diferenças estatísticas entre nenhum dos tratamentos.

Figura 14 – Número de nós produtivos por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)



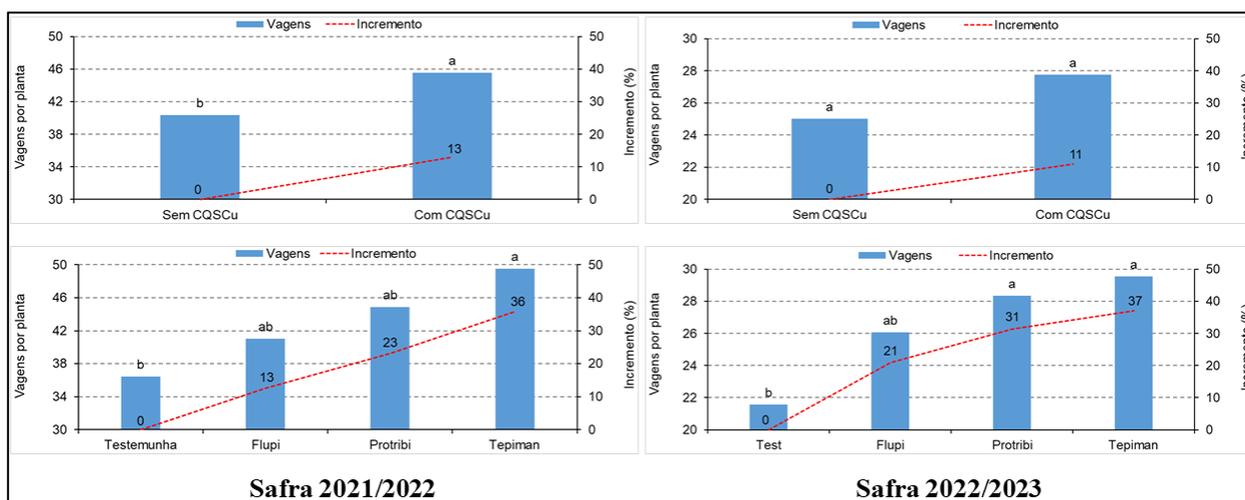
Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 15, os dados sobre o número de vagens por planta seguiram os obtidos com o número de nós produtivos, com interação não significativa entre os tratamentos nas duas safras. Na safra 2021/2022, o tratamento Tepiman + EMOS1 (com a adição do CQSCu) obteve o melhor resultado. Na safra 2022/2023, tanto o Tepiman + EMOS1 quanto o Protribi + EMOS2, conseguiram as melhores performances. Nas duas safras, a interação entre os fatores também foi não significativa.

Na safra 2021/2022, o número de vagens por planta foi 13% maior com a adição do CQSCu. O tratamento Tepiman + EMOS1 aumentou 36% nesta variável, sendo o melhor tratamento. Protribi + EMOS2 e Flupi + OM foram iguais, porém inferiores ao Tepiman + EMOS1 e superiores à testemunha. Já no ano safra 2022/2023, a adição do CQSCu melhorou

o número de vagens em 11% se comparado à testemunha. Os tratamentos Tepiman + EMOS1 (incremento de 37%) e Protribi + EMOS2 (acréscimo de 31%) diferiram do Flupi + OM e da testemunha sem aplicação (Figura 15).

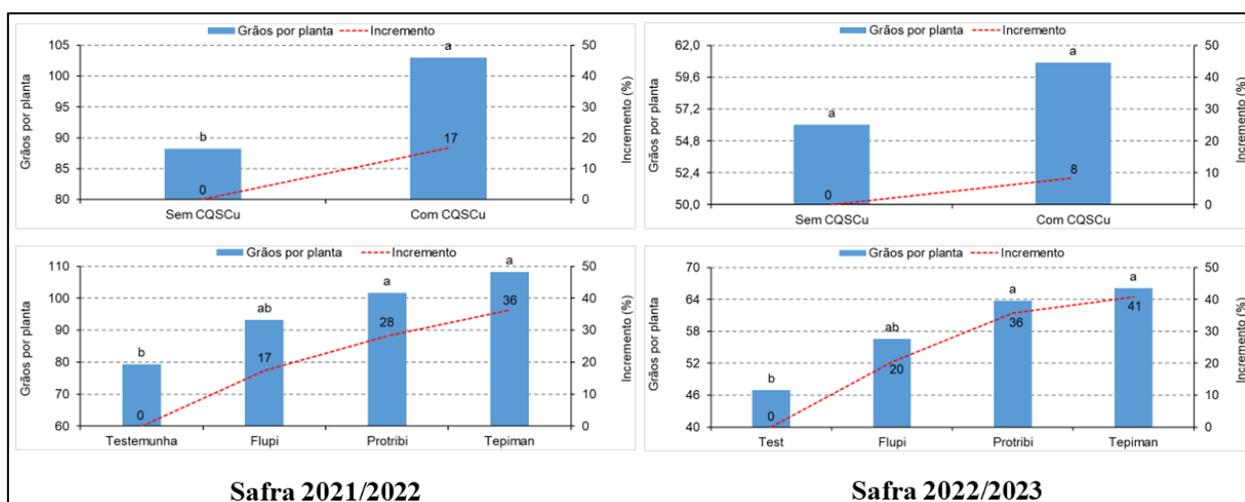
Figura 15 – Número de vagens por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)



Fonte: Autor.

Fechando as avaliações biométricas, sobre o número de grãos por planta, os tratamentos Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 obtiveram as melhores médias (safra 2021/2022), desde que associados ao CQSCu (Figura 16).

Figura 16 – Número de grãos por plantas e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)



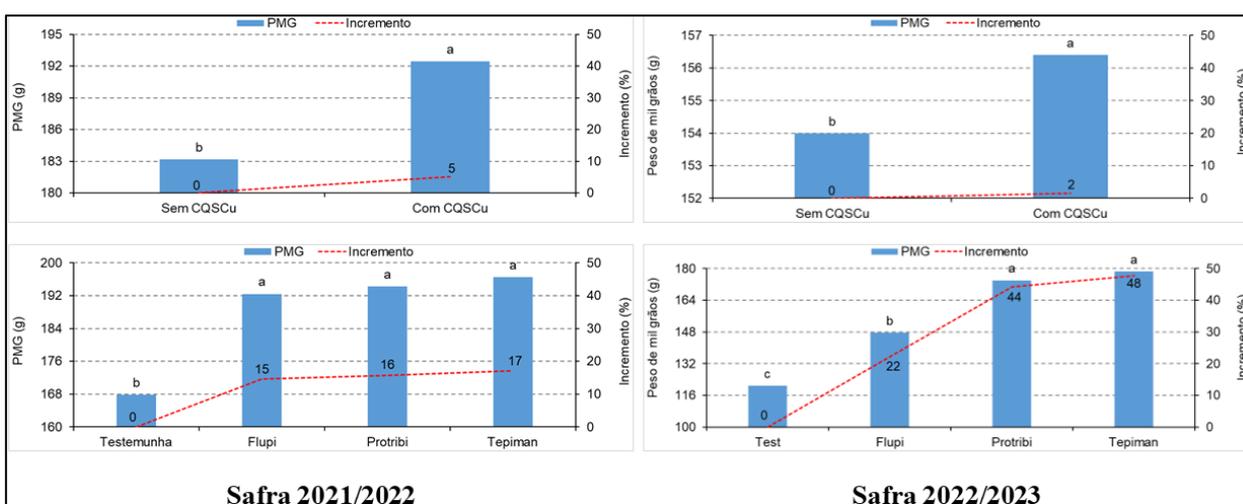
Fonte: Autor.

Ainda sobre a Figura 16, no ano safra 2022/2023, não houve diferença entre Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 com e sem a adição do CQSCu. Checando os números absolutos, observa-se grande diferença entre os valores obtidos nesta variável na safra 2021/2022 para a safra 2022/2023. Repetindo o número de ramificações, número de nós produtivos por planta e número de vagens por planta, a interação entre os dois fatores foi não significativa para o número de grãos por planta (tabelas disponíveis no Apêndice).

A adição do CQSCu melhorou o número de grãos por planta em 17% (safra 2021/2022). O Tepiman + EMOS1 (incremento de 36%) e Protribi + EMOS2 (acréscimo de 28%) foram os melhores tratamentos. Já na safra 2022/2023, Tepiman + EMOS1 (aumento de 41%) e Protribi + EMOS2 (acréscimo de 36%) mantiveram a boa performance desta variável, contudo a adição do CQSCu aumentou este incremento em somente 8%.

Em relação às variáveis produtivas, massa de mil grãos (safra 2021/2022), os três fungicidas associados ao CQSCu proporcionaram os melhores resultados, contudo a interação entre os fatores estudados não foi significativa. Na safra 2022/2023, Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 (em associação ao CQSCu) alcançaram as maiores massas. A adição do CQSCu aos fungicidas incrementou esta variável em 5% (safra 2021/2022) e 2% (safra 2022/2023) (Figura 17).

Figura 17 – Massa de mil grãos (PMG) e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)



Fonte: Autor.

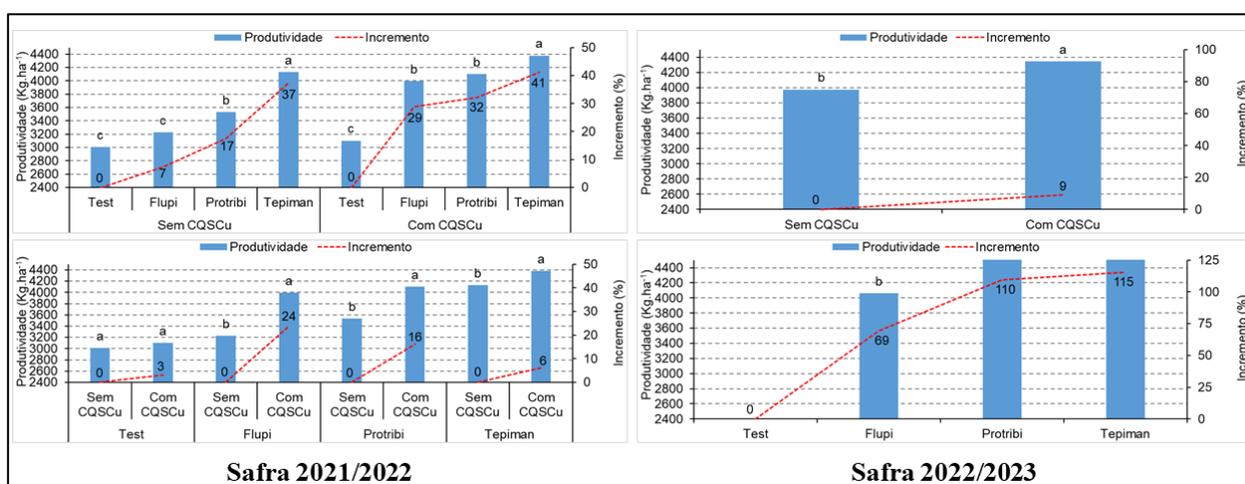
A análise destes dados em separado também ratificam a importância do uso dos fungicidas no manejo da ferrugem asiática, com incrementos de 17%, 16% e 15% na safra

2021/2022 (Tepiman + EMOS1, Protribi + EMOS2 e Flupi + OM, respectivamente), e 48% (Tepiman + EMOS1) e 44% (Protribi + EMOS2) na safra 2022/2023.

Em relação aos dados de produtividade (Figura 18), na safra 2021/2022 a interação entre o CQSCu e os fungicidas foi significativa, e o Tepiman + EMOS1 associado ao CQSCu diferiu de todos os demais tratamentos. Na safra 2022/2023 (interação não significativa entre o CQSCu e os fungicidas), ao analisar os tratamentos isoladamente o Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2, também em associação ao CQSCu, alcançaram maiores rendimentos.

A adição do CQSCu aos fungicidas incrementou esta variável na safra 2021/2022 em 6% (Tepiman + EMOS1); 16% (Protribi + EMOS2) e 24% (Flupi + OM), havendo interação significativa entre os dois fatores. Já na safra 2022/2023, onde a interação foi não significativa, a adição do CQSCu aumentou a produtividade em 9%. A performance dos fungicidas Tepiman + EMOS1 e Protribi + EMOS2 (associados ao CQSCu), diferiu dos demais tratamentos, obtendo os melhores resultados.

Figura 18 – Produtividade (kg ha^{-1}) e percentuais de incremento dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)



Fonte: Autor.

Apesar de muitas pesquisas relatarem a eficiência das carboxamidas no controle da FAS, citações de Schmitz *et al.* (2014) e Klosowski *et al.* (2016) apontam que o surgimento de populações de *Phakopsora pachyrhizi* menos sensíveis a estrobilurinas, triazóis e carboxamidas é uma grande preocupação no Brasil, também citado por Simões *et al.* (2018).

Cechi *et al.* (2020) avaliando a sensibilidade de diferentes isolados da *Phakopsora pachyrhizi* à diferentes fungicidas, detectaram que a trifloxistrobina + prothioconazole;

trifloxistrobina + bixafen + protioconazole; azoxistrobina + benzovindiflupir e azoxistrobina + benzovindiflupir + difenoconazole foram altamente fungitóxicos para a maioria deles. Barro *et al.* (2021) observaram em seus estudos que o melhor e mais consistente desempenho no controle da FAS foi com a mistura tríplice Protribi. Foi encontrado por estes autores, um declínio significativo no desempenho para duas misturas com dois fungicidas IQe + ISDH (azoxistrobina + benzovindiflupir e picoxistrobina + benzovindiflupir).

Reis, Carregal e Zanata (2019) fazem referência sobre o uso excessivo apenas de misturas duplas nas últimas décadas (fungicidas azoxistrobina + ciproconazole, e piraclostrobina + epoxiconazole), expondo demasiadamente estes ativos, e isso pode ter determinado a redução da fungitoxicidade deles à FAS. Estes pesquisadores afirmam ser possível inferir uma maior eficácia da picoxistrobina e da trifloxistrobina, através de misturas de picoxistrobina + ciproconazole e trifloxistrobina + protioconazole.

A maioria dos estudos recentes apontam uma melhor eficiência no manejo da ferrugem asiática da soja em combinação dos fungicidas IDM, IQe e ISDH com fungicidas multissítios, sobretudo o ditio-carbamato mancozebe. Destaca-se neste trabalho que o CSQCu potencializou a performance do Tepiman e conseqüentemente do mancozebe.

Sobre fungicidas multissítios, Dias *et al.* (2023) explicaram que o mancozebe, oxiclóreto de cobre e clorotalonil mostraram-se eficientes no controle da FAS, se associados à trifloxistrobina + protioconazole e ao fluxapiróxade + piraclostrobina. Estudos realizados por Juliatti, Belotti e Juliatti (2014), Zuntini *et al.* (2019) e Netto *et al.* (2020) também comprovaram o efeito sinérgico do mancozebe associado aos triazóis e estrobilurinas.

Nascimento *et al.* (2022) relataram que os fungicidas multissítios aumentaram a eficiência de controle da FAS, observando melhores controles quando as aplicações foram utilizadas com índice de área foliar (IAF) entre 3,6 e 6,1. Os autores concluíram que quando as aplicações foram feitas com IAFs acima de 6,1, houve perdas significativas na produtividade, possivelmente em função do efeito guarda-chuva e conseqüentemente, à uma menor cobertura fitossanitária das partes inferiores das plantas.

Reis *et al.* (2020) indicam que o uso dos fungicidas multissítios é tão versátil que, o seu uso pode minimizar o potencial de mutação dos fungos da FAS, aumentando inclusive as janelas de semeadura para a cultura da soja. Ponce *et al.* (2019) explicam que fungicidas de alto risco (IDM e IQe) combinados com fungicidas de baixo risco (multissítios) são uma boa estratégia no manejo da FAS, promovendo maior longevidade daquelas moléculas.

Müller, Stammler e May De Mio (2021) sugerem que o uso contínuo apenas dos modos de ação (IDM, IQe e ISDH) podem incorrer no risco de desenvolvimento de múltiplas resistências pelos fungos. Os autores indicaram como medidas preventivas, a incorporação de fungicidas multissítios no manejo, uma vez que eles atuam em diferentes processos metabólicos do fungo, apresentando baixo risco de resistência. Kassie *et al.* (2023) reforçam isso, completando que a escolha de fungicidas com diferentes modos de ação auxilia no gerenciamento da resistência, propiciando estratégias de manejo integrado de doenças mais duráveis e eficiente às culturas.

Hossain *et al.* (2024) completam que o manejo da FAS é fortemente dependente do uso de fungicidas, mas que sua eficácia tende a reduzir à medida que se aumenta a resistência das populações de fungos a eles. Twizeyimana *et al.* (2023) informam que atualmente os fungicidas disponíveis para o manejo eficaz da FAS são limitados, devido à alta capacidade da *Phakopsora pachyrhizi* desenvolver resistência. Novamente, Hossain *et al.* (2024) concluem que são necessários testes com compostos químicos de nova geração, buscando novas alternativas de solução.

Os resultados encontrados neste trabalho destacaram a adição do CQSCu aos fungicidas Flupi, Protribi e Tepiman, contudo a literatura atual praticamente não dispõe de informações sobre seu uso.

A FRAC Code List (2023) relata como principais fungicidas cúpricos disponíveis no mercado: o oxiclreto de cobre, o hidróxido de cobre, o sulfato de cobre e o óxido cuproso. Não é possível afirmar se o CQSCu tem alguma propriedade fungicida. No passado este produto já foi apresentado no mercado como etilfosfonato de cobre e ou fosfito de cobre. A fabricante Satis mudou a nomenclatura comercial do produto para complexo químico sistêmico de cobre (CQSCu), possivelmente por questões relativas ao seu registro.

Quando se fala em fungicidas cúpricos, é importante diferenciar o cobre nutricional do cobre fungicida. Altoé (2022) resume isso, citando que o cobre metálico não é biologicamente ativo, já que apenas os íons Cu^+ (= cuproso) e Cu^{2+} (= cúprico) devem ser mobilizados no sal original para atingir essa propriedade. O autor completa que, o desempenho do fungicida cúprico é determinado pelo nível de cobre bioativo disponível para as plantas, já que esta é a forma que penetra nos fungos e os inativa. Esta forma cúprica também ativa as enzimas e processos fisiológicos, como a indução de resistência pelas plantas. A Satis (2023) cita que o CQSCu possui apenas cobre bioativo em sua formulação, não possuindo cobre metálico.

Bedin *et al.* (2020) detalharam que o uso correto do cobre nutricional na cultura da soja retardou a progressão da severidade da FAS, aumentando o rendimento de grãos e a quantidade de lignina presente nas folhas, se associado aos tratamentos fitossanitários convencionais. Os autores sugeriram que pesquisas futuras com cúpricos sejam feitas também com análises enzimáticas, metabólitos secundários e sobre a espessura de paredes celulares, podendo contribuir para uma melhor compreensão do papel do cobre no apoio à defesa das plantas, especialmente contra a ferrugem asiática da soja.

Complementando, Reis e Bressolin (2007) detalham que o cobre tem duas contribuições no controle de doenças das plantas: uma seria o efeito direto (toxicidade microbiana) e outro indireto, em taxas sub-biocidas com aumento da resistência. Taiz e Zeiger (2016) comentam que o cobre na planta faz parte da composição de três enzimas chaves no processo de defesa das plantas como a polifenoloxidase (precursor de lignina), Cu/Zn (superóxido dismutase) e peroxidase, sendo o elemento com maior número de relações entre sua presença e redução das doenças.

Santra (2012), em estudos para desenvolvimento de patentes, relatou que algumas formulações alternativas com cúpricos podem reduzir a quantidade de cobre metálico aplicado nas culturas. Santra, Bazata e Young (2014) explicaram que, nessas formulações o cobre iônico foi liberado gradualmente, tendo uma melhor aderência à superfície das plantas e menor lavagem pelas chuvas. Como se sabe, as formulações cúpricas convencionais detêm esses tipos de problemas.

Strayer-Scherer *et al.* (2018) checaram a atividade antibacteriana para três tipos de formulações cúpricas alternativas usando compostos de nanopartículas de nano-Cu projetados que possuíam cobre núcleo-concha (core-shell: formulação onde o cobre fica protegido em um núcleo revestido), cobre multivalente e cobre associado à amônia quaternária. De acordo com estas autoras, estas três formulações obtiveram boas performances no manejo da bactéria *Xanthomonas perforans* na cultura do tomate.

Conforme já citado, o CQSCu já foi apresentado como fosfito de cobre e ou etilfosfonato de cobre. Discorrendo brevemente sobre os fosfitos, Dalio *et al.* (2012) relataram que alguns deles se destacam por atuar diretamente sobre o patógeno e indiretamente na indução de respostas de defesa nas plantas. Groves *et al.* (2014) completam que os fosfitos podem ser translocados na planta via xilema e floema, devido à sua translocação descendente.

Marques (2024a) conceitua que os fosfitos são uma forma reduzida de fosfato, classificando-os como um bioestimulante que aumenta o crescimento das plantas e a biomassa

das raízes, permitindo resiliência contra estresses ambientais. Mohamed *et al.* (2022) faz referência que a aplicação de fosfitos eleva a atividade da nitrato-redutase, a fotossíntese foliar e a condutância estomática.

Marques (2024b) explica que embora parecidos e com efeitos similares nas plantas, é muito importante diferenciar os fosfonatos ou ácidos fosfônicos como compostos distintos dos fosfitos. Um exemplo de fosfonato utilizado na agricultura é o fosetyl-Al, onde McDonald, Grant e Plaxton (2001) verificaram que seu efeito ocorre pela hidrólise do etilfosfonato. Ao se descobrir tais possíveis propriedades fungicidas dos fosfitos e fosfonatos, Marques (2024a) completa que houve um maior interesse do mercado para a produção de outros tipos deles.

Estudos de Neves e Blum (2004) relataram que a aplicação sequencial de fosfito de potássio em associação a pulverizações com piraclostrobina + epoxiconazole ou tiofanato-metílico + flutriafol ou tebuconazole promoveram um melhor controle da ferrugem asiática da soja.

Achary *et al.* (2017), em um artigo de revisão sobre os diversos fosfitos, obtiveram bons resultados para vários cultivos e patógenos, indicando como mecanismos de ação nos fungos: inibição das principais reações de fosforilação; competição por sítios catalíticos com enzimas fosforilantes; supressão de ácidos induzidos pelas fosfatases entre outros. Porém o principal efeito é relatado por Guest e Grant (1991), propondo que os fosfitos mediam a ativação da resposta de defesa da planta contra vários patógenos.

Uma informação relevante é a repassada por Thao e Yamakawa (2009), relatando que os efeitos benéficos dos fosfitos dependem fortemente de um bom status nutricional de fósforo nas plantas tratadas, podendo ocorrer efeitos negativos com o uso de fosfitos em cultivos deficientes deste macronutriente.

O CQSCu é um composto ainda muito pouco explorado. Não se pode afirmar com exatidão o seu potencial e benefícios aos cultivos, bem como se podem promover o controle às doenças, conforme as várias observações de campo.

Especificamente com o CQSCu são limitados os trabalhos publicados. Cardoso *et al.* (2017) verificaram que, ao combinar CQSCu com os ativos protioconazole + trifloxistrobina e fluxaproxade + piraclostrobina, ambos melhoraram o controle do míldio da soja *Peronospora manshurica*. Silva Júnior *et al.* (2019) relataram que a associação do CQSCu ao fungicida fluxaproxade + piraclostrobina melhorou o controle do oídio da soja *Microphaera diffusa*, aparentemente aumentando a quantidade de fluxaproxade na parte inferior das plantas.

Sobre o aumento da resistência induzida pelas plantas, trabalhos de Silveira (2018) estudando a podridão radicular do feijoeiro (a.e. *Fusarium solani* f.sp. *phaseoli*) e Silva Júnior *et al.* (2019) e Vasconcelos (2020), avaliando a mancha de phoma no cafeeiro (a.e. *Phoma tarda*) confirmaram uma maior atividade enzima peroxidase com a adição do CQSCu no manejo destas doenças. Os resultados obtidos no experimento 1 comprovam que a adição do CQSCu aos fungicidas Protribi e Tepiman melhorou o controle da FAS, com redução da AACPSI, AACPSS e índice de desfolha nas plantas por duas safras consecutivas.

Além disso, nas condições experimentais testadas, a massa de mil grãos e a produtividade foram superiores, quando os fungicidas foram combinados ao CQSCu, e a performance do fungicida Flupi (P.C. Orkestra[®]) também foi otimizada, ressaltando que este com produto tem boa longevidade no mercado e maior exposição e potencial de seleção de populações insensíveis aos ativos, se comparado às misturas tríplexes.

Os resultados do experimento 2 (a seguir) ajudam a trazer algumas respostas sobre os motivos destas melhores performances fitossanitárias, bem como no rendimento dos grãos obtidos com o CQSCu.

3.2 EXPERIMENTO 2

Para os ensaios 1 e 2, foi realizada na análise conjunta dos dados. As avaliações por cromatografia para extração de compostos em folhas de soja (partes inferiores não pulverizadas) do fungicida Flupi + OM, não encontraram diferenças para o ingrediente ativos fluxapiraxade (com e sem CQSCu). Este resultado também se repetiu para o bixafen no tratamento Protribi + EMOS2, mesmo havendo a razão de 6,1 (bixafen com CQSCu = 4.545,82 ng g⁻¹ e bixafen sem CQSCu = 745,71 ng g⁻¹) (Tabela 9).

Tabela 9 – Quantidade de ingrediente ativo (ng g^{-1}) presente em folhas da parte inferior do dossel da soja, em função da presença de CQSCu na calda (análise conjunta: ensaios 1 e 2)

Produto	Ingrediente Ativo	Quantidade presente em folhas da parte inferior da soja (ng g^{-1})			
		Com CQSCu	Sem CQSCu	Razão	p-valor
Flupi	fluxapiroxade	11,41	10,73	1,06	0,19
	piraclostrobina	2,89*	1,66	1,75	0,05
Protribi	bixafen	4.545,82	745,71	6,10	0,11
	protioconazole-desthio	3.249,95*	481,10	6,76	0,04
	trifloxistrobina	4.539,67*	1.090,54	4,16	0,02
Tepiman	picoxistrobina	813,38*	271,31	3,00	0,00
	tebuconazole	1.802,56*	538,10	3,35	0,01

Médias seguidas por * com adição e sem adição do CQSCu diferem entre si, pelo teste t-Student ($p \leq 0,05$). **Siglas:** Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Sobre o Protribi + EMOS2, com a adição do CQSCu houve diferenças entre as médias dos ativos protioconazole-desthio ($3.249,95 \text{ ng g}^{-1}$) e a trifloxistrobina ($4.539,67 \text{ ng g}^{-1}$). No tratamento Tepiman + EMOS1, os compostos analisados com a adição do CQSCu (picoxistrobina com $813,38 \text{ ng g}^{-1}$ e tebuconazole $1.802,56 \text{ ng g}^{-1}$) também diferiram dos tratamentos sem o CQSCu.

Aparentemente, o CQSCu favoreceu a translocação dos ativos protioconazole-desthio, trifloxistrobina, picoxistrobina e tebuconazole da parte superior para a parte inferior não pulverizada, nas condições experimentais. Outro dado relevante é que para o Tepiman, os dois compostos avaliados podem indicar que a formulação OD (dispersão em óleo) pode ter uma interação positiva com o CQSCu e o adjuvante EMOS1, corroborando os resultados encontrados no experimento 1 no manejo da ferrugem asiática da soja.

Na análise dos compostos extraídos das partes superiores pulverizadas com os três fungicidas, o bixafen (tratamento Flupi + OM) e o protioconazole-desthio e trifloxistrobina (tratamento Protribi + EMOS2) com CQSCu diferiram entre todos os compostos avaliados. Todos os demais ativos analisados foram iguais, com e sem a adição do CQSCu (Tabela 10).

Tabela 10 – Quantidade de ingrediente ativo (ng g^{-1}) presente em folhas da parte superior do dossel da soja, em função da presença de CQSCu na calda (análise conjunta: ensaios 1 e 2)

Produto	Ingrediente Ativo	Quantidade presente em folhas da parte superior da soja (ng g^{-1})			
		Com CQSCu	Sem CQSCu	Razão	p-valor
Flupi	fluxapiraxade	19,25	19,68	0,98	0,75
	piraclostrobina	12,71*	10,14	1,25	0,03
Protribi	bixafen	160.897,03	132.490,23	1,21	0,06
	protioconazole-desthio	99.808,14*	43.661,91	2,29	0,00
	trifloxistrobina	118.548,20*	94.388,83	1,26	0,02
Tepiman	picoxistrobina	63.735,49	59.035,26	1,08	0,39
	tebuconazole	154.601,57	141.476,64	1,09	0,39

Médias seguidas por * com adição e sem adição do CQSCu diferem entre si, pelo teste t-Student ($p \leq 0,05$). **Siglas:** Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiraxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Uma análise pertinente foi comparar o somatório dos totais analisados por LC-MS/MS para todos os compostos, desdobrando estes dados em percentuais quantificados nas partes inferior (translocado) e superior (penetrado e ou depositado). O ativo fluxapiraxade (Flupi + OM) apresentou o percentual mais equilibrado, tanto nos resultados com adição do CQSCu (37,2% na parte inferior e 62,8% na parte superior), como sem o CQSCu (35,3% na parte inferior e 64,7% na parte superior).

O ativo piraclostrobina também obteve maiores percentuais (partes superior e inferior avaliadas), com o CQSCu, parte inferior = 18,5% e parte superior = 81,5% e sem CQSCu, parte inferior = 14,0% e parte superior = 86,0%). Portanto, o produto Flupi + OM apresentou melhor equilíbrio nos testes, quando comparados os percentuais detectados nas partes inferior e superior (Tabela 11).

Tabela 11 – Percentual do quantitativo total dos diferentes ingredientes ativos presente na parte inferior e superior do dossel da soja, em função da presença de CQSCu na calda (análise conjunta: ensaios 1 e 2)

Produto	Ingrediente Ativo	Com CQSCu			Sem CQSCu		
		Total (ng g ⁻¹)	% INF.	% SUP.	Total (ng g ⁻¹)	% INF.	% SUP.
Flupi	fluxapiraxade	30,65	37,2%	62,8%	30,41	35,3%	64,7%
	piraclostrobina	15,60	18,5%	81,5%	11,80	14,0%	86,0%
Protribi	bixafen	165.442,85	2,7%	97,3%	133.235,94	0,6%	99,4%
	protioconazole-desthio	103.058,09	3,2%	96,8%	44.143,01	1,1%	98,9%
	trifloxistrobina	123.087,88	3,7%	96,3%	95.479,36	1,1%	98,9%
Tepiman	picoxistrobina	64.548,88	1,3%	98,7%	59.306,57	0,5%	99,5%
	tebuconazole	156.404,12	1,2%	98,8%	142.014,73	0,4%	99,6%

Total: Quantidade de ingrediente ativo total resultante do somatório da parte superior e inferior. **%INF.:** percentual do somatório total detectado na parte inferior não pulverizada; **%SUP.:** percentual do somatório total detectado na parte superior pulverizada. **Siglas:** Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapiraxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Para os demais compostos, a proporção detectada na parte superior foi sempre maior que 96 % do total. Os ativos picoxistrobina e tebuconazole (Tepiman + EMOS1) sempre obtiveram percentuais acima de 98,7% nas comparações das partes superior e inferior, com e sem a adição do CQSCu.

O destaque nos ensaios foi o Protribi + EMOS2, onde a adição do CQSCu parece ter favorecido uma melhor translocação dos ativos. Na parte inferior das plantas, os percentuais quantificados, com o CQSCu, foram: 2,7% para o bixafen, 3,2% para o protioconazole-desthio e 3,7% para a trifloxistrobina, enquanto sem o CQSCu foram 0,6%, 1,1% e 1,1%.

Sobre o protioconazole, Parker *et al.* (2013) cita que este ativo é facilmente convertido para a forma desthio, com melhor performance fungicida em patógenos. Os autores explicam que o desthio é o principal metabólito da degradação do ativo original, concluindo que o metabolismo intracelular do protioconazole primário é relativamente baixo em fungos patogênicos.

Vilela *et al.* (2022) encontraram translocação do fosfito de potássio, com aplicações apenas na quarta folha trifoliada da soja. Estes pesquisadores fizeram esta detecção por colorimetria, e simularam através de cálculos computacionais que este composto poderia interagir estruturalmente com o ativo benzovindiflupir, carreando-o de forma descendente.

Lehoczki-Krsjak *et al.* (2013) detectaram translocações do protioconazole e do tebuconazole em plantas de trigo, de locais pulverizados para locais protegidos da aplicação. Em seus estudos, o protioconazole desthio moveu-se das partes tratadas para as partes não

tratadas, enquanto o tebuconazole apresentou maior translocação basipetal. Hauser-Hahn, Baur e Schmitt (2004) comprovaram a sistemicidade do protioconazole radiomarcado pelo xilema nas plantas de cevada, encontrando vestígios de protioconazole desthio em partes não aplicadas, contudo raramente ultrapassando os 5% de translocação basipetal.

A degradação do tebuconazole foi estimada por Lehoczki-Krsjak *et al.* (2013) como mais lenta do que a degradação do protioconazole desthio, sendo altamente provável que a ação fungicida seja superior em ativos com tal característica. Fang *et al.* (2023), também trabalhando com absorção, translocação e metabolismo de triazóis na cultura do trigo, relataram a transferência do protioconazole e do seu metabólito desthio do caule para a folha. No experimento 2, o ativo tebuconazole aplicado com o Tepiman obteve maior translocação para as partes inferiores das plantas de soja, quando combinado ao CQSCu.

A piraclostrobina é classificada por Goertz (2012) como um ativo sistêmico localizado, com atividade translaminar e translocação acropetal limitada, tendo solubilidade em água relativamente baixa (desfavorável para translocação de longa distância), $\log K_{ow} = 3,99$ (desfavorável para translocação acropetal) e baixo ponto de fusão (favorável à rápida absorção foliar).

Marek *et al.* (2018), em estudos com a *Alternaria solani* na cultura do tomate, comentam que tratamentos com fluxapiraxade + piraclostrobina promoveram alto rendimento fotoquímico, maior atividade da enzima nitrato redutase e aumento da síntese e translocação de fotoassimilados. Trabalhos de Barcelos *et al.* (2018), avaliando formulações com níquel combinado ao fluxapiraxade + piraclostrobina, estudaram a severidade do oídio *Microsphaera diffusa* em plantas de soja, sugerindo maior atividade enzimática, estimulação do metabolismo antioxidante e defesa das plantas. Estas duas pesquisas citadas sinalizaram boa penetração dos dois ativos.

Parlakidis *et al.* (2023) mediram a retenção da piraclostrobina e da boscalida na cultura do alho, descrevendo resíduos destes ativos em bulbos e folhas verdes com o método de extração por solventes e detecção pela cromatografia líquida de alto desempenho. Estes estudos encontraram recuperações de $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de piraclostrobina e de $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ de boscalida, onde a combinação com o adjuvante Dash CE[®] (éster do ácido fosfórico) aumentou a translocação dos fungicidas. Os autores concluíram a translocação da boscalida foi maior do que a piraclostrobina, nos experimentos conduzidos. No presente trabalho, a adição do CQSCu favoreceu a translocação da piraclostrobina no ensaio 2, podendo melhorar esta limitação apontada.

Gotardi (2022), também pesquisando pulverizações de plantas de soja com partes protegidas das aplicações, relata que o prothioconazole, picoxistrobina e fluxapirroxade foram os ativos que melhor controlaram a FAS em partes das folhas não aplicadas com estes fungicidas. Segundo esse autor, isso pode evidenciar a possibilidade do movimento superficial desses compostos de partes aplicadas para não aplicadas das folhas.

O fluxapirroxade foi um dos compostos estudados onde não houve diferença nas avaliações da translocação do ativo da parte superior para a parte inferior com e sem a adição do CQSCu. Contudo, percentualmente foi o ativo que mais translocou da parte superior pulverizada para a parte inferior não pulverizada, nos ensaios. Santos (2016) em trabalhos realizados, comenta que o fluxapirroxade forma depósitos sobre a folha de soja, havendo uma absorção constante e crescente por até 72 horas, garantindo uma penetração contínua do produto dentro da folha.

Isso contraria parcialmente as informações de Pontzen e Baur (2011), sobre o ponto de fusão das moléculas fungicidas. Estes autores citam que este é um item importante a ser considerado, todavia o fluxapirroxade é o ativo com maior ponto de fusão, se comparado a todos os estudados nesta pesquisa, referenciado por Lewis *et al.* (2016) igual a 156,8°C.

Suty-Heinze *et al.* (2011) detalham que o fluxapirroxade e o bixafen têm plena atividade sistêmica, sendo absorvidos pela cutícula e translocados na planta através do xilema. Os autores completam que sua velocidade de translocação é moderada, sendo ideal para uma distribuição uniforme do ingrediente ativo em toda a folha.

Müller, Stammler e May de Mio (2021), avaliando a letalidade de algumas carboxamidas, concluíram que a LD50 (dose letal mediana) em isolados da FAS foi em média 12,3 µg ml⁻¹ para o bixafen e 8,6 µg ml⁻¹ para benzovindiflupir, demonstrando uma menor eficácia biológica do primeiro ativo. Embora sem diferença estatística significativa, os resultados deste experimento mostraram uma melhor translocação do bixafen em associação com o CQSCu (parte superior para a parte inferior), cenário este que pode ter melhorado sua performance biológica no experimento 1.

Sobre a trifloxistrobina, Vincelli (2002) detalha que ela se move de forma translaminar, caracterizando-a como mesostêmica ou sistêmica de superfície. Goertz (2012) relaciona sua absorção pela cutícula e posterior penetração nos tecidos vegetais.

Quanto à picoxistrobina, também Goertz (2012) relata sua atividade translaminar, porém com mobilidade no xilema e distribuição epi-sistêmica, tendo as seguintes características: média solubilidade em água (favorável para translocação em longa distância), médio Log KoW

(favorável para translocação acropetal) e baixo ponto de fusão (favorável à rápida absorção foliar). Para Gotardi (2022), a picoxistrobina é o ativo que apresenta maior sistemicidade via xilema entre todas as estrobilurinas comerciais.

Klittich *et al.* (2008) observaram que a azoxistrobina e a picoxistrobina foram as mais móveis em comparação às outras estrobilurinas. Esses autores conseguiram medir a concentração dos compostos em áreas não aplicadas, chegando a percentuais de 0,59% (picoxistrobina), 0,25% (azoxistrobina) e 0,021% (trifloxistrobina) de movimentação. Klittich *et al.* (2008) afirmam que as duas primeiras moléculas facilitaram um melhor controle de doenças na cultura do trigo, devido à melhor mobilidade.

No ensaio 2 a trifloxistrobina quando associada ao CQSCu obteve melhor translocação (parte superior aplicada para a parte inferior não aplicada). Nos ensaios 1 e 2 a picoxistrobina (associada ao CQSCu) diferiu dos tratamentos sem CQSCu, também translocando melhor, seguindo as informações relatadas por Klittich *et al.* (2008).

Santos, Santos e Faria (2018) avaliaram o controle do oídio *Microsphaera diffusa* em plantas de soja, pesquisando a translocação via xilema de três triazóis (ciproconazole, tebuconazole e flutriafol) e de duas estrobilurinas (azoxistrobina e piraclostrobina). Após aplicarem os fungicidas apenas no primeiro trifólio da planta, observaram a incidência da doença nos segundo e terceiro trifólios, não sendo possível identificar diferenças entre estes cinco fungicidas, com diferenças apenas para a testemunha sem aplicação.

É importante também discutir sobre a mecânica de penetração de substâncias nas folhas. Segundo Taiz e Zeiger (2016), os ingredientes ativos sistêmicos têm maior facilidade de movimentação pelo floema, sendo translocados pela planta por transporte simplástico. Teicher (2022) completa que uma melhor eficiência deste processo possibilitaria que as folhas não atingidas por pulverizações com agroquímicos fossem beneficiadas. Nos cultivos com altos IAF (índice de área foliar) como a cultura da soja, isso pode ser relevante, já que há barreiras físicas impostas pela massa de folhas, arquitetura das plantas e altas populações utilizadas. Outro ponto relevante está ligado com a redução dos volumes de caldas de pulverização, que dificultam a chegada do produto no alvo como um todo.

Sobre a absorção de compostos pelas plantas, Stefanello *et al.* (2017) definem como um processo passivo impulsionado por gradientes de concentração, seguindo os princípios da Lei da Difusão de Fick (1855). Damicone e Smith (2009) contradizem isso parcialmente, explicando que esta Lei não está diretamente relacionada à penetração dos fungicidas nas

folhas, contudo pode ser um importante ponto da avaliação de sua eficácia, já que os fungicidas apresentam variados graus de sistemicidade nas plantas.

Um dos fatores considerados para a sistemicidade dos ingredientes ativos é a sua lipofilicidade. Este indicador é conceituado por Silva e Fay (2004) como a capacidade de uma molécula dissolver-se em ambientes lipofílicos (não aquosos), de modo que permeiem através de membranas biológicas. Teicher (2022) completa que a lipofilicidade é medida pelo coeficiente de partição octanol-água (KoW), sendo expressa em escala logarítmica (Log P ou Log KoW). Silva e Fay (2004) e Teicher (2022) explicam que o intervalo de medida deste coeficiente se situa entre 2 até 7, e que ele é utilizado para medir a velocidade da translocação e a sistemicidade de compostos nas plantas.

Uma representação gráfica simplificada passível de análise é sobre a mobilidade dos produtos considerando apenas o Log KoW (Figura 19), seguindo um modelo proposto por Stefanello (2018).

Figura 19 – Mobilidade no tecido vegetal dos compostos analisados neste trabalho de acordo com os coeficientes de partição octanol-água (log KoW) dos fungicidas, seguindo modelo gráfico proposto por Stefanello (2018)

	fluxapiroxade	bixafen	picoxistrobina	tebuconazole	piraclostrobina	protioconazole	trifloxistrobina	
↓ Log KoW	3.13	3.30	3.60	3.70	3.99	4.05	4.50	↑ Log KoW
↑ Mobilidade	Mobilidade no tecido vegetal						↓ Mobilidade	

Fonte: dados inseridos no infográfico: Lewis *et al.* (2016)

Stefanello (2018) explica que produtos com maior Log KoW têm maior lipofilicidade, ficando retidos na camada cerosa das folhas, completando que produtos com menor Log KoW terão menor lipofilicidade e maior facilidade de penetração. Nas rotas hidrofílicas os ativos com menores Log KoW penetram nas folhas, com maior probabilidade de sistemicidade, podendo ser translocados via xilema e ou pelo fluxo respiratório.

Um segundo item de observação é o pKa. Čadková *et al.* (2013) o conceitua como a constante de dissociação do ácido (Ka) descrevendo sua força, também expressa em escala

logarítmica, sendo o valor no qual o pH de uma molécula é neutra. Teicher (2002) completa que valores de pH mais elevados carregam grupos ácidos, e os valores de pH mais baixos carregam grupos básicos, afetando a solubilidade em água destes compostos.

Um terceiro indicador é a solubilidade dos ativos em água, também explicada por Teicher (2022) como uma relação entre sua lipofilicidade (Log KoW) e a constante de dissociação (Log pKa). O autor detalha que moléculas de compostos lipofílicos podem resistir à solubilidade em água (solvente mais comum nas pulverizações agrícolas), requerendo que as formulações contenham surfactantes, adjuvantes e ou óleos.

Zhang *et al.* (2018) demonstram que a maioria dos fungicidas comerciais sistêmicos têm solubilidades em água menores do que 1 ppm, favorecendo sua redistribuição e atividade. Os autores mencionam sua correlação com o Log KoW, sendo um parâmetro importante na previsão do movimento translaminar, explicando que baixos Log KoW aumentariam a translaminaridade dos fungicidas.

Pontzen e Baur (2011) reforçam que a lipofilicidade das moléculas permite a rápida absorção do ingrediente ativo através das barreiras lipofílicas das folhas das plantas (superfícies cerosa e cuticular). Segundo Teicher (2022), isso facilita os movimentos para o interior das membranas celulares e das paredes celulares.

Lewis *et al.* (2016) classificam estas informações para vários ingredientes ativos. A Tabela 12 sintetiza apenas os compostos analisados neste trabalho.

Tabela 12 – Coeficiente de partição octanol-água (Log KoW), constante de dissociação dos ácidos (pKa) e solubilidade em água a 20°C (mg L⁻¹) dos ingredientes ativos (i.a.) estudados neste trabalho

Produto	i.a.	Grupo químico	Mobilidade**	Log KoW*	pKa*	Solubilidade*
Flupi	piraclostrobina	estrobilurina	Translaminar e localmente sistêmico	3,99	N/A**	1,90
	fluxapirroxade	carboxamida	Sistêmico e mesosistêmico	3,13	12,58	3,44
Tepiman	picoxistrobina	estrobilurina	Translaminar e móvel no xilema	3,60	N/A**	3,10
	tebuconazole	triazol	Móvel no xilema	3,70	5,00	36,00
Protribi	trifloxistrobina	estrobilurina	Translaminar e localmente sistêmico	4,50	N/A**	0,61
	bixafen	carboxamida	Translaminar e localmente sistêmico	3,30	N/A**	0,49
	protioconazole	triazol	Translaminar e móvel no xilema	2,00	6,90	22,50

Fonte dos dados: *Lewis *et al.* (2016); **Goertz (2012); N/A: não aplicável. **Siglas:** Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapirroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

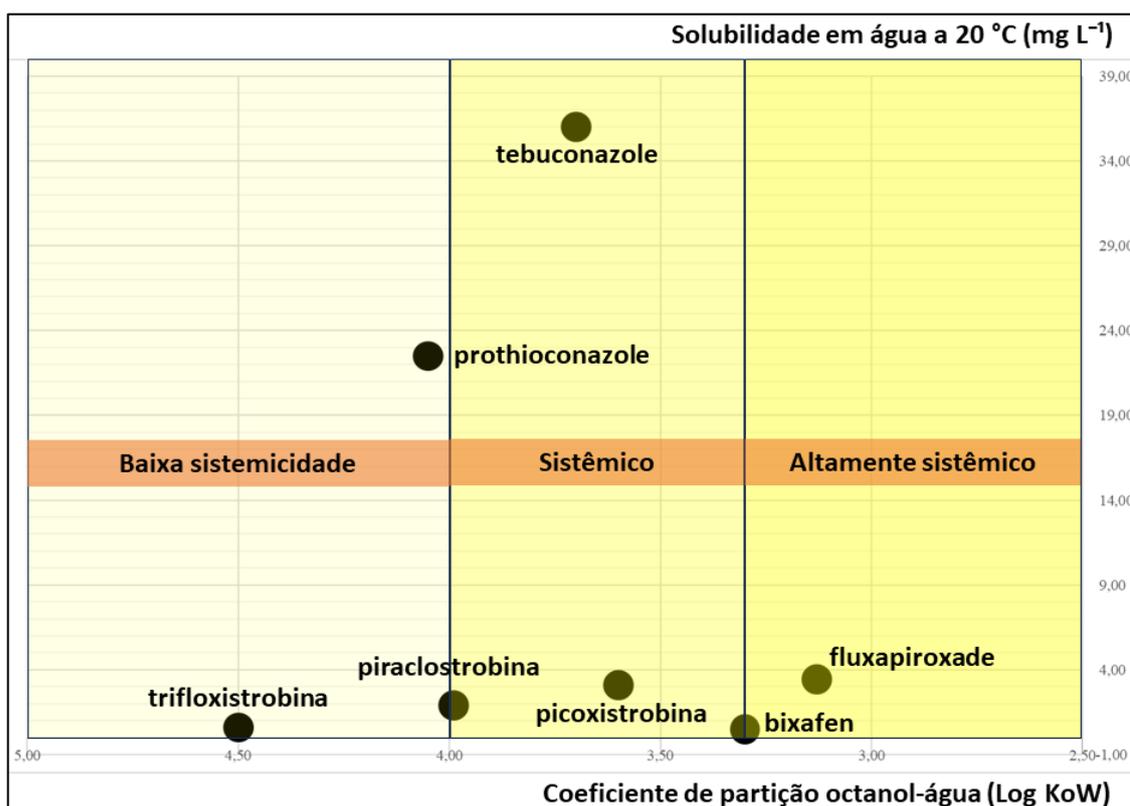
Gotardi (2022) detalha que três carboxamidas (fluxapirroxade, benzovindiflupir e bixafen) têm Log KoW maiores do que 3. Esses valores indicam que estas moléculas não apresentem elevada mobilidade em longas distâncias pelas plantas, com tendência a serem hidrofílicos. Sobre esta relação tênue entre o Log KoW e o pKa dos ativos, com a translocação dos produtos sistêmicos, Teicher (2022) completa que em plantas vasculares, ela pode ocorrer tanto pelo floema como em tecidos de transporte do xilema.

Seguindo a correlação do Log KoW com a solubilidade em água dos compostos estudados, o fluxapirroxade seria uma molécula altamente sistêmica, cenário este constatado nos ensaios 1 e 2. A outra carboxamida testada (bixafen) fica no limite entre sistêmica e altamente sistêmica. Os triazóis (tebuconazole e protioconazole) seriam sistêmicos, conforme relatado também na maior parte da literatura disponível. A picoxistrobina seria a estrobilurina mais sistêmica, a piraclostrobina fica no limite entre sistêmica e com baixa sistemicidade e, finalmente, a trifloxistrobina teria baixa sistemicidade.

A Figura 20 ilustra a sistemicidade dos sete compostos analisados no presente trabalho. O modelo foi adaptado de Menten e Banzato (2017) e de Juliatti, Azevedo e Juliatti (2017), sendo que estas duas referências citam apenas os triazóis. No infográfico a seguir fez-se a

mesma correlação, porém para todos os grupos químicos dos ativos pesquisados: triazóis, estrobilurinas e carboxamidas.

Figura 20 – Sistemicidade dos compostos analisados, por interpolação do coeficiente de partição octanol-água (Log KoW) e da solubilidade em água a 20°C (mg L⁻¹), seguindo o modelo proposto por Menten e Banzato (2017), adaptado por Juliatti, Azevedo e Juliatti (2017).



Fonte: Dados inseridos no infográfico: Lewis *et al.* (2016)

Pontzen e Baur (2011) sinalizam mais dois parâmetros físico-químicos importantes na caracterização de bons desempenhos dos fungicidas: suas massas moleculares e os pontos de fusão. Estes autores mencionam que a massa molecular da maioria dos fungicidas nunca excede 500 g mol⁻¹, contudo esta massa tem aumentado nas últimas décadas, limitando a mobilidade e a biodisponibilidade dos novos ativos sendo, portanto, necessárias formulações com adjuvantes e ou a associação deles nas aplicações.

Sobre o ponto de fusão, Pontzen e Baur (2011) citam que 80% dos fungicidas comerciais fica entre 58° até 191°C. Sauter (2007) explica que esta é uma propriedade chave para a solubilização de compostos aplicados na superfície foliar, facilitando a penetração e a redistribuição na planta. O autor exemplifica que o baixo ponto de fusão da piraclostrobina é um dos fatores que impulsiona a sua forte atividade translaminar (Tabela 13).

Tabela 13 – Pontos de fusão e massa molecular dos compostos estudados neste trabalho

Ingrediente ativo	Ponto de Fusão (°C)	Massa Molecular (g mol⁻¹)
piraclostrobina	63,7	387,82
trifloxistrobina	72,9	408,37
picoxistrobina	75,0	367,32
tebuconazole	105,0	307,82
protioconazole	140,3	344,26
bixafen	146,6	414,21
fluxapirroxade	156,8	381,31

Fonte: Lewis *et al.* (2016).

Como a maioria dos fungicidas são não iônicos, teoricamente eles seriam móveis apenas no xilema. Traçando um paralelo com compostos aparentemente análogos ao CQSCu, Pontzen e Baur (2011) relembram o fosetyl-Al como única exceção, relatando mobilidade no xilema para este ativo. Como um comparativo, Lewis *et al.* (2016) citam para este composto: -2,1 para o Log KoW; 4,7 de pKa e 111.300 de solubilidade em água a 20°C (mg L⁻¹). De acordo com o modelo de Bromilow, Chamberlain e Evans (1990), isso condicionaria uma alta mobilidade do ativo no xilema e no floema dos tecidos foliares.

Mais duas comparações com fungicidas multissítios: para o hidróxido de cobre, Lewis *et al.* (2016) detalham 0,44 de Log KoW; nenhum valor de pKa e 0,506 de solubilidade (mg L⁻¹). Para o mancozebe são citados 2,3 do Log KoW; 10,3 do pKa e 6,2 de solubilidade (mg L⁻¹). Ambos os valores podem explicar quimicamente a imobilidade destes compostos.

4. CONCLUSÕES

O CQSCu, associado aos fungicidas Protribi e Tepiman, reduziu a AACPSI, a AACPSS e o índice de desfolha, melhorando o manejo da ferrugem asiática da soja por duas safras consecutivas. A massa de mil grãos e a produtividade da soja também foram superiores com esses mesmos fungicidas. A performance do fungicida Flupi com a adição do CQSCu também foi otimizada, contudo mostrou-se inferior ao Protribi e Tepiman;

A adição do CQSCu favoreceu a translocação de partes pulverizadas para aquelas não pulverizadas em plantas de soja, para os ingredientes ativos: picoxistrobina, tebuconazole, piraclostrobina, protioconazole-desthio e trifloxistrobina (análise conjunta dos ensaios 1 e 2).

As duas carboxamidas (fluxaproxade e o bixafen) foram os únicos ingredientes ativos que não sofreram interferência com a adição do CQSCu, quanto à translocação de partes pulverizadas para não pulverizadas. Contudo, o fluxaproxade foi o ativo com maiores percentuais mensurados de translocação para a parte inferior (37,2%) e o bixafen foi o segundo ativo com maior razão de translocação para a parte inferior (6,1).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ainda não é possível dizer se o CQSCu altera o Log KoW e o pKa dos fungicidas. No Capítulo 2 foi possível confirmar para as propriedades físico-químicas que, o CQSCu manteve o pH das caldas com os fungicidas estáveis. A condutividade elétrica sofreu grandes alterações, com valores quase sempre acima de 2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Algumas propostas de aprofundamento nos estudos com CQSCu, seriam determinar os seus Log KoW, pKa, solubilidade em água a 20°C, massa molecular e ponto de fusão, fechando assim as principais informações requeridas pela maioria dos pesquisadores para um bom funcionamento dos produtos em linha com as publicações de Lewis (2016) na PPDB (*Pesticide Properties DataBase*). Entretanto, como o CQSCu não é um agroquímico, talvez não seja pertinente avançar nestas análises.

Algumas pesquisas realizadas em outras Universidades, e em alinhamentos com os pesquisadores e fisiologistas da Satis, são relatadas para o CQSCu a possibilidade de ativação do metabolismo secundário das plantas, como a indução de resistência sistêmica; indução de resistência adquirida; aumento da atividade hormonal e da atividade de defesa das plantas, assim como uma maior produção de fitoalexinas e proteínas PR. Porém, tudo isso ainda é muito incipiente, necessitando de estudos, análises e pesquisas mais aplicadas, como por exemplo as análises de PCR (reação em cadeia da polimerase) nas plantas tratadas com o CQSCu.

Outra linha de pesquisa, seria avaliar as reações químicas que acontecem com CQSCu e os fungicidas em combinação, verificando se há sinergismo e ou antagonismo, bem como se são formados novos compostos, metabólitos e afins, assim como o relatado com o protioconazole e sua forma secundária, o desthio.

Os bons resultados fitossanitários encontrados no experimento 1 talvez possam ser agora melhor justificados com as análises do experimento 2. A adição do CQSCu possibilitou melhores translocações da picoxistrobina e tebuconazole (Tepiman); da piraclostrobina (Flupi) e do protioconazole-desthio e trifloxistrobina (Protribi).

Aparentemente, a melhor translocação dos ingredientes ativos dos fungicidas nas plantas de soja pode ter favorecido o manejo fitossanitário da FAS. Tanto o Protribi como o Tepiman obtiveram maior consistência nestes resultados, e no caso deste último possivelmente devido ao apoio do mancozebe e da formulação OD (dispersão em óleo). Vale ressaltar também, a melhoria da performance com o Flupi, quando associado ao CQSCu.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, W. S. A method of computing the effectiveness of an insecticide. **Journal of Economic Entomology**, Lanham, v. 18, n. 2, p. 265-267, 1925.
- ACHARY, V. M. M. *et al.* Phosphite: a novel P fertilizer for weed management and pathogen control. **Plant Biotechnology Journal**, [s.l.] 2017, v. 15, n. 12, p. 1493-1508. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/pbi.12803>. Acesso em: 25 jan. 2024.
- ALTOÉ, M. Qual a relação entre qualidade nutricional e fitossanitária? **Revista Campo e Negócios Online**, [s.l.] 2022. Disponível em: <https://revistacampoenegocios.com.br/qual-a-relacao-entre-qualidade-nutricional-e-fitossanitaria/>. Acesso em: 14 jan. 2024.
- ANTUNIASSI, U. R.; CAMARGO, T. V.; BONELLI, M. A. P. O.; ROMAGNOLE, E. W. C. Avaliação da cobertura de folhas de soja em aplicações terrestres com diferentes tipos de pontas. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS, 3., 2004, Botucatu. **Resumos...** Botucatu: Unesp, 2004. p. 48-51.
- ASSIST. **Bula do Produto**, [s.l.] Marca registrada da empresa BASF SE. Disponível em: <https://agriculture.basf.com/br/pt.html>. Acesso em: 26 jul. 2024.
- AUREO. **Bula do Produto**, [s.l.] Marca registrada da empresa BAYER AG. Disponível em: <https://www.agro.bayer.com.br/d/adjuvante-bcs-aureo-br>. Acesso em: 26 jul. 2024.
- BARCELOS, J. P. Q. *et al.* Impact of foliar nickel application on urease activity, antioxidant metabolism and control of powdery mildew (*Microsphaera diffusa*) in soybean plants. **Plant Pathology**, [s.l.] 2018, v. 67, n. 7, p. 1502–1513. doi: 10.1111/ppa.12871.
- BARRO, J.P. *et al.* Performance of dual and triple fungicide premixes for managing soybean rust across years and regions in Brazil: A meta-analysis. **Plant Pathology**, [s.l.] 2021, v. 70, p. 1920–1935. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/ppa.13418>.
- BEDIN, E.; CAVERZAN, A.; SILVEIRA, D. C.; CHAVARRIA, G. Foliar fortification of Copper (Cu) in *Glycine max* L. for the protection against Asian Soybean Rust (*Phakopsora pachyrhizi* Syd. & P. Syd.). **Plant Science Today**, 2020, [s.l.] v. 7, n. 4, p. 551–558. Disponível em: <https://horizontepublishing.com/journals/index.php/PST/article/view/737>. Acesso em: 29 abr. 2024.
- BLINDADO TOV. **Bula do Produto**, [s.l.] Marca registrada da empresa ADAMA Agricultural Solutions Ltd. Disponível em: <https://www.adama.com/brasil/pt/protecao-de-cultivos/fungicidas/blindado-tov>. Acesso em: 26 jul. 2024.
- BOLLER, W.; FORCELINI, C.A.; HOFFMANN, L.L. Tecnologia de aplicação de fungicidas - parte I. **Revisão Anual de Patologia de Plantas**, [s.l.] 2007, v. 15, p. 243-276.
- BROMILOW, R.H.; CHAMBERLAIN, K.; EVANS, A.A. Physicochemical aspects of phloem translocation of herbicides. **Weed Science**, [s.l.] 1990, v. 38, n. 3, p. 305–314. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0043174500056575>.

ČADKOVÁ, E. *et al.* pKa Constant Determination of Two Triazole Pesticides: Tebuconazole and Penconazole. **Journal of Solution Chemistry**, [s.l.] 2013, v. 42, p. 1075–1082. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0012-z>. Acesso em: 26 jul. 2024.

CARDOSO, A.M.S. *et al.* Etilfosfonato de cobre e fosfitos no manejo do míldio em soja. In: 50º CONGRESSO BRASILEIRO DE FITOPATOLOGIA, Uberlândia-MG, 2017, 21 a 23 de agosto. **Anais...** ISBN 978-85-66836¹6-5. Disponível em: <https://anais.infobios.com.br/CBFito/50/index.html>. Acesso em: 15 abr. 2024.

CENTRO DE PESQUISAS ECONÔMICAS DA ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ – CEPEA. PIB do Agronegócio Brasileiro. **Sumário Executivo**, [s.l.] 2023a. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>. Acesso em: 12 mar. 2024.

CENTRO DE PESQUISAS ECONÔMICAS DA ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ – CEPEA. PIB da Cadeia de Soja e Biodiesel. **Relatório Trimestral (3º trimestre de 2023)**, [s.l.] 2023b. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-da-cadeia-de-soja-e-biodiesel-1.aspx>. Acesso em: 12 mar. 2024.

CHECHI, A. *et al.* In vivo sensitivity of *Phakopsora pachyrhizi* to fungicides. **Ciência Rural**, [s.l.] 2020, v. 50, n. 1. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20200837>. Acesso em: 26 jul. 2024.

CLIMATE-DATA.ORG. **Dados climatológicos**: Araguari-MG e Araxá-MG, Brasil, [s.l.] 2024. Disponível em: <https://pt.climate-data.org/>. Acesso em: 12 mar. 2024.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira, Safra 2023, Terceiro Levantamento**, Brasília, 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/safra/safra-de-graos>. Acesso em: 16 nov. 2023.

CUNHA, J. P. A. R.; JULIATTI, F. C.; REIS, E. F. Tecnologia de aplicação de fungicida no controle da ferrugem asiática da soja: resultados de oito anos de estudos em Minas Gerais e Goiás. **Bioscience Journal**, [s.l.] 2014, v. 30, n. 4, p. 950–957. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/view/20907>. Acesso em: 10 nov. 2023.

DALIO, R. J. D. *et al.* O triplo modo de ação dos fosfitos em plantas. In: LUZ, W.C. (Org.). **Revisão Anual de Patologia de Plantas**, [s.l.] v. 20, p. 206²42, 2012.

DAMICONE, J.; SMITH, D. **Fungicide resistance management**. Oklahoma Cooperative Extension Service, [s.l.] 2009. Disponível em: <https://hdl.handle.net/11244/334679>. Acesso em: 25 abr. 2024.

DASH. **Bula do Produto**, [s.l.]. Marca registrada da empresa BASF SE. Disponível em: <https://agriculture.basf.com/br/pt.html>. Acesso em: 26 jul. 2024.

DEBORTOLI, M. P. *et al.* Efeito dos espectros de gota associados a diferentes arquiteturas de cultivares de soja no controle da ferrugem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s.l.] 2012, v. 47, n. 7, p. 920-927.

DIAS, R. Y. G. *et al.* Fungicidas protetores no manejo da ferrugem asiática da soja. **Contribuciones a Las Ciencias Sociales**, [s.l.] 2023, v. 16, n. 6, p. 4825-4838. Disponível em: <https://doi.org/10.55905/revconv.16n.6-111>. Acesso em: 26 abr. 2024.

FANG, Q.; *et al.* Insights into the Fungicide Prothioconazole and Its Metabolite in Wheat: Residue Behavior and Risk Assessment. **Agronomy**, [s.l.] 2023, v. 13, p. 2906. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/agronomy13122906>. Acesso em: 26 jul. 2024.

FERREIRA, M. C.; OLIVEIRA, J. R. G. Aplicação de fungicidas na cultura da soja com pulverizador costal pressurizado e manual elétrico com bico rotativo para volume baixo. Parte 1: Cobertura. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS, 4., 2008, Ribeirão Preto, SP. **Artigos...** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2008.

FICK, A. On liquid diffusion. **Philosophical Magazine and Journal of Science**, [s.l.] 1855, v. 10, p. 31-39.

FOX XPRO. **Bula do Produto**, [s.l.]. Marca registrada da empresa BAYER AG. Disponível em: <https://www.agro.bayer.com.br/d/fungicida-bcs-fox-xpro-br>. Acesso em: 26 jul. 2024.

FUNGICIDE RESISTANCE ACTION COMMITTEE – **FRAC code list: fungal control agents sorted by cross-resistance pattern and mode of action**, [s.l.] 2023. Disponível em: https://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-code-list/frac-code-list²023---final.pdf?sfvrsn=78bc4e9a_2. Acesso em: 09 dez. 2023.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2015/16: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 119, Londrina: Embrapa Soja, 2016. 6 p.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas multissítios e produto biológico no controle da ferrugem asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2016/17: Resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 131, Londrina: Embrapa Soja, 2017, 8 p.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2019/2020: Resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 160, Londrina: Embrapa Soja, 2020, 19 p.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2020/2021: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 174, Londrina: Embrapa Soja, 2021, 26 p.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2021/2022: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 187, Londrina: Embrapa Soja, 2021, 28 p.

GODOY, C. V. *et al.* Eficiência de fungicidas para o controle da ferrugem-asiática da soja, *Phakopsora pachyrhizi*, na safra 2022/2023: resultados sumarizados dos ensaios cooperativos. **Circular Técnica**, n. 195, Londrina: Embrapa Soja, 2023, 28 p.

GODOY, C.V.; KOGA, L.J.; CANTERI, M.G. Diagrammatic scale for assessment of soybean rust severity. **Fitopatologia Brasileira**, [s.l.] 2006, v. 31, n. 1, p. 63–68. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-41582006000100011>. Acesso em: 26 jul. 2024.

GOERTZ, A. **Uptake & Systemicity of Fungicides**, [s.l.] 2012. Presentation Bayer CropScience, Danish Advisor Course, Aarhus, September 2012. Disponível em: <https://dokumen.tips/documents/uptake-systemicity-of-fungicides-landbrugsinfo-uptake-systemicity-of-fungicides.html?page=1>. Acesso em: 03 mai. 2024.

GOTARDI, G. A. **Eficácia, movimento superficial e atividade sistêmica dos fungicidas triazóis, triazolintiona, estrobilurinas e carboxamidas isolados no controle da ferrugem da soja**. Dissertação (Mestrado em Fitopatologia) – Universidade Estadual Paulista, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/81056005-c889-48d2-a985-d2b82c6c6fae>. Acesso em: 12 dez. 2023.

GOTTEMS, L. Mercado de agroquímicos para soja chega a R\$ 31,4 bilhões. **Agrolink**, [s.l.] 2022. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/noticias/mercado-de-agroquimicos-para-soja-chega-a-r--31-4-bilhoes_463301.html. Acesso em: 12 mar. 2024.

GROVES, E.; HOWARD, K.; HARDY, G.; BURGESS, T. Role of salicylic acid in phosphite-induced protection against oomycetes: a *Phytophthora cinnamomi* - *Lupinus angustifolius* model system. **European Journal of Plant Pathology**, [s.l.] 2015, v. 141, p. 559-569.

GUEST, D.; GRANT, B. R. The complex action of phosphonates as antifungal agents. **Biological Reviews**, [s.l.] 1991, v. 66, p. 159–187.

HAUSER-HAHN, I.; BAUR, P.; SCHMITT, W. Protiocanazole: a new dimension DMI. Biochemistry, mode of action, systemic effects. **Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer**, [s.l.] 2004, v. 57, p. 237–248.

HIRANO, M.; HIKISHIMA, M.; SILVA, A. J.; XAVIER, S. A.; CANTERI, M. G. Validação de escala diagramática para estimativa de desfolha provocada pela ferrugem asiática em soja. **Summa Phytopathologica**, [s.l.] 2010, v. 36, n. 3, p. 248-250. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-54052010000300012>. Acesso em: 26 jul. 2024.

HOSSAIN, M. M. *et al.* Understanding *Phakopsora pachyrhizi* in soybean: comprehensive insights, threats, and interventions from the Asian perspective. **Frontiers in Microbiology**, [s.l.] 2024, v. 14, p. 1304205. doi: 10.3389/fmicb.2023.1304205.

INSTITUTO PHYTUS. **Fisiologia e mobilidade de produtos químicos**. Santa Maria: Instituto Phytus, 2018. Curso de Extensão Atualizações Phytus, 2018. Sumários dos Módulos I, II, III e IV.

JULIATTI, F. C.; AZEVEDO, L. A. S.; JULIATTI, F. C. Strategies of Chemical Protection for Controlling Soybean Rust. In: SOYBEAN - THE BASIS OF YIELD, BIOMASS AND PRODUCTIVITY. **InTech**, [s.l.]. 2017. doi:10.5772/67454.

JULIATTI, F. C.; BELOTTI, I. F.; JULIATTI, B. C. M. Mancozebe associado a triazóis e estrobilurinas no manejo da ferrugem da soja. In: REUNIÃO DE PESQUISA DE SOJA, 34., 2014, Londrina. **Resumos...** Londrina: Embrapa, 2014. p. 253-254.

KASSIE, B.T. *et al.* Modeling the early phases of epidemics by *Phakopsora pachyrhizi* in Brazilian soybean. **Frontiers in Agronomy**, [s.l.] 2023, v. 5, p. 1214038. doi: 10.3389/fagro.2023.1214038.

KLITTICH, C. J. *et al.* Assessment of fungicide systemicity in wheat using LC-MS/MS. **Pest Management Science**, [s.l.] 2008, v. 64, p. 1267-1277.

KLOSOWSKI, A.C. *et al.* Detection of the F129L mutation in the cytochrome b gene in *Phakopsora pachyrhizi*. **Pest Management Science**, [s.l.] 2016, v. 72, p. 1211–1215.

LEHOCZKI-KRSJAK, S.; VARGA, M.; SZABÓ-HEVÉR, Á.; MESTERHÁZY, Á. Translocation and degradation of tebuconazole and prothioconazole in wheat following fungicide treatment at flowering. **Pest Management Science**, [s.l.] 2013. doi: 10.1002/ps.3486. PMID: 23471588.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D. J.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, [s.l.] 2016, v. 22, n. 4, p. 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. Acesso em: 26 abr. 2024.

MAREK, J. *et al.* Photosynthetic and productive increase in tomato plants treated with strobilurins and carboxamides for the control of *Alternaria solani*. **Scientia Horticulturae**, [s.l.] 2018, v. 242, p. 76–89. doi:10.1016/j.scienta.2018.07.028.

MARQUES, L. Fosfitos: conceito, história e estrutura química. **Elevagro**, [s.l.] 2024a. Disponível em: <https://elevagro.com/blog/fosfitos-conceito-historia-e-estrutura-quimica/>. Acesso em: 20 abr. 2024.

MARQUES, L. Fosfíto, fosfato e fosfonato, quais as diferenças? **Elevagro**, [s.l.] 2024b. Disponível em: <https://elevagro.com/blog/fosfíto-fosfato-e-fosfonato-quais-as-diferenc-as/>. Acesso em: 20 abr. 2024.

MCDONALD, A. E.; GRANT, B. R.; PLAXTON, W. C. Phosphite (Phosphorous acid): Its relevance in the environment and agriculture and influence on plant phosphate starvation response. **Journal of Plant Nutrition**, [s.l.] 2001, v. 24, n. 10, p. 1505-1519.

MENTEN, J. O. M.; BANZATO, T. **Manejo de doenças de plantas**, 2017. Piracicaba, SP: USP/ESALQ. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3013170/mod_resource/content/1/Apres%201_LFN1624_MANEJO%20DE%20DOEN%C3%87AS%20D E%20PLANTAS_REV.pdf. Acesso em: 25 abr. 2023.

- MOHAMMED, U. *et al.* Phosphite treatment can improve root biomass and nutrition use efficiency in wheat. **Frontiers in Plant Science**, [s.l.] 2022, v. 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1017048>.
- MÜLLER, M. A.; STAMMLER, G.; MAY DE MIO, L. L. Multiple resistance to DMI, QoI and SDHI fungicides in field isolates of *Phakopsora pachyrhizi*. **Crop Protection**, [s.l.] 2021, v. 145, p. 105618. doi: 10.1016/j.cropro.2021.105618.
- NASCIMENTO, F. G.; CUNHA, J. P. A. R.; ALVES, G. S.; FRANCO, M. T. A.; LEMES, E. M. Asian soybean rust management based on leaf area index and multisite fungicide. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.] 2022, v. 26, n. 10, p. 735–742. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v26n10p735-742>.
- NETTO, A. *et al.* Use of systemic fungicides combined with multisite to control of Asian rust and soybean yield. **Colloquium Agrariae**, [s.l.] 2020, v. 16, n. 1, p. 101⁻¹08. ISSN: 1809-8215. Disponível em: <https://revistas.unoeste.br/index.php/ca/article/view/3218>.
- NEVES, J. S.; BLUM, L. E. B. Influência de fungicidas e fosfito de potássio no controle da ferrugem asiática e na produtividade da soja. **Caatinga**, [s.l.] 2014, v. 27, n. 1, p. 75-82.
- ORKESTRA. **Bula do Produto**, [s.l.] Marca registrada da empresa BASF SE. Disponível em: <https://agriculture.basf.com/br/pt.html>. Acesso em: 30 dez. 2023.
- PARKER, J. E. *et al.* Prothioconazole and prothioconazole-desthio activities against *Candida albicans* sterol 14- α -demethylase. **Applied and Environmental Microbiology**, [s.l.] 2013, Mar; v. 79, n. 5, p. 1639-1645. doi: 10.1128/AEM.03246-12. Epub 2012 Dec 28. PMID: 23275516; PMCID: PMC3591943.
- PARLAKIDIS, P. *et al.* Adjuvant Effects on Pyraclostrobin and Boscalid Residues, Systemic Movement, and Dietary Risk in Garlic under Field Conditions. **Agriculture**, [s.l.] 2023, v. 13, p. 1636. <https://doi.org/10.3390/agriculture13081636>.
- PONCE, R. B. O.; ZAMBOLIM, L.; FORTUNATO, A. A.; QUEIROZ, L. F. D. High risk fungicides combined to low risk can be a new strategy for management of Asian soybean rust at the beginning of the epidemic. **Journal of Agricultural Science**, [s.l.] 2018, v. 11, n. 1, p. 149. <https://doi.org/10.5539/jas.v11n1p149>.
- PONTZEN, R.; BAUR, P. Impact of physicochemical parameters on fungicide activity. In: DEHNE, H. W.; DEISING, H. B.; GISI, U.; KUCK, K. N. *et al.* (eds). **Modern Fungicides and Antifungal Compounds VI**, [s.l.] 2011, p. 307–316.
- R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2023. Disponível em: <https://www.R-project.org/>.
- REIS, E. M. *et al.* Asian soybean rust severity sowed in different seasons. **Journal of Agricultural Science**, [s.l.] 2020, v. 12, n. 10, p. 240. <https://doi.org/10.5539/jas.v12n10p240>
- REIS, E. M.; BRESOLIN, A. C. R. Fungicidas: aspectos gerais. **Revista Plantio Direto**, 2007, edição 97, janeiro/fevereiro de 2007. Aldeia Norte Editora, Passo Fundo, RS.

Disponível em: http://www.plantiodireto.com.br/?body=cont_int&id=777. Acesso em: 20 out. 2022.

REIS, E. M.; CARREGAL, L. H.; ZANATTA, M. Comparison of the efficacy of QoI fungicides, alone or in mixture with triazoles, in Asian soybean rust control, 2016/17 growing season. **Summa Phytopathologica**, [s.l.] 2019, v. 45, n. 1, p. 28–32. <https://doi.org/10.1590/0100-5405/190157>.

RUMBA. **Bula do Produto**, [s.l.] Marca registrada da empresa ADAMA Agricultural Solutions Ltd. Disponível em: <https://www.adama.com/brasil/pt/media/1266/download?attachme>. Acesso em: 30 dez. 2023.

SACON, D. *et al.* Integration between genetic and chemical control on the progress of Asian soybean rust and yield. **Summa Phytopathologica**, [s.l.] 2020, v. 46, p. 198–204.

SANTOS, F. H.; SANTOS, L. A.; FARIA, C. M. D. R. Translocação de triazóis e estrobilurinas no controle do oídio da soja. **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia**, 2018, v. 11, n. 1, p. 87-92. Guarapuava-PR.

SANTOS, P.S.J. **Estudo da sistemicidade e tenacidade de epoxiconazol, piraclostrobina e fluxapiroxade em plantas de soja e videira**. 2015. Tese (Doutorado em Fitopatologia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016. doi:10.11606/T.11.2016.tde-04052016-154811. Acesso em: 21 fev. 2024.

SANTRA, S. Silica-based antibacterial and antifungal nanoformulation. U.S. Patent n. 8,221,791, 2012. **U.S. Patent and Trademark Office**, Washington, DC. Disponível em: Google Scholar. Acesso em: 20 mar. 2024.

SANTRA, S.; BAZATA, J.; YOUNG, M. Core-shell quaternary ammonium nanomaterials, methods and applications. **U.S. Patent** No. 14/248,725, 2014, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC. Disponível em Google Scholar Acesso em: 20 mar. 2024.

SATIS. **Fulland**: Características do Produto, [s.l.] 2023. Disponível em: <https://www.satis.ind.br/produto/fulland>. Acesso em: 22 dez. 2023.

SAUTER, H. Strobilurins and other complex III inhibitors. In: DEHNE, H.W. *et al.* (eds). **Modern Crop Protection Compounds**, 2007, v. 2, p. 457-495. Berlin: Verlag.

SCHMITZ, H. K. Sensitivity of *Phakopsora pachyrhizi* towards quinone-outside-inhibitors and demethylation-inhibitors, and corresponding resistance mechanisms. **Pest Management Science**, [s.l.] 2014, v. 70, p. 378–388.

SHANER, G.; FINNEY, R. E. The effect of nitrogen fertilization on the expression of slow-mildewing resistance in Knox wheat. **Phytopathology**, [s.l.] 1977, v. 67, n. 8, p. 1051-1056.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Pesticidas & Ambiente. In: **Embrapa Informações Tecnológicas**, [s.l.] 2004, p. 145-192.

SILVA JÚNIOR, M. B. *et al.* Fosfito de cobre no manejo da podridão radicular do feijoeiro. **Tropical Plant Pathology**, 2013, v. 38, p. 244. Suplemento. Edição dos Resumos do XLVI Congresso Brasileiro de Fitopatologia, Ouro Preto, MG, ago. 2013.

SILVA JÚNIOR, M. B. *et al.* Foliar fertilizers for the management of phoma leaf spot on coffee seedlings. **Journal of Phytopathology**, [s.l.] 2018, v. 166, p. 686-693.

SILVA JÚNIOR, M. B. *et al.* Etilfosfonato de cobre, fungicidas e fertilizantes foliares no manejo da mancha de phoma do cafeeiro. In: X Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 8 a 11 de outubro de 2019, Vitória-ES. **Anais...** ISSN: 1984-9249, 2019.

SILVEIRA, G. C. D. **Etilfosfonato de cobre no manejo da podridão radicular do feijoeiro**. 2018. 33 p. Dissertação (Mestrado em Fitopatologia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG.

SIMÕES, K.; HAWLIK, A.; REHFUS, A. *et al.* First detection of a SDH variant with reduced SDHI sensitivity in *Phakopsora pachyrhizi*. **Journal of Plant Diseases and Protection**, [s.l.] 2018, v. 125, p. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s41348-017-0117-5>.

STEFANELLO, M. T.; MADALOSSO, M. G.; BALARDIN, R. S.; MARQUES, L. M. Como se movem os fungicidas? **Cultivar Grandes Culturas**, [s.l.] 2017, v. XVIII, p. 20⁻²².

STEFANELLO, M. T. Direções alternativas dos agrotóxicos na folha. 2018. **Elevagro**, [s.l.] Disponível em: <https://elevagro.com/conteudos/materiais-tecnicos/alternativas-agrotox-icos-folha>. Acesso em: 22 dez. 2023.

STEFANELLO, M. T.; MARQUES, L. M.; MADALOSSO, M. G.; BALARDIN, R. S. Propriedades físico-químicas dos fungicidas e a penetração em tecidos foliares. Materiais Didáticos Premium, **Elevagro**, [s.l.] Disponível em: <https://elevagro.com/conteudos/materiais-tecnicos/>. Acesso em: 22 dez. 2023.

STRAYER-SCHERER, A. *et al.* Advanced copper composites against copper-tolerant *Xanthomonas perforans* and tomato bacterial spot. **Phytopathology**, [s.l.] 2017. PHYTO-06^{-17-0221-R}. doi:10.1094/phyto-06^{-17-0221-r}.

SUTY-HEINZE, A.; DUNKEL, R.; KRIEG, U.; RIECK, H. Bixafen: The new cereal fungicide with yield boosting effects. In: DEHNE, H.W. *et al.* (eds). **Modern Fungicides and Antifungal Compounds VI**, 2011, p. 69-74. Braunschweig, Germany: Deutsche Phytomedizinische Gesellschaft.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016. 888 p.

TEICHER, H.B. **Pesticides and Biopesticides: Formulation and Mode of Action**, [s.l.] 2022. Labcoat Guide to Crop Protection Series. Disponível em: biocomm.eu. Acesso em: 15 mar. 2024.

THAO, H. T. B.; YAMAKAWA, T. Phosphite (phosphorous acid): fungicide, fertilizer or bio-stimulator? **Soil Science and Plant Nutrition**, [s.l.] 2009, v. 55, n. 2, p. 228–234. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2009.00365.x>.

TORMEN, N. R. *et al.* Deposição de gotas no dossel e controle químico de *Phakopsora pachyrhizi* na soja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s.l.] 2012, v. 16, n. 7, p. 802-808.

TWIZEYIMANA, M. *et al.* Diverse environmental bacteria displaying activity against *Phakopsora pachyrhizi*, the cause of soybean rust. **Frontiers in Plant Science**, [s.l.] 2023, v. 14, p. 1080116. <https://doi.org/10.3389/fpls.2023.1080116>.

VASCONCELOS, V. A. M. **Adubação foliar, etilfosfonato de cobre e fungicidas no manejo da mancha de phoma do cafeeiro**. 2020. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Fitopatologia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

VILELA, A. E. *et al.* Association phosphite x fungicide: protection against powdery mildew in soybean plants, translocation and computer simulation. **Journal of Plant Pathology**, [s.l.] 2022, v. 104, n. 2, p. 787–793. <https://doi.org/10.1007/s42161-022-01086-2>.

VINCELI, P. **QoI (Strobilurin) Fungicides: Benefits and Risks**, [s.l.] 2002. Disponível em: <https://www.apsnet.org/edcenter/disimpactmngmnt/topic/Pages/StrobilurinFungicides.aspx>. Acesso em: 10 abr. 2024.

WARNEKE, B.; PSCHIEDT, J. W.; NACKLEY, L. Pesticide redistribution and its implications on pesticide efficacy. **OSU Extension Service**, [s.l.] 2023. Disponível em: <https://extension.oregonstate.edu/catalog/pub/pnw-772-pesticide-redistribution-its-implications-pesticide-efficacy>. Acesso em: 22 fev. 2024.

YORINORI, J. T. *et al.* Epidemics of soybean rust (*Phakopsora pachyrhizi*) in Brazil and Paraguay from 2001 to 2003. **Plant Disease**, [s.l.] 2005, v. 89, n. 6, p. 675–677. <https://doi.org/10.1094/pd-89-0675>.

YORINORI, J. T.; NUNES JÚNIOR, J.; LAZZAROTTO, J. J. Ferrugem “asiática” da soja no Brasil: evolução, importância econômica e controle. **Embrapa Soja, Documentos**, n. 247, 2004. Londrina: Embrapa Soja. 36 p.

ZHANG, Y. *et al.* Physicochemical property guidelines for modern agrochemicals. **Pest Management Science**, [s.l.] 2018, v. 74, n. 9, p. 1979–1991. <https://doi.org/10.1002/ps.5037>.

ZUNTINI, B.; ALVAREZ, F.C.R.; THEODORO, G.F.; ZUFFO, A.M. Effect of adding fungicide to mixtures of triazoles and strobilurins in the control of downy mildew and Asian soybean rust. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [s.l.] 2019, v. 49, n. 0. <https://doi.org/10.1590/1983-40632019v49s3688>.

APÊNDICE A

TABELAS COM ANÁLISES ESTATÍSTICAS E PRESSUPOSIÇÕES DO CAPÍTULO 3: COMPLEXO QUÍMICO SISTÊMICO DE COBRE NO MANEJO DA FERRUGEM ASIÁTICA DA SOJA: INTERAÇÃO COM TRÊS FORMULAÇÕES DE FUNGICIDAS E MENSURAÇÃO DA TRANSLOCAÇÃO DOS INGREDIENTES ATIVOS NAS PLANTAS

Siglas: Tepiman: tebuconazole + picoxistrobina + mancozebe (P.C. Blindado[®]); EMOS1: éster metilado de óleo de soja (P.C. Rumba[®]); Protribi: protioconazole + trifloxistrobina + bixafen (P.C. Fox Xpro[®]); EMOS2: éster metilado de óleo de soja (P.C. Aureo[®]); Flupi: fluxapirroxade + piraclostrobina (P.C. Orkestra[®]); OM: óleo mineral não iônico (P.C. Assist[®])

Tabela 1 – Médias da área abaixo da curva de progresso para severidade (ferrugem asiática da soja) na parte inferior das plantas dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	AACPSI			
	Safrá 2021/2022		Safrá 2022 /2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	1058,55 aB	1167,19 aA	792,57 aA	849,16 aA
Tepiman + EMOS1	98,53 cB	186,69 cA	86,11 cB	182,11 cA
Protribi + EMOS2	89,66 cB	323,40 cA	86,33 cB	203,29 cA
Flupi + OM	298,82 bB	502,55 bA	171,17 bB	306,35 bA
D	0,787(≥0,01)		0,155(≥0,01)	
F	0,010(≥0,01)		0,038(≥0,01)	
F(P)¹	0,723(≥0,01)		0,036(≥0,01)	
F(P)²	0,1077(0,05)^{NS}		0,021(0,05)	
CV(%)	14,25%		7,47%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. Todos dados transformados para $\sqrt{(x+1)}$. ^{NS}: não significativo.

Tabela 2 – Médias da área abaixo da curva de progresso para severidade (ferrugem asiática da soja) na parte superior das plantas dos tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	AACPSS			
	Safra 2021/2022		Safra 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	375,61 aB	510,99 aA	338,22 aB	376,26 aA
Tepiman + EMOS1	10,67 bB	16,44 bA	4,82 cB	9,86 cA
Protribi + EMOS2	9,31 bB	11,06 bA	6,68 cB	21,27 cA
Flupi + OM	25,31 bB	43,24 bA	32,54 bB	66,00 bA
D	0,0248($\geq 0,01$)		0,154($\geq 0,01$)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,039($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,329($\geq 0,01$)		0,058($\geq 0,01$)	
F(P)²	0,2021(0,05)^{NS}		0,662(0,05)^{NS}	
CV(%)	18,69%		14,62%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. Todos dados transformados para $\sqrt{(x+1)}$. ^{NS}: não significativo.

Tabela 3 – Médias dos índices de desfolha (%) das plantas de soja para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	Desfolha (%)			
	Safra 2021/2022		Safra 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	94,00 aB	97,75 aA	96,00 aA	98,25 aA
Tepiman + EMOS1	56,00 cB	61,00 cA	27,50 bB	37,50 cB
Protribi + EMOS2	46,00 cB	59,00 cA	27,50 bB	37,50 cB
Flupi + OM	61,50 bB	78,00 bA	42,50 bB	72,50 bA
D	0,0224($\geq 0,01$)		0,0224($\geq 0,01$)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,010($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,255($\geq 0,01$)		0,255($\geq 0,01$)	
F(P)²	0,0548(0,05)^{NS}		0,013(0,05)	
CV(%)	7,32%		14,28%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.

Tabela 4 – Médias do número de ramificações por plantas de soja para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicida e Adjuvantes	Número de ramificações (unidades)			
	Safrá 2021/2022		Safrá 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	1,00 aA	1,00 aA	1,44 aA	1,69 aA
Tepiman + EMOS1	1,00 aA	1,25 aA	1,50 aA	1,81 aA
Protribi + EMOS2	1,25 aA	1,00 aA	1,88 aA	1,56 aA
Flupi + OM	1,50 aA	1,00 aA	1,00 aA	1,69 aA
D	0,250($\geq 0,01$)		0,034($\geq 0,01$)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,422($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,772($\geq 0,01$)		0,572($\geq 0,01$)	
F(P)²	0,721(0,05)^{NS}		0,497(0,05)^{NS}	
CV(%)	50,57%		41,02%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.

Tabela 5 – Médias do número de nós produtivos por plantas de soja para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	Número de Nós Produtivos (unidades)			
	Safrá 2021/2022		Safrá 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	10,25 bA	9,25 bA	12,00 aA	12,38 aA
Tepiman + EMOS1	11,75 aA	13,25 aA	11,94 aA	13,82 aA
Protribi + EMOS2	11,75 abA	11,75 abA	11,63 aA	12,50 aA
Flupi + OM	12,00 abA	10,00 abA	11,38 aA	12,06 aA
D	0,239($\geq 0,01$)		0,123($\geq 0,01$)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,047($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,135($\geq 0,01$)		0,571($\geq 0,01$)	
F(P)²	0,163(0,05)^{NS}		0,857(0,05)^{NS}	
CV(%)	13,68%		14,90%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.

Tabela 6 – Médias do número de vagens por plantas de soja para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	Número de vagens por planta (unidades)			
	Safr 2021/2022		Safr 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	37,13 bA	35,75 bB	22,44 bA	20,69 bA
Tepiman + EMOS1	53,00 aA	46,00 aB	31,25 aA	27,88 aA
Protribi + EMOS2	48,25 abA	41,50 abB	29,50 aA	27,19 aA
Flupi + OM	43,875 abA	38,13 abB	27,82 abA	24,31 abA
D	0,146($\geq 0,01$)		0,286($\geq 0,01$)	
F	0,017($\geq 0,01$)		0,010($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,181($\geq 0,01$)		0,738($\geq 0,01$)	
F(P)²	0,828(0,05)^{NS}		0,969(0,05)^{NS}	
CV(%)	15,86%		15,86%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.

Tabela 7 – Médias do número de grãos por plantas de soja para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	Número de grãos por planta (unidades)			
	Safr 2021/2022		Safr 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	81,50 bA	77,25bB	47,81 bA	46,13 bA
Tepiman + EMOS1	118,50 aA	97,88aB	69,50 aA	62,69 aA
Protribi + EMOS2	110,38 aA	93,00aB	65,25 aA	62,32 aA
Flupi + OM	101,50 abA	84,75abB	60,25 abA	52,94 abA
D	0,018($\geq 0,01$)		0,018($\geq 0,01$)	
F	0,011($\geq 0,01$)		0,010($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,484($\geq 0,01$)		0,594($\geq 0,01$)	
F(P)²	0,740(0,05)^{NS}		0,898(0,05)^{NS}	
CV(%)	16,43%		15,33%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. D: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; F: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; F (P)¹: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; F (P)²: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; CV (%): coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.

Tabela 8 – Médias da massa de mil grãos das plantas de soja (g) para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	Peso de mil grãos (g)			
	Safrá 2021/2022		Safrá 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	171,92 bA	163,79 bB	121,15 cA	120,33 cB
Tepiman + EMOS1	199,68 aA	193,45 aB	180,47 aA	176,41 aB
Protribi + EMOS2	200,24 aA	188,37 aB	174,73 aA	173,37 aB
Flupi + OM	197,88 aA	186,98 aB	149,26 bA	145,88 bB
D	0,671($\geq 0,01$)		0,113(0,01)	
F	0,010($\geq 0,01$)		0,013($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,778($\geq 0,01$)		0,867(0,01)	
F(P)²	0,244(0,05)^{NS}		0,713(0,05)^{NS}	
CV(%)	1,59%		2,09%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; **F (P)¹**: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; **F (P)²**: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; **CV (%)**: coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.

Tabela 9 – Médias da produtividade (kg ha⁻¹) para os tratamentos (safras 2021/2022 e 2022/2023)

Fungicidas e Adjuvantes	Produtividade (kg ha ⁻¹)			
	Safrá 2021/2022		Safrá 2022/2023	
	Com CQSCu	Sem CQSCu	Com CQSCu	Sem CQSCu
Testemunha	3103 cA	3008 cA	2539 cA	2254 cB
Tepiman + EMOS1	4379 aA	4131 aB	5371 aA	4950 aB
Protribi + EMOS2	4101 bA	3533 bB	5142 aA	4907 aB
Flupi + OM	3996 bA	3226 cB	4325 bA	3794 bB
D	0,089($\geq 0,01$)		0,085(0,01)	
F	0,475($\geq 0,01$)		0,031($\geq 0,01$)	
F(P)¹	0,041($\geq 0,01$)		0,834(0,01)	
F(P)²	0,000(0,05)		0,632(0,05)^{NS}	
CV(%)	3,61%		5,95%	

Médias seguidas por letras diferentes, maiúsculas na linha e minúsculas na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. **D**: teste de Kolmogorov-Smirnov (probabilidade) para normalidade dos resíduos; **F**: teste de Levene (probabilidade) para homocedasticidade das variâncias; **F (P)¹**: teste de Tukey (probabilidade) para aditividade de blocos; **F (P)²**: teste de Snedecor (probabilidade) para interação entre os dois fatores; **CV (%)**: coeficiente de variação. ^{NS}: não significativo.