



Adubação Foliar

*Fundamentos Científicos
e Técnicas de Campo*

V. Fernández, T. Sotiropoulos
e P. Brown

Adubação Foliar

*Fundamentos Científicos e
Técnicas de Campo*

Adubação Foliar

Fundamentos Científicos e Técnicas de Campo

Victoria Fernández
Thomas Sotiropoulos
Patrick Brown

Tradução do original em inglês
Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices,
publicado pela International Fertilizer Industry Association,

por Arnaldo Antonio Rodella

Engenheiro Agrônomo, ESALQ, USP

Mestre e Doutor em Química, UNICAMP

Pós-Doutorado, Soil Science Department, Wisconsin University, EUA

Livre-Docente, ESALQ, USP

Professor Associado do Deptº de Ciências Exatas, ESALQ, USP



São Paulo, SP

2015

Revisão: Fernanda Latanze Mendes Rodrigues
Diagramação: Silvia Regina Stipp
Layout: Claudine Aholou-Putz
Imagens: Hélène Ginet
Fotos da capa: Maçã (Bigstock), Trigo (123RF), Pistache, Melão (iStockphoto)



Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal
Av. Paulista, 726 – Ed. Palácio 5ª Avenida, Cj 1307 - Bela Vista
Cep: 01310-910 – São Paulo – SP
Tel: (11) 3251-4559 / 3251-4563 / 3263-0321
Fax: +33 1 53 93 05 45/ 47
E-mail: abisolo@abisolo.com.br
Website: www.abisolo.com.br

Tiragem: 1ª edição – 2015 – 2.000 exemplares

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

Fernández, Victoria

Adução foliar: fundamentos científicos e técnicas de campo / Victoria Fernández,
Thomas Sotiropoulos e Patrick Brown. -- São Paulo : Abisolo, 2015. --
150 p. : il.

Tradução do original em inglês: Foliar Fertilization: scientific principles and
field practices, por Arnaldo Antonio Rodella.
ISBN: 978-85-69084-00-6

1. Adução foliar I. Título II. Sotiropoulos, T. III Brown, P. IV. Rodella, A.A., trad.

CDD 631.8
F363a

*É proibida a reprodução total ou parcial, por quaisquer meios,
sem a autorização por escrito do autor e da editora*

IMPRESSO NO BRASIL
PRINTED IN BRAZIL

Apresentação

A Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal – ABISOLO foi fundada em 2003 com o objetivo de congregar as Empresas de Fertilizantes Especiais, compostos de fertilizantes foliares, orgânicos, organominerais, minerais, biofertilizantes, condicionadores de solo e substratos para plantas, ou outras empresas da cadeia produtiva que se enquadram na categoria de associado setorial. Além de representar o setor empresarial, no qual atua defendendo seus interesses, promovendo sua integração com órgãos governamentais e entidades representativas da indústria e da sociedade, atua na difusão de conhecimento, novas tecnologias e marcos regulatórios, contribuindo de maneira efetiva para a sustentabilidade na agricultura nacional.

Com um quadro associativo contendo mais de 80 empresas de tecnologias em nutrição vegetal, a ABISOLO se consolida como uma entidade que representa o setor com forte atuação no mercado de especialidades, dentre eles o de fertilizantes para aplicação foliar, tornando-se uma referência nacional e internacional na compreensão dos conceitos técnicos e científicos que norteiam sua utilização. Neste sentido, a ABISOLO apoia a publicação no Brasil do livro intitulado *Adubação Foliar: Fundamentos Científicos e Técnicas de Campo* visando apresentar resultados de pesquisas, ensaios e observações de campo que demonstram a evolução das técnicas de formulação e aplicação dos fertilizantes foliares.

Este livro é importante para a evolução do conhecimento em adubação foliar, pois contempla fundamentos que permitem o entendimento do manejo agrônomo desta modalidade de aplicação dos nutrientes, possibilitando relacionar as propriedades físico-químicas das formulações com fatores ambientais, fisiológicos e biológicos que contribuem para maior resposta a esta adubação. Além disso, com esta publicação a ABISOLO disponibiliza informações que servem de base para tornar a fertilização foliar uma ferramenta cada vez mais utilizada na busca pelo aumento de produtividade das culturas.

Para atender às exigências de um mercado crescente e rentável que se moderniza constantemente, a ABISOLO oferece aos seus associados um Programa Interlaboratorial com elevado padrão de excelência, para avaliação dos fertilizantes foliares, sendo uma referência para o setor e órgãos de regulamentação. Desta forma, a ABISOLO incorpora a força e a representatividade deste importante segmento de fertilizantes foliares que está relacionado ao desenvolvimento tecnológico da agricultura brasileira.

São Paulo, 15 de Abril de 2015

Cloraldo Roberto Levreiro
Diretor da ABISOLO

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Sobre o livro | 9 |
| Sobre os autores | 9 |
| Agradecimentos | 11 |
| Lista de abreviações, acrônimos e símbolos | 11 |
| 1. Introdução e escopo | 13 |
| 1.1. Uma breve história da adubação foliar | 13 |
| 2. Mecanismos de penetração na planta | 15 |
| 2.1. Papel da estrutura e da morfologia da planta | 18 |
| 2.1.1. Cutículas e suas estruturas epidérmicas especializadas | 18 |
| 2.1.2. Efeito da topografia: micro e nano estrutura da superfície da planta | 22 |
| 2.2. Vias e mecanismos de penetração | 23 |
| 2.2.1. Permeabilidade cuticular | 23 |
| 2.3. Conclusões | 28 |
| 3. Propriedades físico-químicas das soluções de pulverização e seu impacto na penetração | 30 |
| 3.1. Fatores determinantes na retenção, molhamento, espalhamento e taxa de penetração foliar | 31 |
| 3.1.1. Concentração | 31 |
| 3.1.2. Solubilidade | 31 |
| 3.1.3. Massa molar | 32 |
| 3.1.4. Carga elétrica | 32 |
| 3.1.5. pH da solução | 33 |
| 3.1.6. Ponto de deliquescência | 33 |
| 3.2. Ambiente | 34 |
| 3.3. Formulações e adjuvantes | 35 |
| 3.3.1. Compostos minerais aplicados em pulverizações foliares | 35 |
| 3.3.2. Aditivos de formulação: adjuvantes | 37 |
| 3.4. Conclusões | 44 |
| 4. Fatores ambientais, fisiológicos e biológicos que afetam a resposta das plantas à adubação foliar | 46 |
| 4.1. Introdução | 46 |
| 4.2. Idade, superfície, ontogênese e homogeneidade da folha e desenvolvimento do dossel | 48 |

| | |
|---|------------|
| 4.3. Espécies de plantas e variedades | 54 |
| 4.4. Efeito do ambiente sobre a eficácia dos nutrientes aplicados via foliar | 57 |
| 4.4.1. Luz | 58 |
| 4.4.2. Temperatura | 60 |
| 4.4.3. Umidade | 61 |
| 4.5. Resumo dos efeitos do ambiente na resposta das plantas à adubação foliar | 64 |
| 4.6. Mobilidade e transporte de nutrientes | 65 |
| 4.7. Conclusões | 75 |
| 5. Anos de prática – o aprendizado obtido no campo | 77 |
| 5.1. Tecnologia de aplicação por pulverização | 77 |
| 5.2. Formulações foliares e tecnologia de aplicação | 79 |
| 5.3. Justificativa biológica para o uso de fertilizantes foliares | 79 |
| 5.3.1. Papel da fenologia da cultura e do ambiente na resposta da planta | 80 |
| 5.3.2. Influência do ambiente na eficácia das aplicações foliares durante a primavera | 81 |
| 5.3.3. Eficácia das aplicações foliares para florescimento e formação de grãos nas grandes culturas | 87 |
| 5.3.4. Adubação foliar durante os picos de demanda de nutrientes | 89 |
| 5.3.5. Aplicações de pós-colheita e final de estação | 93 |
| 5.3.6. Fertilização foliar e qualidade da colheita | 93 |
| 5.4. Impacto do estado nutricional da planta sobre a eficácia dos fertilizantes foliares | 94 |
| 5.5. Fontes e formulação de nutrientes para pulverização foliar | 97 |
| 5.6. Toxicidade | 101 |
| 5.7. Conclusões | 106 |
| 6. Considerações regulatórias e ambientais | 108 |
| 6.1. Normas regulatórias | 108 |
| 6.2. Considerações sobre qualidade ambiental e alimentar | 109 |
| 6.3. Conclusões | 111 |
| 7. Perspectivas da adubação foliar | 113 |
| 7.1. Conclusões | 115 |
| 8. Referências | 119 |

Sobre o livro

A adubação foliar é uma estratégia de nutrição de culturas amplamente utilizada e de importância crescente no mundo todo. Usados com sabedoria, os fertilizantes foliares podem ser mais amigáveis ambientalmente e melhor orientados para o objetivo do que a fertilização do solo, embora as respostas das plantas à aplicação foliar de nutrientes sejam variáveis e muitos de seus princípios continuem a ser mal compreendidos.

O objetivo deste livro é fornecer informações e esclarecimentos atualizados sobre as bases científicas e as respostas à fertilização foliar com referência aos determinantes ambientais, fisiológicos e físico-químicos. São discutidas informações extraídas da pesquisa, ensaios e observações de campo, bem como a evolução das técnicas de formulação e aplicação.

Sobre os autores

Victoria Fernández

Forest Genetics and Ecophysiology Research Group, School of Forest Engineering, Technical University of Madrid (Universidad Politécnica de Madrid), Madrid, Espanha.

Victoria Fernández ocupa o cargo de pesquisadora na Universidade Técnica de Madrid, Espanha. Recebeu o grau de Bacharel em Ciências em Horticultura pela University College, em Dublin, Irlanda, e Ph.D. na Humboldt University de Berlim, Alemanha. Por mais de 12 anos, Dra. Fernández tem implementado abordagens de pesquisa básica e aplicada à adubação foliar como um meio para melhorar a eficácia da aplicação foliar e tem publicado vários artigos revisados por pares sobre este tema. Atualmente, dedica-se à análise das propriedades físico-químicas da superfície das plantas sob os pontos de vista ecofisiológico e agrônomico e também sobre suas interações com os agroquímicos aplicados via foliar.

Thomas Sotiropoulos

Ministry of Rural Development and Food, Greek Agricultural Organization 'Demeter', Pomology Institute, Naoussa, Grécia.

Thomas Sotiropoulos obteve os graus de Bacharel em Ciências em Agricultura pela Aristotle University of Thessaloniki, Grécia, em 1993, Mestre em Melhoramento de Plantas e Fisiologia Vegetal, em 1996, e Ph.D. pela mesma Universidade, em 1999. Dr. Sotiropoulos é atualmente Pesquisador Associado na organização agrícola grega "Demeter", Pomology Institute, Naoussa. Seus principais interesses incluem pesquisa aplicada e fundamental referente à adubação, bem como criação e avaliação de cultivares, principalmente em fruteiras de clima temperado. Participa de vários projetos de pesquisa em âmbito nacional e europeu. Publicou vários artigos revisados por especialistas sobre os temas citados. Também atuou como professor em tempo parcial na School of Agriculture of the Aristotle University of Thessaloniki e no Alexander Technological Educational Institute of Thessaloniki.

Patrick Brown

Professor, Department of Plant Sciences, University of California, Davis, California, EUA.

Patrick Brown recebeu o grau Bacharel em Ciências (Hons) em agronomia e bioquímica na University of Adelaide, Austrália, em 1984, e o Ph.D. em agronomia e desenvolvimento agrícola internacional pela Cornell University, EUA, em 1988. Atualmente, Dr. Brown é professor de Nutrição de Plantas do Departamento de Ciências Vegetais da University of California, em Davis. Sua pesquisa enfoca o papel dos micronutrientes no crescimento e desenvolvimento das plantas e abrange desde pesquisa em biologia fundamental até aplicação em campo e extensão. Dr. Brown é autor de 150 artigos científicos e de livros e capítulos de livros, com contribuições significativas na área da fisiologia do boro, papel do níquel na biologia vegetal e mecanismos de transporte de elementos minerais nas plantas. A pesquisa atual centra-se na otimização do uso de nutrientes na cultura de frutíferas e desenvolvimento de sistemas de apoio à decisão para produtores. Dr. Brown atuou como Diretor de Programas Internacionais na Universidade da Califórnia, Davis, e como Presidente do International Plant Nutrition Colloquium, bem como frequentemente atua como consultor em organizações governamentais, industriais e de produtores agrícolas.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos diversos colegas da academia e da indústria de fertilizantes que responderam às suas frequentes indagações e pedidos de informações. Os autores são especialmente gratos aos agricultores e consultores que foram importantes em sua formação e que em última análise demonstraram o que funciona, o que não funciona e o que não faz sentido. Ainda há muito a se aprender!

Lista de abreviações, acrônimos e símbolos

| | |
|------------------------|--|
| APT | adaptação ao progresso técnico (<i>como usado no livro</i>) |
| B | boro |
| $B(OH)_3$ or H_3BO_3 | ácido bórico |
| Ca^{2+} | íon cálcio |
| $CaCl_2$ | cloreto de cálcio |
| $Ca(H_2PO_4)_2$ | fosfato de cálcio |
| $Ca(NO_3)_2$ | nitrato de cálcio |
| CE | Comissão Européia |
| Cu | cobre |
| DAFP | dias após o florescimento pleno |
| EDDHA | ácido etilenodiamino-di(2-hidroxi5-sulfofenil)acético |
| EDDS | ácido etilenodiamino-disuccínico |
| EDTA | ácido etilenodiamino-tetraacético |
| EUA | Estados Unidos da América |
| Fe | ferro |
| $FeCl_3$ | cloreto férrico |
| $Fe(NO_3)_3$ | nitrato férrico |
| HEDTA | ácido hidroxietilenodiaminatriacetato-triacético |
| H_3PO_4 | ácido fosfórico |
| IDHA | ácido iminodissuccínico |
| K | potássio |
| $kg\ ha^{-1}$ | quilograma por hectare |
| KCl | cloreto de potássio, também conhecido como muriato de potássio (MOP) |
| K_2CO_3 | carbonato de potássio |
| KH_2PO_4 | fosfato monopotássico |
| K_2HPO_4 | fosfato dipotássico |
| KM | metalosato de potássio |

| | |
|--|-------------------------------------|
| KNO_3 | nitrato de potássio |
| K_2SO_4 | sulfato de potássio |
| KTS | tiosulfato de potássio |
| lbs acre ⁻¹ | libras por acre |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| Mg | magnésio |
| mg kg ⁻¹ | miligrama por quilograma |
| mg L ⁻¹ | miligrama por litro |
| MgCl_2 | cloreto de magnésio |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | nitrato de magnésio |
| MgSO_4 | sulfato de magnésio |
| MKP | fosfato de monopotássio |
| mM | milimol |
| Mn | manganês |
| mN m ⁻¹ | milinewton por metro |
| MnSO_4 | sulfato de manganês |
| Mo | molibdênio |
| N | nitrogênio |
| N. do T. | nota do tradutor |
| Na | sódio |
| $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | bórax |
| $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ | octoborato de sódio |
| $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | dihidrogênio fosfato de amônio |
| $(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ | tripolifosfato de amônio |
| Ni | níquel |
| nm | nanômetro |
| P | fósforo |
| ³² P | radioisótopo de fósforo |
| PD | ponto de deliquescência |
| PHP | polihidroxifenilcarboxilato |
| PO_4^{-3} | fosfato |
| $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ | triamida fosfórica |
| Q10 | coeficiente de temperatura |
| Rb | rubídio |
| S | enxofre |
| $\mu\text{g cm}^{-2}$ | micrograma por centímetro quadrado |
| μL | microlitro |
| μM | micromolar |
| UE | União Européia |
| UV | ultravioleta |
| Zn | zinco |
| ZnSO_4 | sulfato de zinco |
| ° | grau |
| °C | grau Celsius |

1. Introdução e escopo

A adubação foliar é uma ferramenta importante para a gestão sustentável e produtiva das culturas. No entanto, a compreensão atual dos fatores que influenciam a eficácia final das aplicações foliares permanece incompleta. Este livro oferece uma análise integrada dos princípios físico-químicos e biológicos que influenciam a absorção e a utilização de nutrientes aplicados via foliar e faz uma revisão dos resultados experimentais disponíveis, de laboratório e de campo, para fornecer pistas sobre os fatores que determinam a eficácia da aplicação foliar. Avanços nesta área exigirão uma compreensão dos princípios físicos, químicos, biológicos e ambientais que regulam a absorção e a utilização dos nutrientes foliares aplicados. O objetivo deste livro é descrever em detalhes o estado atual do conhecimento sobre os mecanismos de absorção por órgãos das plantas (folhas e frutos) de soluções de nutrientes aplicadas em superfície e descrever os fatores e as interações ambientais e biológicas que são fundamentais para a compreensão desses processos. Informações empíricas obtidas em ensaios de adubação foliar e práticas de campo serão mescladas com princípios biológicos, físicos e químicos para obter maior compreensão desta tecnologia, bem como de seu potencial, imperfeições e incógnitas. Os autores também se dedicaram a ilustrar os desafios que esta tecnologia enfrenta e a pesquisa e o desenvolvimento necessários para o seu avanço. O objetivo deste livro é fornecer ao leitor esse entendimento.

1.1. Uma breve história da adubação foliar

A capacidade das folhas em absorver água e nutrientes foi reconhecida há cerca de três séculos (Fernández; Eichert, 2009). A aplicação de soluções nutritivas às folhas como meio alternativo para fertilizar plantas, como videira, foi conduzida no início do século 19 (Gris, 1843). Em sequência, trabalhos de pesquisa tentaram caracterizar a natureza química e física da cutícula foliar, a fisiologia celular e a estrutura das folhas, bem como focalizar os mecanismos potenciais de penetração foliar. Com o advento primeiramente da marcação por fluorescência, e depois da radiomarcação, na primeira metade do século 20, tornou-se possível desenvolver métodos mais precisos para pesquisar os mecanismos de penetração cuticular e translocação do nutriente dentro da planta, que ocorrem após a aplicação foliar de soluções nutritivas (Fernandez; Eichert, 2009; Fernandez et al., 2009; Kannan, 2010).

O papel dos estômatos no processo da absorção foliar foi tema de interesse desde o início do século 20. No entanto, em 1972, foi postulado que a água pura não poderia se infiltrar espontaneamente nos estômatos, a menos que um agente tensoativo aplicado junto com a solução reduzisse a tensão superficial para menos de 30 mN m^{-1} (Schönherr; Bukovac, 1972). Como consequência, a maior parte das pesquisas foi realizada posteriormente

em membranas cuticulares isoladas da superfície foliar adaxial (superior) de espécies nas quais era possível realizar procedimentos de isolamento enzimático, como, por exemplo, folhas de álamo ou pereira. Assim, verificou-se que as cutículas são permeáveis à água e a íons, bem como a compostos polares (Kerstiens, 2010). Além disso, sugeriu-se a ocorrência de duas vias de penetração distintas na cutícula, uma para substâncias hidrofílicas e outra para lipofílicas (Schönherr, 2006; Schreiber; Schönherr, 2009).

A proposição de que os estômatos também contribuiriam para a penetração foliar foi reavaliada por Eichert e colaboradores no final da década de 1990 e validada posteriormente (Eichert et al., 1998; Eichert; Burkhardt, 2001; Eichert; Goldbach, 2008; Fernandez; Eichert, 2009). Atualmente, a relevância quantitativa deste percurso e a contribuição de outras estruturas superficiais, como as lenticelas, para a absorção de soluções via foliar permanece obscura.

Desde o primeiro uso registrado, no início do século 19 (Gris, 1843), a adubação foliar foi objeto de considerável volume de pesquisas, em ambiente controlado e em campo, e amplamente adotada como prática rotineira para muitas culturas. Dentre as justificativas para o uso de fertilizantes foliares destacam-se:

- Condições de solo que limitam a disponibilidade de nutrientes a ele aplicados;
- Condições em que podem ocorrer altas perdas de nutrientes aplicados ao solo;
- Quando na fase de crescimento, a demanda interna da planta e as condições do ambiente interagem para limitar o suprimento de nutrientes a órgãos essenciais da planta.

Em cada uma destas condições, a decisão de aplicar fertilizantes foliares é determinada pela magnitude do risco financeiro associada à incapacidade de corrigir a deficiência de um nutriente e à provável eficácia da adubação foliar.

Além disso, a fertilização foliar é, teoricamente, mais amigável ao ambiente, de resposta mais imediata e mais direcionada ao objetivo do que a fertilização via solo, pois os nutrientes podem ser fornecidos aos tecidos vegetais durante as fases críticas do crescimento da planta. No entanto, enquanto a necessidade de corrigir uma deficiência pode ser bem definida, a determinação da eficácia da fertilização foliar pode ser muito mais incerta.

2. Mecanismos de penetração na planta

Os processos pelos quais uma solução nutritiva aplicada às folhas é posteriormente utilizada pela planta incluem: adsorção foliar, penetração cuticular e absorção no interior dos compartimentos celulares metabolicamente ativos na folha e posterior translocação e utilização do nutriente absorvido pela planta. Na prática, muitas vezes é difícil distinguir esses processos, embora em muitos ensaios o termo “absorção foliar” seja usado para se referir ao aumento no teor de nutrientes nos tecidos, sem medir diretamente o benefício biológico relativo do nutriente aplicado para a planta como um todo. Essa confusão e imprecisão dificultam tanto a interpretação de experimentos em ambiente controlado e em laboratório como a experimentação de campo e, sem dúvida, também resulta em respostas inconsistentes das plantas e em incertezas em se prever a eficácia da adubação foliar. Portanto, são grandes os desafios enfrentados pelos pesquisadores e profissionais da área ao tentar entender os fatores que determinam a eficácia dos fertilizantes foliares.

A superfície aérea da planta¹ é caracterizada por um conjunto complexo e diversificado de adaptações químicas e físicas especializadas que aumentam a tolerância da mesma a uma extensa lista de fatores, incluindo: irradiação desfavorável, temperaturas, déficit de pressão de vapor, vento, herbívoros, danos físicos, poeira, chuva, poluentes, produtos químicos antropogênicos, insetos e patógenos. As superfícies e as estruturas aéreas das plantas também são bem adaptadas para controlar a passagem de vapor de água e gases, bem como para limitar, em condições desfavoráveis, a perda de nutrientes, metabólitos e água da planta para o ambiente. Estas características da superfície aérea das plantas lhes conferem proteção ao estresse ambiental, permitem regular as trocas de água, gases e nutrientes, mas também constituem os mecanismos que afetam a absorção de nutrientes aplicados via foliar. Melhorias na eficácia e reprodutibilidade da adubação foliar requerem conhecimento dos atributos químicos e físicos da superfície da planta e dos processos de penetração na planta.

As superfícies aéreas das plantas geralmente são cobertas por uma cutícula hidrofóbica e muitas vezes possuem células epidérmicas modificadas, como tricomas e estômatos. A superfície externa da cutícula é coberta por ceras que podem lhe conferir um caráter hidrofóbico. O grau de hidrofobicidade e polaridade da superfície da planta é determinado pela espécie, natureza química e topografia, as quais também são influenciadas pela estrutura das células epidérmicas. Como as folhas, os frutos também são protegidos por uma cutícula e podem conter estruturas epidérmicas, como

¹ Para simplificar, o termo ‘superfície aérea da planta’ abrange as superfícies externas de todos os órgãos da planta localizados acima do solo, incluindo caules, folhas, troncos, frutos, órgãos reprodutivos e outros, que podem ser alvo para aplicação foliar.

estômatos² e tricomas³ que influenciam a transpiração e contribuem para a condução da água (e nutrientes), fatores críticos para o crescimento e qualidade do fruto (Gibert et al., 2005; Morandi et al., 2010).

A Figura 2.1 mostra a seção transversal de uma folha típica de angiosperma, onde pode-se identificar a cutícula que cobre as camadas de células da epiderme superior e inferior e que envolve o mesófilo. Uma imagem microscópica é mostrada na Figura 2.2.E. Apesar das diferenças entre espécies, a estrutura das folhas geralmente consiste de parênquima paliçádico próximo à epiderme superior e parênquima lacunoso (também conhecido como mesófilo esponjoso) entre o parênquima paliçádico e a epiderme inferior. Existem grandes espaços intercelulares entre as células do mesófilo, especialmente no parênquima esponjoso (Epstein; Bloom, 2005). A epiderme é uma camada compacta, às vezes com duas ou mais camadas de células (Figura 2.2.F). As principais estruturas que caracterizam a epiderme com relação ao transporte de nutrientes e água são a cutícula e os estômatos.

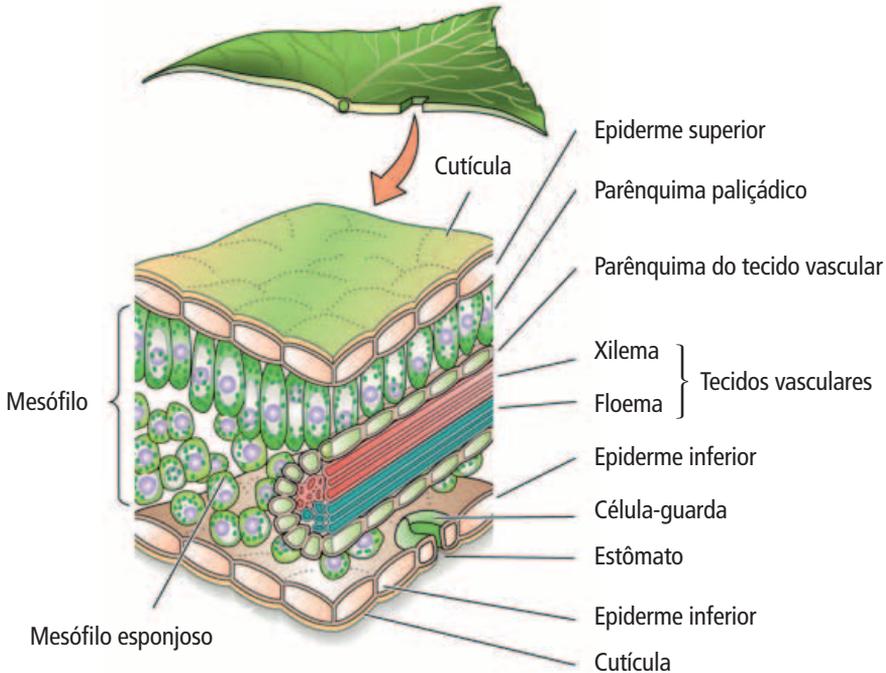


Figura 2.1. Estrutura típica de folha de dicotiledônea incluindo os feixes vasculares na nervura da folha. (Reproduzido com permissão de Plant Physiology, 4th Edition, 2007, Sinauer Associates).

² Estômatos são poros cercados por duas células-guarda que regulam sua abertura e fechamento, presentes em altas densidades nas folhas e responsáveis pelas trocas gasosas e pelo controle da perda de água.

³ Tricomas são apêndices epidérmicos de formas variadas, com aspecto de pelos ou escamas.

A topografia da superfície e a estrutura transversal da folha e do fruto de pessegueiro observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica, após coloração de tecidos, são mostradas na Figura 2.2. Tanto o fruto como a superfície foliar, corados com auramina O, são cobertos por uma cutícula que emite fluorescência verde-amarela sob luz UV (Figura 2.2. C e D). A folha tem uma cutícula que protege a face abaxial (inferior) e a face adaxial (superior); os tricomas na superfície do fruto do pessegueiro também são cobertos por uma cutícula. Os estômatos são abundantes (cerca de 220 mm^{-2}) na superfície abaxial da folha de pessegueiro, enquanto apenas alguns (cerca de 3 mm^{-2}) ocorrem sob os tricomas que cobrem o fruto (Figura 2.2. A e B) (Fernandez et

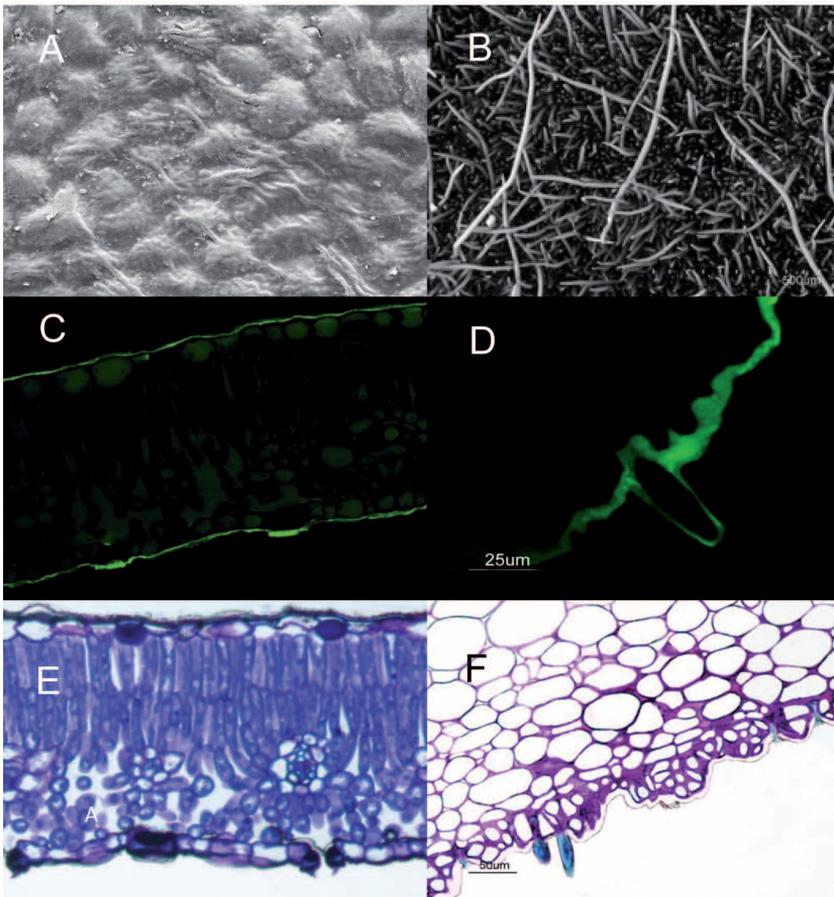


Figura 2.2. Micrografias da folha e do fruto de pessegueiro. Topografia da superfície da folha (A) e do fruto (B) observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (x 400). Cortes transversais da folha e do fruto de pessegueiro após a coloração dos tecidos com auramina O (observação sob luz UV; C e D) e azul de toluidina (transmissão de luz, E e F) (micrografias A e B por V. Fernández; C e E por G. López-Casado; D e F por E. Domínguez).

al., 2008a; Fernandez et al., 2011). Uma camada de células epidérmicas é observada sob a cutícula abaxial e adaxial da folha e no topo das células do mesófilo (Figura 2.2. E). Uma epiderme multidentada, desorganizada, com tricomas unicelulares, se encontra acima das células do parênquima e debaixo da superfície do fruto (Figura 2.2. F).

Quando presentes em espécies de plantas de folhas decíduas, e sempre nas espécies perenes, as folhas representam a maior parte da superfície total da parte aérea e irão capturar a maior parte da pulverização aplicada e também interagir com a água da chuva ou neblina. Embora a função primária da superfície da planta seja proteção contra a desidratação, sua permeabilidade à água e aos solutos pode efetivamente desempenhar um papel eco-fisiológico fundamental para a absorção de água, sob condições de escassez da mesma (Fernandez; Eichert, 2009; Limm et al., 2009).

- Todas as partes aéreas da planta são cobertas por uma cutícula hidrofóbica que limita a troca bidirecional de água, solutos e gases entre a planta e o ambiente.
- Estruturas epidérmicas, como estômatos, tricomas ou lenticelas, podem ocorrer na superfície dos diferentes órgãos e desempenham papéis fisiológicos importantes.

2.1. Papel da estrutura e da morfologia da planta

O requisito fundamental para a aplicação eficaz de um nutriente foliar é a penetração do ingrediente ativo na superfície da planta de modo a tornar-se metabolicamente ativo nas células-alvo, onde o nutriente é exigido. Uma espécie química aplicada à folha pode atravessar sua superfície através da cutícula, ao longo de fissuras ou imperfeições cuticulares, ou através de estruturas epidérmicas modificadas, como estômatos, tricomas ou lenticelas. A cutícula age como barreira eficaz contra a perda de água e, ao mesmo tempo, atua de modo igualmente eficaz contra a absorção de produtos químicos aplicados via foliar. A presença de fendas cuticulares ou a ocorrência de estruturas epidérmicas modificadas podem contribuir de forma significativa para a taxa de absorção das pulverizações foliares. A estrutura e a composição da superfície da folha serão brevemente descritas como base para a compreensão do seu papel na absorção de nutrientes.

2.1.1. Cutículas e suas estruturas epidérmicas especializadas

A cutícula que cobre a parte aérea das plantas é uma camada extracelular composta por uma matriz de biopolímero com ceras incorporadas (intracuticular) ou depositadas na superfície (cera epicuticular) (Heredia, 2003). No lado interno, uma substância cerosa chamada cutina é misturada ao material polissacarídeo da parede celular da epiderme, composto principalmente de celulose, hemicelulose e pectina, em proporção semelhante à encontrada nas paredes celulares das plantas. Por conseguinte, a própria cutícula pode ser considerada como uma parede celular “cutinizada”, o que enfatiza a natureza constitucional e heterogênea desta camada e sua interação fisiologicamente importante com a parede da célula subjacente (Dominguez et al., 2011).

A matriz da cutícula é constituída geralmente pelo biopolíéster cutina, formando uma rede de hidroxi ácidos graxos C_{16} e/ou C_{18} inter-esterificados (Kolattukudy, 1980). A composição da matriz de biopolímero pode variar, dependendo do órgão da planta, espécie e genótipo, fase de desenvolvimento e condições de crescimento (Heredia, 2003; Kerstiens, 2010). Enquanto a cutina é despolimerizada e solubilizada por saponificação, cutículas de algumas espécies podem conter um polímero alternativo não saponificável e não extraível conhecido como cutana, que produz uma série muito característica de n-alcenos e n-alcenos de cadeia longa por pirólise rápida (Boom et al., 2005; Deshmukh et al., 2005; Villena et al., 1999). Recentemente, Boom et al. (2005) determinaram a presença de cutana em cutículas de espécies tolerantes à seca, como *Agave americana*, *Podocarpus* sp. ou *Clusia rosea*, e sugeriram que é um biopolímero especialmente preservado em plantas xeromórficas (armazenadoras de água). A cutina é o único polímero presente em cutículas dos frutos e folhas de muitas espécies de Solanaceae e *Citrus* (Jeffree, 2006), enquanto cutana é o único polímero que forma a matriz cuticular da folha em *Beta vulgaris* (Jeffree, 2006). Proporções variáveis de cutina e cutana foram determinadas em membranas cuticulares extraídas de folhas de algumas espécies, como *Agave americana* (Villena et al., 1999), e em alguns tipos de frutas, como maçãs e pimentões (Järvinen et al., 2010; Johnson et al., 2007).

As ceras presentes na cutícula, depositadas ou incorporadas na matriz cuticular, são principalmente misturas de moléculas alifáticas de cadeia longa (principalmente n-alcoóis C_{20} - C_{40} ; n-aldeídos, ácidos graxos de cadeia muito longa e n-alcenos) e de compostos aromáticos (cadeia de anéis) (Samuels et al., 2008). A composição de cera varia entre diferentes espécies de plantas e órgãos, estágio de desenvolvimento e condições ambientais prevalentes (Koch et al., 2006; Kosma et al., 2009).

Além da matriz cutina e/ou cutana e ceras, diferentes quantidades e tipos de compostos fenólicos podem estar presentes na cutícula, tanto na forma livre incorporados à matriz, como quimicamente ligados à cutina ou ceras por ligações do tipo éster ou éter (Karabourniotis; Liakopoulos, 2005). Derivados do ácido hidroxicinâmico (por exemplo, ácido ferúlico, cafeico ou p-cumárico), ácidos fenólicos (por exemplo, ácido vanílico) e flavonóides (por exemplo, naringenina) foram determinados analiticamente em extratos de cera epicuticular da cutícula e observados por microscopia de fluorescência (Karabourniotis; Liakopoulos, 2005; Liakopoulos et al., 2001). Além do papel importante dos fenóis na proteção contra fatores de estresse bióticos (micróbios e herbívoros) e abióticos (radiação UV, poluentes), eles também estão envolvidos na atração de agentes polinizadores (Liakopoulos et al., 2001).

Muitas superfícies das plantas são pubescentes⁴ em maior ou menor grau, como mostra a Figura 2.3 para superfícies adaxiais de folhas de soja, milho e de cerejeira. De acordo com Werker (2000), tricomas são definidos como apêndices unicelulares ou multicelulares que se originam apenas de células epidérmicas e que se desenvolvem a partir da superfície para o exterior em vários órgãos da planta. Os estudos científicos sobre estas estruturas epidérmicas começaram no século XVII, com destaque tanto

⁴ Pubescente é o termo botânico que define a parte da planta coberta por pelos finos, curtos e macios. Coberta por tricomas (N. do T.).

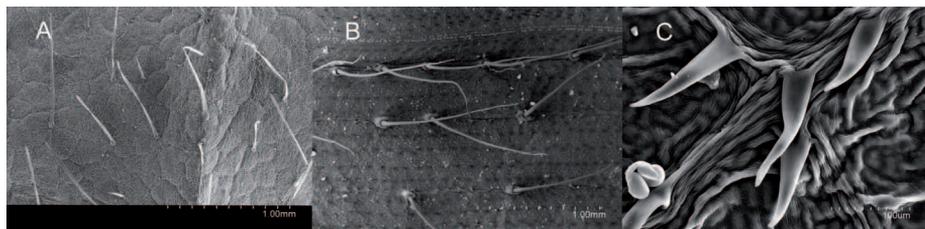


Figura 2.3. Superfície adaxial de folhas de: soja (A), milho (B) e cereja (C) (micrografias por V. Fernández, 2010).

para tricomas individuais como para as propriedades da camada de tricomas conhecida como *indumentum* (Johnson, 1975). Os tricomas podem crescer em todas as partes da planta e são classificados basicamente como *glandulares* ou *não-glandulares*. Enquanto os tricomas *não-glandulares* se distinguem pela morfologia, os diferentes tipos de tricomas *glandulares* são definidos pelos materiais que excretam, acumulam ou absorvem (Wagner et al., 2004; Werker, 2000). Os tricomas *não-glandulares* apresentam grande variabilidade de tamanho, morfologia e função, e sua presença é mais proeminente nas plantas que se desenvolvem em ambientes secos e geralmente em órgãos jovens (Fahn, 1986; Karabourniotis; Liakopoulos, 2005).

Os estômatos são células epidérmicas modificadas que controlam as trocas gasosas e as perdas de água por transpiração nas folhas. Estão geralmente presentes no lado inferior da folha, mas em algumas espécies de plantas como milho e soja, conhecidas como anfiestomáticas, ocorrem também no lado superior (Eichert; Fernandez, 2011). Os estômatos também ocorrem na epiderme de muitas frutas, como pêssego, nectarina, ameixa ou cereja, embora em densidades mais baixas, em comparação com as folhas. A densidade, morfologia e funcionalidade dos estômatos podem variar entre diferentes espécies e órgãos da planta (Figura 2.4) e serem afetados por fatores de estresse, como deficiências nutricionais (Fernandez et al., 2008a; Will et al., 2011), ou condições ambientais prevalentes, como intensidade e qualidade da luz, o que é observado pelas mudanças ocorridas em plantas que crescem sob sombra natural ou artificial (Aranda et al., 2001; Hunsche et al., 2010).

Outro tipo de estrutura epidérmica que ocorre na superfície das plantas são as lenticelas (Figura 2.5), que são estruturas macroscópicas que podem ocorrer em caules, pedicelos ou superfícies de frutas (por exemplo, maçã, pera ou manga), uma vez que a periderme (cortiça) se formou. A sua origem evolutiva está associada aos estômatos, fissuras epidérmicas e tricomas (Du Plooy et al., 2006; Shaheen et al., 1981).

A absorção de solução nutritiva na superfície das plantas pode ocorrer através de:

- Cutícula.
- Rachaduras e imperfeições cuticulares.
- Estômatos, tricomas e lenticelas.

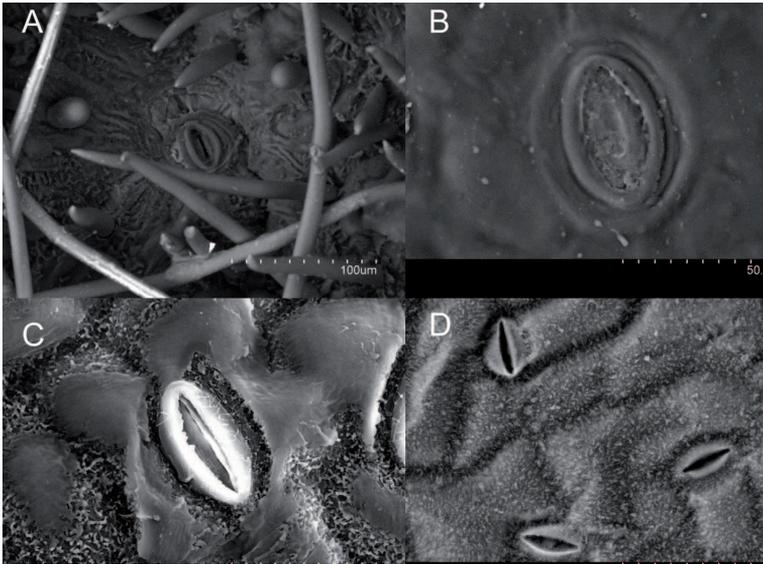


Figura 2.4. Microscopia eletrônica de varredura de estômatos na superfície de: (A) pêssego; (B) cereja; (C) face abaxial de folha de roseira (D), face abaxial de folha de brócolis (micrografias por V. Fernández, 2010).

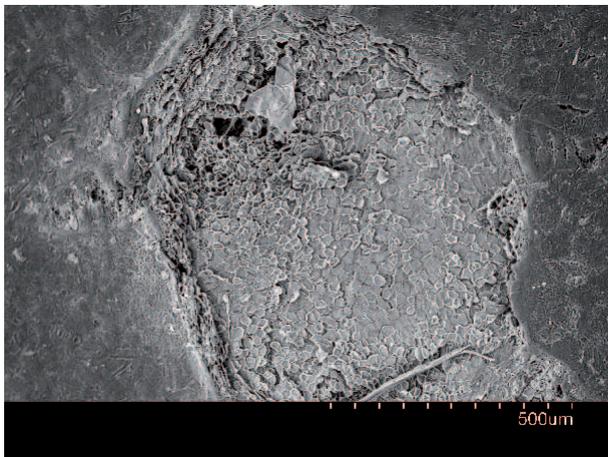


Figura 2.5. Micrografia eletrônica de varredura de uma lenticela encontrada na superfície da pele de maçã "Golden Delicious" (Micrografia por V. Fernández, 2010).

2.1.2. Efeito da topografia: micro e nano estrutura da superfície da planta

A topografia da superfície da planta, definida pela composição e estrutura das ceras epicuticulares em áreas glabras (sem tricomas) ou pela presença de tricomas ou camadas de tricomas em superfícies púbères, determina suas propriedades e interação com água, soluções de nutrientes, contaminantes, microrganismos, defensivos, etc.

A superfície das plantas tem diferentes graus de molhabilidade ao contato com gotículas de água, como mostrado na Figura 2.6 para folhas e frutos de quatro espécies diferentes de plantas.

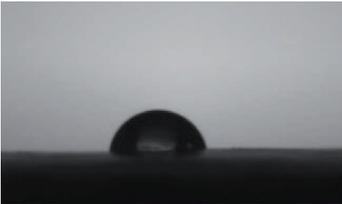
| Órgãos e espécies de plantas | Ângulo de contato médio com a água pura (graus) | Imagem da gota |
|---|---|--|
| Face adaxial de folha de <i>Eucalyptus globulus</i> | 140 |  |
| Face adaxial de folha de <i>Ficus elastica</i> | 83 |  |
| Superfície de pêsego 'Calanda' (<i>Prunus persica</i> L. Batsch) | 130 |  |
| Superfície de fruto de maçã (<i>Malus domestica</i> L. Borkh) | 84 |  |

Figura 2.6. Ângulos médios de contato de gotas de água pura com a face adaxial de folha de *Eucalyptus globulus* e *Ficus elastica* e superfícies de pêsego e maçã (V. Fernández, 2011).

Na última década, foi descrita a repelência à água e contaminantes de superfícies de plantas com topografia “áspera” (Barthlott; Neinhuis, 1997; Wagner et al., 2003) e diferentes tipos de ceras epicuticulares foram classificados para várias espécies de plantas (Barthlott et al., 1998; Koch; Ensikat, 2008).

Estruturas de micro e nano relevo, associadas às superfícies das células epidérmicas e às propriedades químicas das ceras depositadas sobre a superfície foliar, podem aumentar significativamente sua “rugosidade” e área superficial e determinar o grau de polaridade e hidrofobicidade. Podem ocorrer diferenças na polaridade e hidrofobicidade superficial em função das variações nas condições de crescimento, espécies de plantas, variedades e órgãos, fatores estes que influenciarão a eficácia da aplicação foliar. Fernández et al. (2011) examinaram as propriedades de uma variedade de pêssego coberta por um *indumentum*⁵ denso como um sistema modelo para a superfície de planta púbere. Foi observado que a pele de pêssego estudada era muito hidrofóbica, apresentando ângulos de contato com a água superiores a 130°. Propriedades como tensão superficial (ou energia livre superficial), polaridade e energia de aderência da superfície da folha de pessegueiro foram determinadas pela estimativa do ângulo de contacto de três líquidos: água, glicerol e di-iodometano. Esta metodologia se revelou uma ferramenta valiosa para a caracterização de superfícies de plantas e deve ser mais explorada e aproveitada para fins práticos e científicos (Figura 2.6).

2.2. Vias e mecanismos de penetração

A estrutura e a natureza química da superfície da planta afetam a difusão bidirecional de substâncias entre a planta, a superfície da folha e o ambiente e, portanto, a velocidade de absorção dos fertilizantes foliares. Nas seções seguintes, as vias mais importantes de penetração de compostos químicos na superfície da planta serão descritas, com destaque para os mecanismos de permeabilidade cuticular e absorção pelos estômatos.

2.2.1. Permeabilidade cuticular

A cutícula é composta por três camadas (Figura 2.7), contadas da superfície externa para o interior do órgão da planta: camada de cera epicuticular (EW); cutícula propriamente dita (CP) e camada cuticular (CL) (Jeffree, 2006).

A camada EW é a mais externa e mais hidrofóbica da cutícula. A camada CP, abaixo das ceras epicuticulares, contém principalmente cutina e/ou cutana e, por definição, é livre de polissacarídeos (Jeffree, 2006). A camada CL, sob a camada CP, consiste de cutina/cutana, pectina e hemiceluloses, que aumentam sua polaridade, devido à presença de grupos funcionais hidroxila e carboxílicos. A lamela média e a camada de pectina (ML) estão situadas abaixo da camada CL. Quantidades variáveis de fibrilas de polissacarídeos e lamelas de pectina podem se estender desde a parede celular (CW), ligando a cutícula ao tecido subjacente (Jeffree, 2006).

⁵ Cobertura de tricomas.

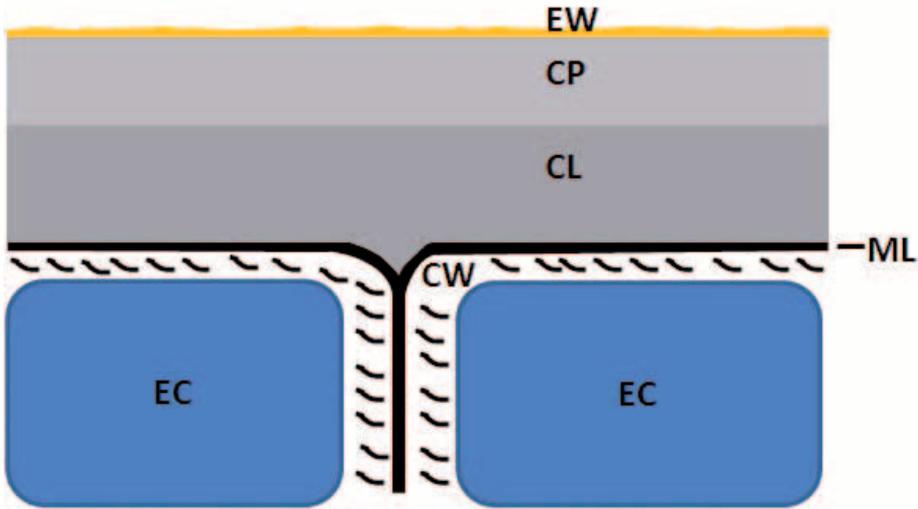


Figura 2.7. Representação esquemática da estrutura geral da cutícula da planta, que abrange duas células epidérmicas adjacentes (EC), separadas pela lamela média e pela camada péctica (ML) e a parede celular (CW). Cera epicuticular (EW) é depositada sobre a cutícula propriamente dita (CP), composta principalmente por uma matriz de biopolímero e por ceras intracuticulares. A camada cuticular (CL) contém principalmente cutina e/ou cutana e polissacarídeos da parede celular (CW).

Um aumento gradual da carga negativa da cera epicuticular até a camada de pectina (ML) cria um gradiente eletroquímico que pode aumentar o movimento de cátions e de moléculas de água (Frank, 1967). As ceras intracuticulares limitam a troca de água e solutos entre a planta e o ambiente circundante (Schreiber; Schönherr, 2009), enquanto as ceras epicuticulares influenciam a molhabilidade (Holloway, 1969; Koch; Ensikat de 2008), a reflexão de luz (Lenk et al., 2007; Pfündel et al., 2006) e as propriedades superficiais do órgão da planta.

As características lipofílicas e hidrofóbicas dos componentes estruturais da cutícula a tornam uma barreira eficaz contra a difusão de compostos polares, hidrofílicos. No entanto, compostos lipofílicos e apolares podem penetrar a membrana cuticular hidrofóbica a velocidades elevadas em comparação com soluções de eletrólitos polares, sem adição de agentes tensoativos (Fernandez; Eichert, 2009). Na verdade, vários estudos fornecem evidências da penetração de solutos polares por meios diretos e indiretos através de cutículas intactas, sem estômatos (Heredia, 2003; Riederer; Schreiber, 2001; Tyree et al., 1992).

Evidências experimentais demonstraram que as cutículas são membranas assimétricas, com gradiente de estrutura fina e ceras, da superfície exterior para a interior. As cutículas têm um grande compartimento interno de sorção constituído essencialmente de matriz de biopolímero (cutina e/ou cutana) e um compartimento exterior comparativamente menor ($\leq 10\%$ do volume total), onde predominam as ceras (Schönherr; Riederer, 1988; Tyree et al., 1990).

O estado atual do conhecimento sobre os mecanismos de penetração de solutos polares e de substâncias lipofílicas apolares através da cutícula será brevemente discutido nos parágrafos seguintes.

A cutícula é uma membrana assimétrica constituída essencialmente por três camadas:

- Camada de cera epicuticular.
- Cutícula propriamente dita, formada principalmente por cutina/cutana e ceras intracuticulares.
- Camada cuticular, contendo cutina/cutana e polissacarídeos.

Permeabilidade de compostos apolares lipofílicos

A penetração das substâncias apolares lipofílicas⁶, através da cutícula foi interpretada como um processo de dissolução-difusão (Riederer; Friedmann, 2006). Este modelo implica que o movimento na cutícula de uma molécula lipofílica apolar presente numa solução depositada sobre a superfície da planta precede a difusão da molécula através da cutícula (Riederer; Friedmann, 2006). Foi proposto que a difusão da molécula lipofílica é regulada por partição e sua velocidade de penetração será proporcional à solubilidade e mobilidade do composto na cutícula (Riederer, 1995; Schreiber, 2006). A nível molecular, tanto a dissolução como a difusão de uma molécula podem ser visualizadas como a passagem dentro e entre os espaços vazios da matriz de polímero resultante do movimento molecular (Elshatshat et al., 2007) .

De acordo com a primeira lei de Fick, o fluxo difusivo (J ; mol m⁻² s⁻¹) está relacionado com o gradiente de concentração: solutos se movimentam de regiões de alta para baixa concentração, com magnitude proporcional ao gradiente de concentração. De acordo com o modelo de difusão cuticular, completamente explicado por Riederer e Friedmann (2006), o fluxo difusivo J é proporcional ao coeficiente de transferência de massa P (ou seja, a permeabilidade da membrana, m s⁻¹), multiplicado pela diferença de concentração entre os lados interno e externo da cutícula:

$$J = P * (C_i - C_o)$$

onde: C_i e C_o são as concentrações (mol m⁻³) no lado interno e externo da cutícula, respectivamente.

Sob certas condições experimentais, a mobilidade pode ser prevista pelo cálculo da permeabilidade, que é específica para determinada molécula e membrana cuticular (Riederer; Friedmann, 2006). A permeabilidade P , expressa em (P m s⁻¹), é:

$$P = D * K * l^{-1}$$

⁶ Compostos solúveis em óleos, gorduras ou solventes orgânicos.

onde: D ($m^2 s^{-1}$) é o coeficiente de difusão na cutícula; K o coeficiente de partição, a relação entre as concentrações molares de equilíbrio na cutícula e na solução na superfície da cutícula, e l (m) o comprimento do caminho de difusão através da cutícula. O caminho de difusão pode ser tortuoso e o comprimento l será muito maior do que a espessura da cutícula, pois é determinado pelas ceras incorporadas na matriz do polímero (Baur et al., 1999; Schönherr; Baur, 1994) e pela disposição espacial de moléculas de cutina e/ou cutana (Fernandez; Eichert, 2009). O coeficiente de difusão D também depende da temperatura e da viscosidade da solução de nutrientes e do tamanho das espécies químicas que contém.

Métodos para prever a mobilidade de compostos apolares lipofílicos na cutícula de algumas espécies que permitem o isolamento enzimático de cutículas sem estômatos (adaxial) foram desenvolvidos nas últimas décadas (Riederer; Friedmann, 2006; Schreiber, 2006; Schreiber; Schönherr, 2009).

Evidências experimentais mostraram que a cutícula é altamente seletiva a tamanho (Buchholz et al., 1998), podendo atuar como uma “peneira molecular”. Observou-se uma distribuição log-normal para os tamanhos dos vazios encontrados, que podem ser da mesma ordem de grandeza de alguns agroquímicos e limitar a difusão destes através da cutícula (Schreiber; Schönherr, 2009).

Permeabilidade de eletrólitos hidrofílicos

A permeabilidade da cutícula aos solutos inorgânicos foi estudada em cutículas isoladas, sem estômatos, com a mesma metodologia utilizada para avaliar a penetração de substâncias apolares lipofílicas (Schreiber; Schönherr, 2009). Na ausência de agentes tensoativos, soluções iônicas de compostos hidrofílicos⁷ penetram na cutícula a uma velocidade geralmente inferior, em comparação com compostos apolares lipofílicos, o que provavelmente é explicado pela natureza lipofílica dos constituintes cuticulares, bem como pela facilidade com que os compostos lipofílicos se difundem, por sua maior solubilidade nesse meio, em comparação com os compostos hidrofílicos. No entanto, alguns autores sugerem que a velocidade de penetração de eletrólitos determinada experimentalmente é muito elevada para ser explicada pelo modelo de dissolução e difusão na cutícula e propuseram que solutos hidrofílicos podem penetrá-la por uma via fisicamente distinta, chamada de poros polares aquosos ou “poros cheios de água” (Schönherr, 2006; Schreiber, 2005; Schreiber; Schönherr, 2009).

Postula-se que tais poros possam surgir pela absorção de moléculas de água por unidades polares da camada cuticular (Schönherr, 2000; Schreiber, 2005), como grupos carboxílicos não esterificados (Schönherr; Bukovac, 1972); grupos éster e hidroxílicos (Chamel et al., 1991) na rede de cutina e grupos carboxílicos de material péctico da parede celular (Kerstiens, 2010; Schönherr; Huber, 1977). No entanto, nenhuma evidência experimental conclusiva foi encontrada até agora para apoiar a presença de tais “poros aquosos” nas cutículas, pois não são visíveis ou identificáveis com as atuais tecnologias de microscopia (Fernandez; Eichert, 2009).

⁷ Compostos solúveis ou miscíveis em água, tais como sais minerais, quelatos ou complexos.

No entanto, o tamanho dos “poros aquosos” de algumas espécies de plantas foi determinado indiretamente em ensaios de permeabilidade utilizando cutículas adaxiais sem estômatos. Diâmetros de cerca de 1 nm foram observados em cutículas isoladas de citros livres de cera (Schönherr, 1976) e cutículas isoladas de hera (*Hedera helix*) (Popp et al., 2005). Além disso, diâmetros de poros entre 4 a 5 nm foram calculados com base em ensaios de permeabilidade em folhas intactas de café e de álamo (Eichert; Goldbach, 2008).

- A penetração de compostos apolares lipofílicos nas cutículas é explicada por processo de difusão em solução.
- Os mecanismos de penetração de compostos polares hidrofílicos ainda não estão totalmente elucidados.

Permeabilidade dos estômatos e de outras estruturas superficiais das plantas

A potencial contribuição dos estômatos para a penetração de produtos químicos nas folhas foi tema de controvérsia durante muitas décadas (Dybing; Currier, 1961; Schönherr; Bukovac, 1978; Turrell, 1947) e ainda não é totalmente compreendida (Fernandez; Eichert, 2009). Os primeiros estudos que visaram avaliar o processo de absorção através dos estômatos sugeriram que esta poderia ocorrer por infiltração, ou seja, por fluxo de massa de soluções para o interior da folha através de estômatos abertos (Dybing; Currier, 1961, Turrell, 1947; Middleton; Sanderson, 1965). No entanto, Schönherr e Bukovac (1972) demonstraram que a infiltração espontânea de uma solução aquosa aplicada via foliar, em estômato aberto, não pode ocorrer na ausência de uma pressão externa ou de um agente que diminua a tensão superficial da solução abaixo de certo limite (estabelecido como 30 mN m^{-1}). Posteriormente, muitos estudos comprovaram o aumento de taxas de absorção na superfície das plantas, onde os estômatos estavam presentes, especialmente quando as condições experimentais vigentes eram favoráveis à abertura dos poros dos estômatos (Eichert; Burkhardt, 2001; Fernandez; Eichert, 2009). Pesquisas realizadas em folhas contendo estômatos somente na face inferior mostraram taxas de penetração foliares mais elevadas na face abaxial, em comparação com a face adaxial (Eichert; Goldbach, 2008; Kannan, 2010). Esta observação contradiz a premissa de Schönherr e Bukovac (1972) de que as taxas de penetração mais elevadas associadas com a abertura dos estômatos não poderiam ocorrer devido ao fluxo de massa através dos poros estomáticos, a menos que a tensão superficial da solução fosse inferior a 30 mN m^{-1} , e assim, várias hipóteses foram propostas para explicar estas observações. Por exemplo, velocidades de penetração mais elevadas na presença de estômatos foram atribuídas ao aumento da permeabilidade da cutícula peristomatal e das células-guarda (Sargent; Blackman, 1962; Schlegel; Schönherr, 2002; Schlegel et. al, 2005; Schönherr; Bukovac, 1978), mas nenhuma evidência conclusiva apoia esta ideia até o momento (Fernandez; Eichert, 2009).

A contribuição direta dos estômatos para o processo de penetração de soluções aquosas via foliar na ausência de agentes tensoativos foi posteriormente reavaliada

(Eichert et al., 1998) em estudos sobre absorção por estômatos de partículas hidrofílicas, com 43 nm e 1 µm de diâmetro, suspensas em água. Utilizando microscopia confocal de varredura a laser, demonstrou-se que a solução estudada passava pelos estômatos por difusão ao longo das paredes dos poros estomáticos (Eichert; Goldbach, 2008). Este processo foi lento e seletivo a tamanho, uma vez que partículas com diâmetro de 1 µm foram excluídas, enquanto as partículas de 43 nm passaram pelos poros.

Poucas pesquisas sobre os mecanismos de movimento de soluto em frutas foram desenvolvidas, embora vários estudos estimaram a permeabilidade de maçãs a soluções de Ca, tanto em frutas intactas (Mason et al., 1974; Van Goor, 1973) como em discos de frutas (Schlegel; Schönherr, 2002) ou membranas cuticulares isoladas (Chamel, 1989; Glenn; Poovaiah, 1985; Harker; Ferguson, 1988; Harker; Ferguson, 1991). Schlegel e Schönherr (2002) relataram a contribuição significativa de estômatos e tricomas na absorção de soluções contendo Ca, aplicadas à superfície, durante os primeiros estádios de desenvolvimento dos frutos. No entanto, depois do mês de junho o desaparecimento de estômatos e tricomas e a vedação das cicatrizes restantes por cutina e ceras podem reduzir significativamente a permeabilidade da superfície dos frutos.

Houve algumas tentativas de avaliar a contribuição de tricomas ou lenticelas na absorção de nutrientes aplicados na superfície das frutas. Harker e Ferguson (1988) e outros (Glenn; Poovaiah, 1985; Harker; Ferguson, 1991) sugeriram que as lenticelas em maçãs maduras eram os locais preferenciais para a absorção de soluções de Ca através da superfície do fruto, embora esta possibilidade não tenha sido avaliada em detalhes até o momento.

- Os estômatos podem desempenhar um papel importante na absorção de soluções de nutrientes aplicadas às folhas.
- Os mecanismos de penetração estomática de água ainda não estão totalmente elucidados, mas evidências recentes apontam para um processo de difusão ao longo das paredes do poro estomático.
- A adição de certos agentes tensoativos na formulação de solução de nutrientes facilita a infiltração pelos estômatos (Capítulo 3).

2.3. Conclusões

O estado da arte do processo de absorção de soluções pelas superfícies das plantas foi descrito no Capítulo 2. As plantas são cobertas por uma cutícula hidrofóbica que controla a perda de água, solutos e gases para o ambiente e, por isso, inversamente, também impede a livre entrada dos mesmos para o interior da planta. As características químicas e estruturais da superfície da planta tornam difícil o molhamento e, por conseguinte, a permeação da solução nutritiva polar aplicada à superfície. À luz do estado atual do conhecimento, as seguintes certezas, incertezas e oportunidades para a aplicação foliar de fertilizantes podem ser mencionadas.

Certezas

- A superfície das plantas é permeável às soluções nutritivas.
- A facilidade com que uma solução nutritiva penetra no interior da planta depende das características da superfície da mesma, as quais podem variar com o órgão, espécie, variedade, condições de crescimento e com as propriedades da formulação foliar aplicada.
- As superfícies da planta geralmente possuem um revestimento hidrofóbico proporcionado pelas ceras epicuticulares.
- O micro e o nano relevo associados à estrutura das células epidérmicas e às ceras epicuticulares depositadas sobre a superfície, em conjunto com a composição química destas ceras, determinarão a polaridade e a hidrofobicidade de cada superfície particular da planta.
- Estruturas epidérmicas, como estômatos e lenticelas, que podem estar presentes nas superfícies de folhas e frutos, são permeáveis às soluções aplicadas à superfície e podem desempenhar papel significativo na sua absorção.
- As substâncias lipofílicas apolares atravessam as cutículas através do processo de dissolução-difusão.

Incertezas

- Os mecanismos de penetração cuticular de compostos hidrofílicos polares (aqueles relacionados com a absorção de fertilizantes foliares aquosos) não foram totalmente esclarecidos.
- A contribuição da via estomática no processo de absorção foliar ainda não está elucidada, bem como o papel de outras estruturas da epiderme, como tricomas e lenticelas.
- O aumento da eficácia dos fertilizantes foliares exigirá melhor compreensão dos fenômenos de contacto na interface das fases líquida (formulação do fertilizante foliar) e sólida (superfície da planta).
- A eficácia dos tratamentos foliares de nutrientes será maior quando os mecanismos de absorção foliar forem melhor compreendidos.

Oportunidades

- Várias experiências científicas e estudos práticos realizados no século passado demonstraram que as superfícies das plantas são permeáveis aos fertilizantes foliares.
- Esta permeabilidade permite fornecer nutrientes para tecidos e órgãos de plantas, contornando os mecanismos de absorção e translocação pela raiz, que podem limitar o fornecimento de nutrientes para a planta sob certas condições de crescimento.
- A adubação foliar tem grande potencial e deve ser mais explorada e aproveitada no futuro.

3. Propriedades físico-químicas das soluções de pulverização e seu impacto na penetração

A absorção de nutrientes aplicados via foliar envolve uma série de processos e eventos complexos. Os principais processos envolvidos incluem: formulação da solução nutritiva, atomização dessa solução e transporte das gotículas formadas até a superfície da planta, molhamento, espalhamento, retenção da solução e formação do depósito de pulverização na superfície da planta; penetração e distribuição dos nutrientes até um sítio reativo (metabólico) (Young, 1979). Esses eventos são inter-relacionados e se sobrepõem, de modo que uma mudança em um evento geralmente tem efeito sobre os demais e cada processo é afetado por fatores de crescimento da planta, condições ambientais e parâmetros de aplicação (Bukovac, 1985).

As propriedades das formulações são cruciais para determinar o desempenho dos fertilizantes foliares, especialmente porque a maior parte das condições no momento da aplicação não pode ser totalmente controlada. Os produtos para adubação foliar geralmente são soluções aquosas contendo compostos de elementos minerais como ingredientes ativos. As características físico-químicas das fontes específicas de nutriente em solução aquosa, como solubilidade, pH, ponto de deliquescência (PD) e massa molar, têm grande influência sobre a taxa de absorção do elemento pela folha. Entretanto, vários aditivos que podem modificar as propriedades da solução do fertilizante são frequentemente incluídos às formulações, com o objetivo de melhorar o desempenho da aplicação dos nutrientes. A taxa de retenção, molhamento, espalhamento e resistência à chuva de uma formulação foliar são governadas pelas propriedades físico-químicas da formulação, que pode conter compostos químicos com características diferentes, que chegam a interagir quando estão reunidos em solução aquosa.

Quando uma solução aquosa é aplicada às folhas ocorre inicialmente uma alta velocidade de penetração que diminui com o tempo devido à secagem da solução aplicada (Sargent; Blackman, 1962). Esta secagem é influenciada pelas condições ambientais prevalentes e pela formulação da solução aplicada via foliar.

Nas seções a seguir, as principais propriedades físico-químicas de uma formulação de fertilizante, que podem afetar e melhorar o seu desempenho, serão descritas em termos teóricos e aplicados.

- A água é a matriz usual das formulações foliares.
- As superfícies das plantas são hidrofóbicas em maior ou menor grau e a área de contato das gotas de água pura pode ser limitada, dependendo das características da superfície.
- O ambiente prevalente afeta as propriedades físico-químicas e de desempenho das formulações nas superfícies foliares.

3.1. Fatores determinantes na retenção, molhamento, espalhamento e taxa de penetração foliar

A resposta da planta aos fertilizantes foliares pode ser afetada pelas propriedades da solução pulverizada, que determina o sucesso da absorção e translocação dos nutrientes aplicados nos órgãos da planta. Enquanto o processo de absorção de soluções é complexo e permanece atualmente obscuro (Capítulo 2), as propriedades das formulações estão associadas a rigorosos princípios químicos, bem como às condições ambientais que ocorrem no momento da aplicação, como, por exemplo, umidade relativa e temperatura ambiente. Considerações sobre os principais fatores físico-químicos relativos à aplicação foliar de soluções de nutrientes serão efetuadas nas seções seguintes.

3.1.1. Concentração

No Capítulo 2 foi demonstrado que os atuais modelos de difusão cuticular baseiam-se na primeira lei de Fick, que relaciona o fluxo difusivo ao gradiente de concentração entre as partes interna e externa da superfície da planta. A concentração de um nutriente presente em um fertilizante foliar será sempre significativamente maior do que a concentração encontrada no interior da planta. Por conseguinte, um gradiente de concentração será estabelecido quando uma solução nutriente for aplicada e potencialmente levará à difusão dos nutrientes através da superfície da planta. Velocidades de penetração mais elevadas em resposta ao aumento das concentrações de vários elementos minerais aplicados foram relatadas em estudos conduzidos com cutículas isoladas (Schönherr, 2001) e folhas intactas (Zhang; Brown, 1999a; Zhang; Brown, 1999b). No entanto, a relação entre a concentração da solução aplicada e as velocidades de penetração foliar ainda não está completamente compreendida. Foi observada correlação negativa entre o aumento da concentração de quelato de Fe e a velocidade de penetração através de cutículas isoladas e folhas intactas, expressa em percentagem da quantidade aplicada (Schlegel et al., 2006; Schönherr et al., 2005). Correlação negativa semelhante foi relatada para aplicação foliar de potássio (Ferrandon; Chamel, 1988) e outros elementos (Tukey et al., 1961). A hipótese é que a progressiva saturação dos sítios de absorção possa resultar na diminuição das taxas de penetração sob concentrações mais elevadas de K (Chamel, 1988). Como hipótese alternativa, sais e quelatos de Fe podem reduzir o tamanho da via hidrofílica ao induzir a desidratação parcial de poros na cutícula (Schönherr et al., 2005; Weichert; Knoche, 2006a; Weichert; Knoche, 2006b).

A faixa de concentração ideal das soluções de nutrientes minerais para aplicação foliar deve ser selecionada de acordo com fatores como: tipo de nutriente (por exemplo, macro ou micronutriente), espécie e idade da planta, estado nutricional e condições climáticas (Kannan, 2010; Wittwer; Teubner, 1959; Wojcik, 2004). Todos estes fatores, em última análise, serão limitados pela necessidade de se evitar a fitotoxicidade.

3.1.2. Solubilidade

Antes da aplicação de uma formulação foliar é importante que os compostos que ela contém estejam apropriadamente dissolvidos ou suspensos. Fertilizantes foliares são geralmente dissolvidos ou suspensos em água e contém, como ingredientes ativos,

compostos químicos como sais, quelatos ou complexos de nutrientes minerais. A solubilidade de um composto químico em um solvente específico (usualmente água), a uma dada temperatura, é uma propriedade física que pode ser alterada pela utilização de aditivos. O limite mais elevado da solubilidade de uma substância num solvente é referido como concentração de saturação, a partir da qual a adição de maior quantidade de soluto não aumentará a concentração da solução. A solubilidade em água da substância aplicada é um fator essencial para a absorção foliar, uma vez que a absorção irá ocorrer apenas quando o composto utilizado estiver dissolvido em uma fase líquida na superfície da planta, a qual irá se difundir posteriormente para os órgãos da planta.

3.1.3. Massa molar

O tamanho da molécula na solução nutritiva irá afetar a velocidade de penetração do fertilizante foliar, como consequência do mecanismo de absorção cuticular. Foi sugerido que água e os solutos atravessam a cutícula via poros aquosos (Schönherr, 2006) ou em um contínuo aquoso (Beyer et al., 2005) e poucos estudos estimaram os raios desses poros por meios indiretos. Os raios dos poros aquosos cuticulares foram estimados entre 0,3 e 0,5 nm em folhas e de 0,7 a 1,2 nm em frutos de várias espécies (Beyer et al., 2005; Luque et al., 1995; Popp et al., 2005; Schönherr, 2006). No entanto, raio de poros maiores, entre 2 e 2,4 nm foram determinados para cutículas de folhas de cafeeiro e de álamo por Eichert e Goldbach (2008). Vários experimentos com diferentes solutos e membranas cuticulares mostraram que o processo de permeabilidade cuticular é seletivo em tamanho, sendo que compostos de alta massa molar (maior tamanho) são discriminados em relação a moléculas de baixo peso molecular (Schreiber; Schönherr, 2009).

Recentes evidências (Eichert; Goldbach, 2008) sugerem que a absorção foliar seja menos seletiva ao tamanho do que seria previsível pela rota de penetração cuticular, o que indicaria a existência de uma via estomática (Capítulo 2). No entanto, o processo de absorção pelos estômatos também é seletivo, uma vez que partículas com diâmetro de 1 µm não entram pelo poro estomático, enquanto partículas de 43 nm de diâmetro penetram nos estômatos (Eichert; Goldbach, 2008).

3.1.4. Carga elétrica

Sais são eletrólitos e se dissociam em íons livres quando dissolvidos em água, produzindo uma solução final eletricamente neutra. Ânions e cátions presentes na solução aquosa estão hidratados ou solvatados em diferentes graus, dependendo das suas características físico-químicas. O mesmo se aplica aos nutrientes fornecidos como quelatos ou complexos, uma vez que, com poucas exceções, a maior parte desses compostos não é neutra e, por conseguinte, estarão ionizados quando dissolvidos em água. Por exemplo, muitos dos quelatos de Fe disponíveis no mercado estão carregados negativamente (Fernandez; Ebert, 2005). Em pH superior a 3, as cutículas das plantas estão carregadas negativamente (Schönherr e Huber, 1977) e as paredes celulares têm cargas correspondentes a de ácidos fracos dissociados (Grignon; Sentenac, 1991). Consequentemente, espécies descarregadas e ânions podem penetrar na folha e se translocar no apoplasto⁸ mais facilmente do que complexos ou cátions carregados positivamente.

⁸ Espaço extracelular não vivo que rodeia as células vivas, ou seja, o simplasto.

No entanto, quando se aplicam sais, quelatos ou complexos, estes dois últimos formados ao se misturar sais de metais com ligantes, acompanhados dos seus próprios íons acompanhantes, os ânions e cátions presentes na solução podem penetrar nas folhas. A natureza dos cátions e ânions na solução foliar aplicada terá significância fisiológica e deve ser considerada ao se projetar uma formulação foliar.

3.1.5. pH da solução

Como as cutículas de plantas são polieletrólitos, sua capacidade de troca iônica será alterada em função das flutuações do pH (Chamel; Vitton, 1996). Demonstrou-se que as cutículas têm ponto isoelétrico em torno de pH 3 e quando o pH da solução for maior que este valor, a cutícula se torna carregada negativamente. Então, os grupos carboxílicos cuticulares prontamente se ligam a cátions positivamente carregados (Schönherr; Bukovac, 1972; Schönherr; Huber, 1977).

Embora seja evidente que o pH da solução pulverizada altere a penetração, não existe consistência na resposta da planta e parece que o pH da solução, isoladamente, não permite prever o grau de penetração, a qual seria influenciada de forma mais significativa pelo tipo de nutriente aplicado e pela espécie de planta. A maior parte dos trabalhos científicos sobre adubação foliar normalmente não faz qualquer referência ao pH da solução de nutrientes aplicada às folhas, o que é um descuido particularmente crítico no caso de elementos minerais instáveis, como o Fe. Cook e Boynton (1952) observaram maior absorção de ureia por folhas de macieira na faixa de pH de 5,4 a 6,6. Além disso, os valores mais elevados de absorção de ureia por folhas de citros foram registrados quando o pH da solução pulverizada foi mantido entre 5,5 e 6,0 (El-Otmani et al., 2000). Fernandez et al. (2006) e Fernandez e Ebert (2005), trabalhando com compostos de Fe, observaram que valores de pH em torno de 5 eram ideais para a absorção foliar de soluções contendo Fe. Blanpied (1979) mostrou que a absorção máxima de Ca por folhas de macieira ocorreu quando o pH da solução esteve entre 3,3 e 5,2. No entanto, Lidster et al. (1977) relataram as maiores taxas de absorção de Ca por frutas de cerejeira doce (*Prunus avium* L.) quando aplicou solução de CaCl_2 a pH 7. Reed e Tukey (1978) observaram máxima absorção de P por folhas de crisântemo quando o pH da solução esteve entre 3 e 6 para fosfato de sódio e entre 7 e 10 para fosfato de potássio.

Frequentemente, sais dissolvidos em água pura alteram o pH da formulação foliar e algumas delas podem atingir valores extremos de pH e, portanto, afetar o processo de absorção pelas folhas. Por exemplo, a maior parte dos sais de Fe (III) é muito ácida, enquanto CaCl_2 a 1% ou K_2SO_4 a 8% têm valores de pH acima de 9.

3.1.6. Ponto de deliquescência

Os processos de hidratação e dissolução de sais são determinados pelo ponto de deliquescência (PD), propriedade física associada a um composto, a uma dada temperatura (Schönherr, 2001). Sais deliquescentes são substâncias higroscópicas (isto é, capazes de absorver água do ambiente circundante) que se dissolvem ao ser atingido um limite crítico de umidade. O ponto de deliquescência é definido como o valor da umidade relativa no qual o sal se torna um soluto. Desse modo, quanto menor o

ponto de deliquescência de um sal, mais rapidamente ele se dissolverá sob exposição à umidade relativa do ambiente (Fernandez; Eichert, 2009) e quando esta for maior que o ponto de deliquescência do composto aplicado, ele se dissolverá e estará disponível para ser absorvido pela folha. O efeito da umidade relativa na dissolução ou cristalização de sais foi avaliado em estudos com membranas cuticulares e folhas intactas e poderia ser melhor explorado seguindo as práticas experimentais utilizadas em pesquisas com aerossóis (Fernandez; Eicher, 2009). Da mesma forma, os efeitos fisiológicos associados à deposição de partículas higroscópicas de aerossóis nas superfícies de plantas não foram totalmente esclarecidos, mas considera-se que tais partículas podem tanto atuar como dessecantes da folha como promover aumento das taxas de absorção (Burkhardt, 2010).

3.2. Ambiente

Os fatores ambientais, tais como temperatura e umidade relativa, têm papel importante no desempenho da adubação foliar e a absorção das soluções aplicadas. O ambiente também pode alterar a eficácia da adubação foliar ao influenciar a biologia da planta, processo que será discutido no Capítulo 4.

Os fatores ambientais mais relevantes que afetam o desempenho das soluções aplicadas às folhas serão descritos, considerando que, em condições de campo, a interação contínua entre esses fatores resultará em diferentes respostas e efeitos fisiológicos e físico-químicos. O efeito do ambiente nos fenômenos relacionados à absorção foliar será discutido mais detalhadamente quando os fatores biológicos que afetam a eficácia da adubação foliar forem descritos no Capítulo 4. Aqui, serão considerados dois fatores ambientais que mais diretamente afetam o desempenho das aplicações de nutrientes foliares: a temperatura e umidade relativa.

A umidade relativa é um dos principais fatores que influenciam a absorção foliar de nutrientes, pois afeta a permeabilidade da superfície da planta e as respostas físico-químicas aos compostos aplicados. Sob umidade relativa elevada, a permeabilidade pode ser aumentada devido à hidratação cuticular e à diminuição da secagem dos sais depositados sobre a superfície da planta após a aplicação foliar. Sais com pontos de deliquescência acima da umidade relativa do ar predominante na fitosfera⁹ teoricamente permanecerão solúveis e a penetração na folha será prolongada.

A temperatura afeta vários parâmetros físico-químicos da formulação foliar, como tensão superficial, solubilidade, viscosidade e ponto de deliquescência. Em geral, o aumento da temperatura (por exemplo, de 0 °C a 40 °C), sob quaisquer condições de campo, aumenta a solubilidade dos ingredientes ativos e adjuvantes, mas diminui a viscosidade, tensão superficial e ponto de deliquescência. Além disso, temperaturas elevadas aceleraram a velocidade de evaporação das soluções depositadas sobre a folha, reduzindo o tempo para secagem da solução, quando a penetração na folha já não poderá ocorrer.

⁹ Fitosfera é a parte aérea das plantas que pode servir de habitat para microrganismos. Em outras palavras, fitosfera nada mais é do que a superfície foliar das plantas (N. do T.).

Outros fatores ambientais, tais como intensidade da luz ou chuva, também poderão afetar o desempenho dos nutrientes foliares. Por exemplo, sabe-se que vários quelatos de Fe(III) são degradados por exposição à luz solar. Por outro lado, a chuva que cai logo após a aplicação foliar pode lavar rapidamente a solução aplicada. Como consequência, as previsões meteorológicas devem ser levadas em consideração antes da aplicação para evitar condições que reduzam a umidade ou aumentem a velocidade de secagem, como ventos fortes, chuva pesada ou valores extremos de temperatura no momento da aplicação foliar.

3.3. Formulações e adjuvantes

Formulações foliares comerciais são geralmente compostas por, pelo menos, dois componentes principais: ingrediente ativo e material inerte ou adjuvante.

Os adjuvantes ajudam a melhorar o espalhamento (molhamento) e a persistência (aderência) do ingrediente ativo ou nutriente mineral sobre a superfície da folha, assim como favorecem a velocidade de absorção e a bioatividade do nutriente mineral aplicado. As limitações à absorção foliar de nutrientes minerais aplicados levaram ao uso generalizado e à busca contínua de adjuvantes que melhorem o desempenho da adubação foliar. Nos parágrafos seguintes serão fornecidas informações sobre ingredientes ativos e adjuvantes.

3.3.1. Compostos minerais aplicados em pulverizações foliares

Deve-se fazer uma distinção preliminar com relação à aplicação de macro e micronutrientes, este último fornecido em doses e concentrações mais baixas e muitas vezes instáveis, quando aplicados na forma de sais inorgânicos. Uma relação das fontes mais comuns de nutrientes minerais, de acordo com os artigos científicos, é mostrada na Tabela 3.1 e na Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Fontes de macronutrientes normalmente utilizados em formulações foliares.

| Macronutriente | Fontes comuns de nutrientes | Referências |
|----------------|---|--|
| N | Ureia, sulfato de amônio, nitrato de amônio | Zhang et al. (2009), Fageria et al. (2009) |
| P | H_3PO_4 , KH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, fosfitos | Noack et al. (2011), Schreiner (2010), Hossain and Ryu (2009) |
| K | K_2SO_4 , KCl, KNO_3 , K_2CO_3 , KH_2PO_4 | Lester et al. (2010), Restrepo-Díaz et al. (2008) |
| Mg | $MgSO_4$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ | Dordas (2009a), Allen (1960) |
| S | $MgSO_4$ | Orlovius (2001), Borowski e Michalek (2010) |
| Ca | $CaCl_2$, propionato de Ca, acetato de Ca | Val e Fernández (2011), Wojcik et al. (2010), Kraemer et al. (2009a,b) |

Tabela 3.2. Fontes de micronutrientes normalmente usados em formulações foliares.

| Micronutriente | Fontes de nutrientes | Referências |
|----------------|--|--|
| B | Ácido bórico (B(OH) ₃), Bórax (Na ₂ B ₄ O ₇), Na-octoborato (Na ₂ B ₈ O ₁₃), B-polióis | Will et al. (2011), Sarkar et al. (2007), Nyomora et al. (1999) |
| Fe | FeSO ₄ , quelatos de Fe(III), complexos de Fe (lignosulfonatos, glucoheptonatos, etc.) | Rodríguez-Lucena et al. (2010a, 2000b), Fernández et al. (2008b), Fernández e Ebert (2005), Moran (2004) |
| Mn | MnSO ₄ , quelatos de Mn(II) | Moosavi e Ronaghi (2010), Dordas (2009a), Papadakis et al. (2007), Moran (2004) |
| Zn | ZnSO ₄ , quelatos de Zn(II), ZnO, complexos orgânicos de Zn | Amiri et al. (2008), Haslett et al. (2001), Moran (2004), Zhang e Brown (1999). |

A indústria de fertilizantes foliares é caracterizada por possuir grande número de produtos patenteados, frequentemente derivados de sais comuns, que podem ser eventualmente misturados em proporções diversas e/ou adicionados a compostos que servem para complexar, quelatar ou ligar, e/ou a adjuvantes que podem “melhorar” a eficiência da absorção.

Até 1970, o mercado de fertilizantes foliares contendo micronutrientes foi dominado por produtos à base de compostos inorgânicos, em especial sulfatos (Moran, 2004). Durante os anos 1980, uma ampla variedade de quelatos e complexos de micronutrientes (quelatos sintéticos de EDTA, glucoheptonatos, polióis¹⁰, aminoácidos, lignosulfonatos, entre outros) foi proposta como alternativa à aplicação de compostos inorgânicos.

As doses de fertilizantes foliares recomendadas são altamente variáveis e geralmente baseadas na espécie de planta considerada. Conforme descrito anteriormente, as propriedades físico-químicas dos princípios ativos como, por exemplo, massa molar, solubilidade e ponto de deliquescência, influenciarão a velocidade de absorção pelas folhas. Em geral, quelatos sintéticos são de maior tamanho e têm pontos de deliquescência mais elevados do que sais inorgânicos utilizados como fontes de ingredientes ativos. Enquanto alguns materiais são recomendados com base em ensaios conduzidos em ambientes rigorosamente controlados e em extensivos ensaios de campo, para muitos outros as doses são frequentemente estipuladas apenas para garantir segurança e satisfazer restrições de custo. Atualmente, não são encontradas doses ótimas para muitos dos variados fertilizantes foliares disponíveis para diferentes culturas, e futuros esforços na pesquisa devem se concentrar em estudos para estabelecer níveis críticos definidos de concentração para soluções foliares.

Soluções de nutrientes para aplicação foliar podem ser fitotóxicas devido ao elevado potencial osmótico e pH, por afetar processos fisiológicos importantes, tais como fotossíntese e/ou abertura estomática (Bai et al., 2008; Elattal et al., 1984; Fageria et al., 2009; Kluge, 1990; Swietlik et al., 1984; Weinbaum, 1988). Estes efeitos podem ser fatores críticos a serem considerados na aplicação de fertilizantes contendo macro e micronutrientes.

¹⁰ Poliols é um álcool contendo múltiplos grupos hidroxila (N. do T.).

3.3.2. Aditivos de formulação: adjuvantes

Informações gerais

Conforme descrito no Capítulo 2, a topografia da superfície da planta pode variar entre as espécies e variedades vegetais, órgãos e condições de crescimento. A presença, natureza química e topografia das ceras epicuticulares e estruturas epidérmicas, como os tricomas, podem dificultar o molhamento da superfície. Sob tais circunstâncias, o umedecimento e espalhamento adequados podem exigir a adição de co-formulantes, tais como agentes tensoativos (adjuvantes), que modificam as propriedades da solução pulverizada.

Numerosos estudos de absorção foliar e cuticular demonstraram a maior eficácia das formulações contendo adjuvantes, que aumentam o molhamento, espalhamento, retenção, penetração e propriedades umectantes de formulações foliares, em comparação com soluções de elemento mineral puro aplicadas isoladamente. Portanto, formulações de elementos minerais com adjuvantes podem ter efeito significativo na absorção e na bioatividade dos nutrientes fornecidos às folhas, embora o adjuvante também possa aumentar ou diminuir o risco da fitotoxicidade associada aos ingredientes ativos aplicados. Isso implica em um ajuste fino de nutrientes e adjuvantes e suas concentrações relativas, o qual é necessário para desenvolver uma formulação foliar que forneça respostas reprodutíveis de absorção dos nutrientes pelas plantas, sem danos a elas.

Adjuvante pode ser definido como qualquer substância incluída em uma formulação, ou adicionada ao tanque de pulverização, que modifique a atividade dos nutrientes ou as características da solução de pulverização (Hazen, 2000). Em geral, são classificados como: (i) adjuvantes de ativação (por exemplo, agentes tensoativos), que aumentam a atividade, penetração, espalhamento e retenção dos ingredientes ativos, ou (ii) adjuvantes utilitários (por exemplo, acidificantes), que modificam as propriedades da solução sem afetar diretamente a eficácia da formulação (Penner, 2000).

Embora existam muitos adjuvantes comerciais no mercado (Tabela 3.3), há considerável confusão em relação à classificação de tais compostos e ao modo de atuação esperado (Green; Foy, 2000).

Os nomes dos adjuvantes estão relacionados normalmente às principais propriedades que eles conferem às formulações às quais são adicionados. No entanto, a classificação e distinção entre adjuvantes ativadores e adjuvantes utilitários é bastante subjetiva e atualmente ainda carece de padronização. Por exemplo, adjuvantes descritos como “penetradores”, “sinérgicos” ou “ativadores” podem aumentar a velocidade de absorção foliar através de diferentes mecanismos químicos ou físicos, embora o princípio de melhoria na absorção da formulação foliar seja o mesmo.

Os adjuvantes descritos como “agentes tamponantes” ou “neutralizantes” são geralmente sistemas químicos que ajustam e estabilizam o pH da solução de pulverização, enquanto outros agentes surfactantes podem ser denominados de “detergentes”, “agentes de molhamento” ou “espalhantes”, mas, de novo, para ambos os tipos, os princípios gerais são os mesmos. Existem vários tipos de adjuvantes, normalmente classificados como adesivos, que aumentam a retenção da solução e a resistência à chuva, e alguns destes podem também retardar o processo de secagem da solução, quando incluídos nas pulverizações foliares.

Tabela 3.3. Exemplos de adjuvantes disponíveis no mercado classificados de acordo com seu suposto modo de ação.

| Nome do adjuvante no rótulo | Modo de ação proposto |
|----------------------------------|--|
| <i>Surfactante</i> | Abaixar a tensão superficial |
| <i>Agente molhante</i> | Abaixar a tensão superficial |
| <i>Detergente</i> | Abaixar a tensão superficial |
| <i>Espalhante</i> | Abaixar a tensão superficial |
| <i>Adesivo</i> | Aumentar a retenção da solução; resistência à chuva |
| <i>Auxiliar de retenção</i> | Aumentar a retenção da solução; resistência à chuva |
| <i>Agente tamponante</i> | Tamponador de pH |
| <i>Neutralizante</i> | Tamponador de pH |
| <i>Acidificante</i> | Abaixar o pH |
| <i>Penetrante</i> | Aumentar a taxa de penetração foliar, 'solubilizando' componentes cuticulares |
| <i>Sinergista</i> | Aumentar a taxa de penetração foliar |
| <i>Ativador</i> | Aumentar a taxa de penetração foliar |
| <i>Agente de compatibilidade</i> | Aumentar a compatibilidade da formulação |
| <i>Umectante</i> | Retardar a secagem da solução pelo abaixamento do ponto de deliquescência da formulação na folha |
| <i>Retardante de deriva</i> | Melhorar o direcionamento do pulverizado e a deposição no dossel |
| <i>Minimizador de respingo</i> | Melhorar o direcionamento do pulverizado e a deposição no dossel |

Os umectantes são compostos com propriedades hidrofílicas, os quais podem ser orgânicos, por exemplo, carboximetilcelulose (Val e Fernandez, 2011), ou inorgânicos, como CaCl_2 . Sua presença na formulação reduz o ponto de deliquescência (PD) e retarda o processo de secagem da solução, o que é especialmente importante para aumentar a eficácia da aplicação foliar em culturas cultivadas em regiões áridas e semi-áridas. Alguns tipos de agentes tensoativos ou adjuvantes utilitários, tais como os adesivos ou umectantes, podem também aumentar a velocidade de retenção e a resistência à chuva das formulações foliares aplicadas (Blanco et al., 2010; Kramer et al., 2009b; Schmitz-Eiberger et al., 2002), o que pode ser particularmente importante em regiões de alta pluviosidade ou onde a irrigação por aspersão é frequentemente empregada. Exemplos típicos de adesivos e umectantes são o látex e a lecitina de soja, os quais podem melhorar significativamente a retenção das pulverizações foliares e são frequentemente incluídos em formulações comerciais de muitos produtos de proteção às plantas, embora haja uma aparente falta de informação básica sobre a eficácia de tais adjuvantes quando usados com fertilizantes foliares. Isso ocorre porque consideráveis esforços de pesquisas foram feitos nas últimas décadas para desenvolver adjuvantes que melhorassem o desempenho de defensivos, enquanto foi dada pouca atenção ao desenvolvimento de produtos específicos para nutrientes foliares.

Normalmente, os adjuvantes são comercializados separadamente, e podem conter compostos isolados (por exemplo, apenas agentes tensoativos), ou como misturas de agentes surfactantes, como lecitinas, látex sintético, óleos vegetais, aminas derivadas de sebo ou ésteres de ácidos graxos, que conferem um espectro das propriedades esperadas, descritas anteriormente, quando incluídos em um fertilizante foliar.

Como consequência, uma vez que a maior parte dos adjuvantes comerciais foi desenvolvida para aplicação combinada com outros defensivos, visando facilitar seu desempenho quando aplicados às folhas, a compatibilidade com fertilizantes foliares, que são normalmente solutos hidrofílicos, não pode ser assumida *a priori* e, portanto, sempre deve ser testada empiricamente.

É fundamental que as formulações foliares não sejam tóxicas à plantas, uma vez que seu valor e comercialização podem ser comprometidos por danos causados por tais tratamentos às culturas. Infelizmente, ainda não é possível prever teoricamente o desempenho de qualquer ingrediente ativo, seja um defensivo, seja um nutriente mineral, ao ser combinado com um adjuvante em particular (Fernandez et al., 2008a; Liu, 2004).

Surfactantes¹¹

Agentes tensoativos, ou surfactantes, são os adjuvantes mais utilizados em formulações foliares. Um dos primeiros compostos empregados na primeira metade do século 20 foi o surfactante iônico Vatsol em combinação com compostos de Fe (Guest; Chapman, 1949).

Um método para avaliar o efeito de um agente tensoativo é medir o ângulo de contato da gota em uma lâmina de microscópio parafinada e a forma da gota, pelo método de gota pendente, comparando as tensões superficiais da água pura (A e B) com uma solução a 0,1% de surfactante organossiliconado (C e D), como mostrado na Figura 3.1.

Estas medições foram conduzidas a 25 °C e os ângulos de contato (Figura 3.1, A e C) para água e solução a 0,1% de surfactante organossiliconado foram cerca de 95° e 45°, respectivamente, fornecendo tensões superficiais calculadas de 72 mN e 22 mN, respectivamente. Este sistema experimental demonstra como a adição de um surfactante à solução onde o solvente é a água pura reduz sua tensão e aumenta drasticamente a superfície da área de contato entre o líquido e o sólido (neste caso, uma superfície parafinada), diminuindo o ângulo de contato.

Surfactantes são moléculas grandes que contém uma porção não polar hidrofóbica ligada a um grupo hidrofílico polar (Cruz, 1998; Tadros, 1995). É importante que as extremidades das partes hidrofóbica e hidrofílica da molécula surfactante estejam distantes uma da outra, de modo que possam reagir de forma independente com as superfícies e moléculas do solvente (Cross, 1998). A parte hidrofóbica do surfactante interage fracamente com as moléculas de água, enquanto o grupo cabeça polar ou iônico interage fortemente com elas, tornando a molécula de surfactante solúvel em água.

¹¹ Surfactante, do inglês *surface active agent*, significa, literalmente, agente de atividade superficial, também denominado de agente tensoativo (N. do T.).

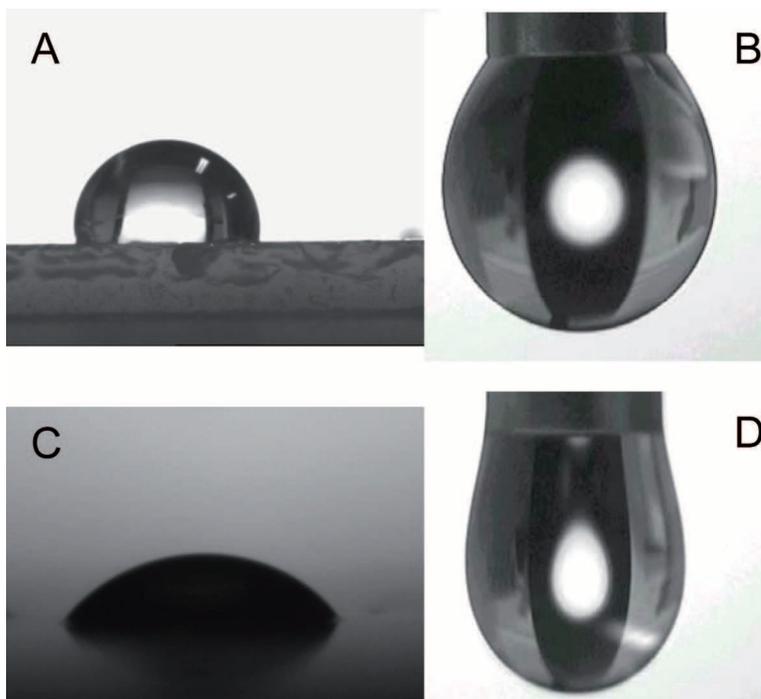


Figura 3.1. Ângulos de contato (A e C) e gotas pendentes (B e D) utilizados para calcular a tensão superficial da água destilada (A e B) e da solução 0,1% de surfactante organossiliconado em água destilada (C e D) (V. Fernández, 2011).

Os surfactantes são caracterizados pela mudança abrupta nas suas propriedades físicas ao atingir determinada concentração. Estas alterações na solubilidade, tensão superficial, condutividade equivalente ou pressão osmótica são devidas à associação entre íons ou moléculas de surfactante em solução para formar unidades maiores. Estas unidades associadas são chamadas micelas e a concentração em que esta associação ocorre é conhecida como concentração crítica de micela. Cada molécula de surfactante em particular tem um valor característico de concentração crítica de micela a uma determinada temperatura e concentração.

Os mecanismos de ação dos surfactantes, quando aplicados às folhas, são muito complexos e apenas parcialmente entendidos (Wang; Liu, 2007), apesar dos possíveis modos de ação surfactante sugeridos por Stock e Holloway (1993), os quais incluem: aumento da área de contato efetivo do material aplicado; dissolução ou ruptura de ceras epicuticulares; solubilização de agroquímicos depositados; prevenção ou retardamento da formação de cristais em deposições; retenção de umidade em deposições, bem como promoção da infiltração nos estômatos. No entanto, sabe-se agora que os surfactantes podem também alterar a difusão de substâncias pela solubilização ou hidratação da

cutícula e que também podem afetar a permeabilidade da membrana plasmática. Portanto, a composição e a concentração dos surfactantes são fatores-chave que influenciam o desempenho da aplicação foliar (Stock; Holloway, 1993).

A porção hidrofílica de um surfactante pode ser não-iônica, iônica ou zwitteriônica, acompanhada de contra-íons, nos últimos dois casos. Quando presente em uma formulação de pulverização foliar, a polaridade da parte hidrofílica de um surfactante pode determinar a interação entre ele e os ingredientes ativos ou as propriedades de contacto entre a solução pulverizada e a superfície de cada planta em particular.

Surfactantes não-iônicos

Os agentes tensoativos não-iônicos são amplamente utilizados em formulações foliares e são teoricamente menos propensos a interações com outros componentes polares presentes. O grupo polar hidrofílico mais comum em tensoativos não-iônicos é aquele baseado no óxido de etileno (Tadros, 1995). Pertencem a esse grupo: tensoativos organossiliconados, etoxilatos de alquilo, alquil-poliglucósdeos, etoxilatos de alcoóis graxos, ácidos graxos polietoxilados, aminas graxas etoxiladas, alcanolamidas ou ésteres de sorbitana. Um exemplo de molécula de surfactante não-iônico é mostrado na Figura 3.2.

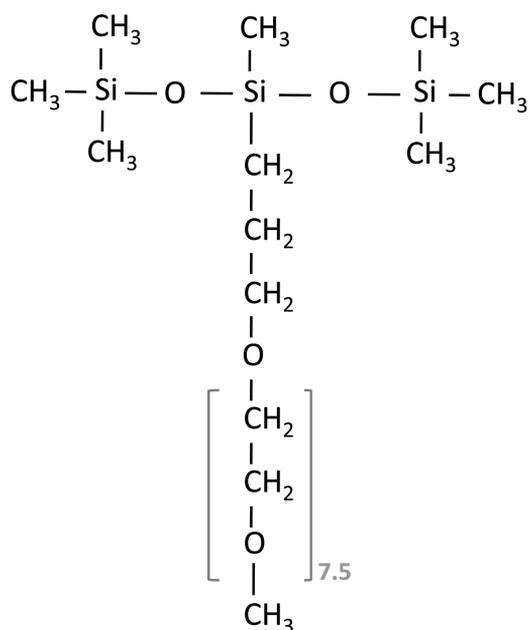


Figura 3.2. Estrutura molecular do surfactante não-iônico Silwet® L-77.

De acordo com Stock e Holloway (1993), a adição de surfactantes não-iônicos com baixo teor de óxido de etileno, que são bons espalhantes devido às suas baixas tensões superficiais, favorecerá a absorção de defensivos lipofílicos, enquanto, inversamente,

a absorção de defensivos hidrofílicos é melhorada com surfactantes contendo maiores unidades de óxido de etileno e, por conseguinte, com menor capacidade de espalhamento. No entanto, evidências conflitantes sobre o efeito de surfactantes contendo alto e baixo teor de óxido de etileno sugerem que surfactantes etoxilados podem aumentar a absorção tanto de compostos hidrofílicos como de lipofílicos por diferentes mecanismos ainda não totalmente esclarecidos (Haefs et al., 2002; Kirkwood, 1993; Ramsey, 2005). Por exemplo, observou-se que surfactantes com baixo conteúdo de óxido de etileno, que melhoram a absorção de compostos lipofílicos, também alteram as propriedades físicas das cutículas e são mais fitotóxicos. Em contraste, surfactantes com teores mais elevados de óxido de etileno parecem aumentar a hidratação da cutícula e ser menos fitotóxicos (Coret; Chamel, 1993; Ramsey, 2005; Uhlig; Wissemeier, 2000).

Surfactantes que apresentam grandes grupos hidrofóbicos ou longas cadeias hidrófilas, ou ambos, foram classificados como menos fitotóxicos por causa da sua baixa solubilidade em água e, portanto, menor velocidade de absorção foliar (Parr, 1982). Estudos realizados com compostos contendo Ca (CaCl_2 e acetato de Ca) em combinação com surfactantes etoxilados de óleo de colza, com diferentes teores de óxido de etileno (Kraemer et al., 2009a; Kraemer et al., 2009b; Schmitz-Eiberger et al., 2002), afetaram a taxa de permeabilidade da cutícula a cálcio, através da distribuição do ingrediente ativo na gotícula, e resistência à chuva das formulações. Surfactantes organossiliconados não-iônicos, também conhecidos como super-espalhantes, são um grupo de compostos contendo grupos alquil-siloxano como porção hidrofóbica (Knoche, 1994). Devido à sua baixa tensão superficial (bem abaixo de 30 mN m^{-1} e geralmente entre 20 e 25 mN m^{-1}) tais surfactantes são conhecidos por promover infiltração estomática (Knoche, 1994; Schönherr et al., 2005; Stevens, 1993) e aumentar o molhamento e espalhamento na folha, o que reduz a retenção de solução pelo dossel através da formação de uma película líquida muito fina, aumentando o escoamento da solução pulverizada. O efeito da aplicação foliar de nutrientes contendo surfactantes organossiliconados foi avaliado em vários estudos de absorção foliar (Fernandez et al., 2008a {Hores, 1981#1568}; Horesa; Levy, 1981; Neumann; Prinz, 1975; Neumann; Prinz, 1974) e muitas vezes observou-se um elevado risco de fitotoxicidade devido ao aumento das velocidades de penetração, sugerindo que estes compostos devam ser utilizados com precaução (isto é, em concentrações baixas e/ou redução da dose de ingrediente ativo) para evitar a queima das folhas e potencial desfolhamento.

Apesar de ser não-iônico, várias pesquisas demonstraram que este tipo de surfactante (por exemplo, contendo compostos organossiliconados, etoxilatos de alcoóis ou triglicérides etoxilados) pode interagir com íons de elementos minerais presentes em soluções foliares e alterar seu desempenho por *salting-in* ou *salting-out*¹² das moléculas de surfactante ou por formação de polímeros (Fernandez; Eichert, 2009; Knoche, 1994; Uhlig; Wissemeier, 2000). A interação de compostos de nutrientes minerais com surfactantes pode levar à perda de tensão superficial, como observado para o surfactante organossiliconado Silwet® L-77, na presença de citrato férrico (Knoche et al., 1991;

¹² *Salting-out* é o processo pelo qual substâncias solúveis em água são excluídas da fase aquosa pela adição de sais. *Salting-in* é feito do aumento da solubilidade de alguns solutos pelo aumento da força iônica da solução (N. do T.).

Neumann; Prinz, 1975). Por outro lado, a interação entre os cátions bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} (fornecidos como CaCl_2 e MgSO_4 , respectivamente) e as moléculas de surfactante reduziu a fitotoxicidade de Triton® X-100 0,1% e de Genapol® C-80, quando aplicados a folhas e brácteas de *Euphorbia pulcherrima* (Uhlig; Wissemeier, 2000).

Surfactantes iônicos

Agentes tensoativos iônicos são amplamente utilizados em produtos de limpeza, como detergentes, xampus ou detergentes em pó, mas eles são de pouca relevância na agricultura, pois muitos dos nutrientes são fornecidos como compostos ionizados (por exemplo, sais contendo nutrientes) que podem interagir e se ligar às moléculas de surfactantes iônicos e, assim, alterar o seu desempenho como ingrediente ativo de superfície.

A porção hidrofílica de um surfactante iônico pode ser aniônica ou catiônica. Os agentes aniônicos podem conter um ou mais grupos funcionais, que se tornam ionizados em solução e geram íons orgânicos carregados negativamente, responsáveis pela redução da tensão superficial. Este grupo de agentes tensoativos é provavelmente o mais utilizado e inclui vários grupos de compostos químicos, como alquil-sulfatos, alquil-fosfatos e sulfatos de alquil-poliéter, e também ésteres de sulfato de olefina e alquilbenzeno e sulfonatos de parafina. Os grupos éster de sulfato (C-O-S) que fixam a cabeça hidrofílica ao surfactante podem ser facilmente hidrolisados por ácidos diluídos ao álcool correspondente e aos íons sulfato, enquanto a ligação C-S mais forte dos grupos sulfonato é muito mais estável e vai ser quebrada somente sob condições químicas extremas (Cruz, 1998).

Surfactantes catiônicos têm um ou mais grupos funcionais que se tornam ionizados em solução para gerar íons orgânicos carregados positivamente e, portanto, são incompatíveis com tensoativos aniônicos. Os surfactantes catiônicos mais representativos são baseados em amônio quaternário, alquil-etoxilados de amônio ou compostos de piridínio alquilo, os quais mostraram propriedades antimicrobianas (Badawi et al., 2007).

Surfactantes zwitteriônicos ou anfotéricos

Estes tipos de agentes tensoativos contêm grupos cabeça tanto aniônicos como catiônicos e podem ser aniônicos, catiônicos ou não-iônicos, dependendo do pH da solução. Estes agentes são mais suaves quando comparados a outros surfactantes e são muitas vezes utilizados em cosméticos e produtos químicos domésticos “suaves” em combinação com outros aditivos. Exemplos de surfactantes zwitteriônicos geralmente utilizados são alquil-betaínas e lecitina e existe uma série de misturas de adjuvantes disponíveis comercialmente que utilizam lecitina de soja como ingrediente principal.

- Fontes de nutrientes minerais podem ser aplicadas isoladamente ou em combinação com uma variedade de adjuvantes que podem melhorar as propriedades de contato, velocidade de absorção e distribuição superficial do(s) ingrediente(s) ativo(s), quando aplicados às folhas.
- Os surfactantes constituem um grupo importante e amplamente utilizado de adjuvantes que reduzem a tensão superficial das soluções de nutrientes, bem como melhoram o umedecimento e espalhamento sobre a superfície da planta.
- Alguns adjuvantes, como surfactantes, sinergistas, agentes de penetração, adesivos e umectantes, podem aumentar a velocidade de absorção, retenção e retardar a velocidade de secagem de pulverizações foliares.

3.4. Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o estado atual do conhecimento sobre as propriedades físico-químicas das formulações foliares e dos fatores que podem afetá-las. Como as superfícies das plantas são em menor ou maior grau hidrofóbicas, dependendo das condições de crescimento, espécie e órgão, as soluções em água pura (não formulados) apresentam limitada absorção pelas folhas. Por isso, é importante formular fertilizantes foliares com fontes mais adequadas de nutrientes e adjuvantes, levando-se em conta essas propriedades físico-químicas e limitações, de modo a aperfeiçoar a eficácia global dos mesmos.

Com base no conhecimento atual, as seguintes certezas, incertezas e oportunidades para a aplicação de fertilizantes foliares podem ser relacionadas.

Certezas

- Existem muitas evidências empíricas e científicas demonstrando que a água pura e as soluções de nutrientes formulados podem ser absorvidas em diferentes graus pelas folhas das plantas.
- O caráter hidrofóbico da superfície das plantas prejudica a velocidade de absorção de soluções de nutrientes em água pura, em comparação com formulações que contêm aditivos que reduzem a tensão superficial e aumentam a retenção e a umectância.
- Embora as soluções com concentrações mais elevadas de nutrientes possam ser aplicadas sem adjuvantes, a eficácia será menor se comparadas às formulações contendo adjuvantes e, além disso, também podem ser mais fitotóxicas.
- Fatores ambientais, como umidade relativa do ar e/ou temperatura ambiente, afetam as propriedades físicas e o desempenho das formulações dos fertilizantes foliares e devem ser levados em consideração antes de aplicá-las sob condições de campo.

Incertezas

- Os parâmetros físico-químicos que regulam a absorção foliar são mal compreendidos.
- Ocorrem interações entre nutrientes e adjuvantes e estas não são totalmente compreendidas.
- Embora o desempenho de uma fonte de nutriente em particular possa ser melhorado pela adição de tensoativos e/ou outros aditivos, ainda não é possível determinar com precisão a eficácia do adjuvante ou aditivo e nem determinar as doses ótimas sem efetuar testes empíricos.

Oportunidades

- A melhor compreensão dos mecanismos de penetração dos nutrientes nas folhas orientará o desenvolvimento de formulações de fertilizantes foliares com maior eficácia e segurança.
- A melhor compreensão das propriedades dos aditivos de formulação, suas interações com nutrientes e efeitos sobre a estrutura e características químicas da folha também ajudará a melhorar a eficácia e reprodutibilidade do desempenho da aplicação foliar.
- A adição de umectantes às formulações foliares retarda a secagem da solução aplicada, aumentando a eficácia das aplicações, especialmente em regiões áridas e semiáridas.

4. Fatores ambientais, fisiológicos e biológicos que afetam a resposta das plantas à adubação foliar

4.1. Introdução

A resposta da planta à aplicação foliar de nutrientes varia não só entre espécies e cultivares, mas também com o estágio fenológico¹³, estado fisiológico da planta e com o ambiente no qual ela se desenvolve. Entender essas respostas é a chave para melhorar a eficácia e a reprodutibilidade do desempenho dos fertilizantes foliares (Kannan, 2010; Marschner, 2012; Weinbaum, 1988).

As características físicas e fisiológicas da planta podem alterar a eficácia da adubação foliar de duas maneiras:

- Diferenças na área superficial do dossel e nas características da superfície da planta têm impacto na quantidade do nutriente aplicado que atravessa as barreiras superficiais;
- Diferenças nos processos fisiológicos (absorção, armazenamento e translocação) alteram a eficácia biológica do nutriente absorvido pela planta, tanto imediata como a longo prazo.

O ambiente também influencia a eficácia dos fertilizantes foliares por meio de efeitos diretos sobre as propriedades físico-químicas do pulverizado na superfície da folha (Capítulo 3) e por afetar os processos biológicos da planta, tanto a curto como a longo prazo. As condições imediatas de luz, temperatura e umidade no momento da aplicação foliar afetam o estado metabólico da planta e, portanto, podem influenciar diretamente os processos de absorção em toda a superfície da folha e dentro dos espaços internos. As condições ambientais, após a aplicação, podem determinar a persistência do pulverizado na superfície foliar e afetar a redistribuição dos nutrientes dentro da planta após a sua absorção. Durante um período de tempo mais longo, o ambiente no qual a planta se desenvolve pode alterar a eficácia dos fertilizantes foliares, pelo efeito sobre as características da superfície da folha, tamanho e composição do dossel, estado nutricional, morfologia e fisiologia da planta. Estas interações estão resumidas na Tabela 4.1.

A complexidade das possíveis interações entre o ambiente e a biologia da planta sobre a eficácia das aplicações foliares dificulta a condução e a interpretação das pesquisas

¹³ Estádios fenológicos são as fases de desenvolvimento da planta, quais sejam: germinação, emergência, crescimento e desenvolvimento vegetativo, florescimento, frutificação, formação das sementes e maturação (N. do T.).

Tabela 4.1. A estrutura física, a fisiologia da folha e o dossel interagem com o ambiente afetando a retenção, absorção e utilização de nutrientes aplicados via foliar.

| | | |
|---|--|--|
| Idade e superfície da folha, ontogênese ¹ , homogeneidade da folha e desenvolvimento do dossel | A estrutura física da folha afeta a retenção do pulverizado | Pelos, tricomas, arquitetura superficial Distribuição e densidade dos estômatos Presença de discontinuidades (lenticelas, rachaduras) |
| | A composição química da folha afeta a penetração, distribuição, absorção e disponibilidade dos nutrientes | Espessura e composição da cutícula Ligação a apoplasto e complexação |
| | O estado fisiológico das folhas no momento da pulverização afeta a assimilação e a mobilização de nutrientes | Expansão foliar e relação fonte-dreno Senescência foliar e remobilização |
| Arquitetura da planta e estado metabólico | A arquitetura do dossel e a fenologia têm efeito quantitativo sobre a retenção da pulverização e a penetração | Tamanho do dossel e distribuição etária das folhas Novo crescimento, presença de folhas ou botões florais, presença de estruturas reprodutivas |
| | A atividade metabólica das plantas e a fenologia das culturas afetam a absorção e a remobilização | O crescimento de brotação e raízes altera a relação fonte-dreno |
| | | O estado metabólico da planta afeta a disponibilidade de substrato e a energia para a absorção e assimilação |
| Interações ambientais de curto e longo prazo | Temperatura, luz, umidade | Efeitos imediatos sobre a energia e os metabólitos necessários para absorção, metabolismo e transporte de nutrientes Efeitos de longo prazo sobre as propriedades físicas e químicas da folha e da planta |
| | O estado nutricional de plantas altera a estrutura e a fisiologia da folha e pode alterar a assimilação dos nutrientes aplicados | |
| | Estresses bióticos e abióticos (pragas, temperatura, água) | |

¹ Ontogênese ou ontogenia é o estudo da origem e desenvolvimento de um organismo, desde o embrião até a sua forma plena, passando pelos diferentes estádios de desenvolvimento (N. do T.).

de campo e, portanto, da sua eficácia agrônômica. Historicamente, relativamente poucos estudos sobre aplicações foliares de nutrientes caracterizaram diretamente os determinantes ambientais da absorção, integrados à base fisiológica das respostas observadas nas plantas, e isso, conseqüentemente, limitou o desenvolvimento de diretrizes de base biológica amplamente aplicáveis para o uso de fertilizantes foliares em diversas culturas.

O objetivo deste capítulo é fazer uma revisão da literatura disponível sobre o papel do ambiente e da biologia na eficácia da adubação foliar e usar essas informações para identificar os princípios comuns e as lacunas de conhecimento.

4.2. Idade, superfície, ontogênese, homogeneidade da folha e desenvolvimento do dossel

Há evidências consideráveis, em estudos de campo e de laboratório, de que a idade da folha e da planta podem impactar significativamente a eficácia da adubação foliar. Estes efeitos podem refletir diferenças na ultraestrutura¹⁴, propriedades químicas e físicas e estado metabólico da folha, como descrito anteriormente, mas podem também ser consequência de diferenças no estado fisiológico da planta, que alteram a disponibilidade de energia e de substrato para a absorção e assimilação, bem como a velocidade na qual os nutrientes absorvidos são translocado para fora da folha (Weinbaum, 1988). Ao interpretar os estudos de campo que mostram o efeito da idade da folha sobre a eficácia da adubação foliar, é fundamental considerar os possíveis efeitos complicadores do ambiente (temperatura, luz, umidade) que geralmente variam concomitantemente com o desenvolvimento da planta e do dossel e, conseqüentemente, agem para reduzir a área de superfície disponível para a retenção de pulverizados.

Uma série de estudos mostrou que as taxas de absorção de produtos químicos pelas folhas diminuíram com a idade das mesmas, da iniciação à plena expansão (Sargent; Blackman, 1962; Zhang; Brown, 1999b). Isto também pode ser seguido por um período de aumento da permeabilidade, quando as folhas maduras iniciam a senescência. Por exemplo, a absorção por unidade de área foliar do nitrogênio proveniente da ureia e do KNO_3 marcados com ^{15}N em *Citrus paradisi* L., cultivar Redblush, foi de 1,6 a 6 vezes maior nas folhas com dois meses de idade em relação àquelas com seis meses. Estudos empregando cutículas isoladas de toronja Marsh (*Citrus paradisi* Macfad) evidenciaram diminuição no movimento transcuticular da ureia quando a idade da folha aumentou de três para sete semanas, mas a permeabilidade aumentou em cutículas de folhas com mais de nove semanas (Orbovic et al., 2001). Nesses estudos, a espessura da cutícula, a massa por área e o ângulo de contato das gotas da solução de ureia aumentaram com o envelhecimento das folhas.

Embora a maior parte dessas pesquisas se concentrasse no N, o efeito da idade da folha sobre a absorção foliar foi observado para outros elementos. Walker (1955) relatou maior absorção de P por folhas jovens de macieira e maior absorção de Zn por folhas

¹⁴ Ultraestrutura é a estrutura detalhada de uma célula, tecido ou órgão, que pode ser observada por microscopia eletrônica (N. do T.).

imaturas de pistache e noqueira, 55% e 25% respectivamente, em relação às folhas completamente desenvolvidas (Zhang; Brown, 1999b). Plantas de oliveira pulverizadas com três concentrações de KCl (0; 2% e 4%) mostraram resposta linear positiva no teor foliar de K, com maior absorção em folhas jovens do que em folhas maduras de oliveira e amexeira (Restrepo-Diaz et al., 2009; Southwick et al., 1996).

Muitos pesquisadores observaram, em diversas culturas e ambientes, que a quantidade e a composição da cutícula e das ceras epicuticulares variavam de acordo com o desenvolvimento das folhas e levantaram a hipótese de que estas alterações que ocorriam em função da idade influenciariam a absorção foliar (Hull et al., 1975; Leece, 1976; Rhee et al., 1998; Riederer; Friedmann, 2006; Swietlik; Fausto, 1984; Zhang; Brown, 1999b). Embora ocorram claras correlações entre absorção da solução e alterações nas cutículas, os mecanismos não estão suficientemente esclarecidos para que se estabeleça uma relação causa-efeito. A dificuldade em interpretar o papel das características cuticulares na absorção foliar é ilustrada por diversas espécies cujas folhas frequentemente apresentam grandes diferenças na estrutura da cutícula, percentuais de cera e composição, sendo que tais variações são mal preditoras da capacidade de absorção foliar.

Para entender melhor a relação entre a composição da cutícula e a dependência entre absorção foliar e idade da folha, Riederer (1995) analisou a alteração de ceras específicas em *Fagus sylvatica*. Nesta espécie, a distribuição dos componentes alifáticos das ceras no intervalo de C28 a C52 (número de átomos de carbono) mudou no período de 20 dias após a expansão da brotação para um único teor máximo de ceras C28 quando a folha atingiu o tamanho final (Riederer; Friedmann, 2006). Infelizmente, a relevância fisiológica destas alterações não foi determinada. Durante a expansão da folha de *Prunus laurocerasus*, o comprimento médio da cadeia de alcoóis e de ácidos graxos de cera epicuticular aumentou de cerca de C24 a C32 (Bringe et al., 2006; Jetter; Schaffer, 2001), o que alterou a molhabilidade das cutículas (Capítulo 2). Em macieiras, este efeito coincidiu com a diminuição da altura dos cumes da cutícula ou “rugos” (0,8 a 1,0 µm de altura em folhas mais jovens), especialmente acima do lúmen¹⁵ das células epidérmicas (Bringe et al., 2006). Em folhas e frutos de citros observou a mesma mudança na composição da cera durante a expansão foliar, coincidindo com o declínio correspondente na concentração de cera por unidade de área foliar (Freeman et al., 1979). Durante a ontogênese das folhas de pêsego, a massa de ceras específicas, bem como a composição dos componentes principais (triterpenos e alcanos) e o comprimento médio de cadeia dos alcoóis, aumentaram com a ontogênese da folha, enquanto as quantidades absolutas de alcoóis, em grande parte, se mantiveram constantes ou aumentaram ligeiramente a cadeia (Bukovac et al., 1979).

Sob condições de crescimento controlado, a cera cuticular da superfície adaxial de folhas de macieira foi analisada quanto a sua composição química, micromorfologia e hidrofobicidade, logo que as folhas se desenrolaram (Bringe et al., 2006). Com o

¹⁵ Lúmen celular é a parte viva da célula, delimitada pela parede celular. Nas células vivas, este espaço interno é ocupado pelo protoplasma, que consiste na membrana plasmática, citoplasma e núcleo. As células mortas são preenchidas de ar ou de substâncias líquidas (N. do T.).

aumento da idade da folha, a hidrofobicidade da superfície foliar adaxial diminuiu significativamente. Os ângulos de contacto das soluções com a superfície da folha também diminuíram com a idade, facilitando a absorção de solutos. A quantidade de cera cuticular apolar por unidade de área foi inferior em folhas mais velhas em relação às jovens. Detectou-se um efeito similar para a fração éster: a razão C40:C52 era de aproximadamente 1:1,1 em folha mais jovem e 1:5 para as mais velhas. Estas modificações diminuíram a hidrofobicidade da superfície inferior da folha e foram associadas à redução na quantidade de ceras superficiais totais extraíveis e às modificações na composição dos compostos da cera. O acúmulo de grupos funcionais OH também parece desempenhar papel importante no aumento da molhabilidade da folha com o aumento da idade da mesma. Este efeito pode ser explicado pelo aumento da polaridade da superfície madura, devido ao acúmulo de grupos hidroxila (Fernandez et al., 2011). Em concordância com Bringe et al. (2006), Hellmann e Stosser (1992) não observaram efeito consistente da idade da folha ou da cultivar na massa de cera total em macieira (*Malus domestica* Borkh), enquanto a proporção de alcanos e ésteres diminuiu e a de alcoóis primários aumentou durante a ontogênese da folha.

Resultados conflitantes sobre o efeito da idade da folha na absorção foliar, relatados por diferentes pesquisadores, são certamente consequência das espécies e do ambiente em que os experimentos foram conduzidos. Diferenças de resposta entre pesquisa de campo e de laboratório são impressionantes. Bringe et al. (2006) observaram que em todas as fases do desenvolvimento foliar de macieiras cultivadas em laboratório, a massa de cera da cutícula adaxial das folhas se manteve baixa (10-15 mg cm⁻²), em comparação com cerca de 280 mg cm⁻² (de massa total de cera) e 76 mg cm⁻² (ceras epicuticulares) em folhas de macieiras crescidas no campo (Hellmann; Stosser, 1992). Entretanto, as conclusões derivadas de pesquisas focadas na superfície foliar ou na espécie devem ser consideradas com cautela. Em *P. laurocerasus* as quantidades de cera cuticular total na face adaxial (280 mg cm⁻²) foram bem menores do que na face abaxial (830 mg cm⁻²) (Jetter; Schaffer, 2001) e significativamente maiores do que os valores detectados em *Malus domestica* cultivada no campo (Hellmann; Stosser, 1992), que são 30 vezes maiores do que as ceras cuticulares totais de *Malus domestica* cultivadas em laboratório. As diferenças na quantidade de cera cuticular observadas entre plantas cultivadas no campo e em laboratório são resultado de diferenças em vários fatores, incluindo: temperatura, umidade, luz UV, poeira, tensão mecânica, fenologia da folha e outros estresses bióticos e abióticos.

- A composição cuticular da folha muda com a idade e varia com a espécie e o ambiente.
- Mudanças na composição cuticular determinam variações na eficácia dos fertilizantes foliares.
- Atualmente, não é possível prever como as mudanças na composição cuticular da folha alteram a eficácia dos fertilizantes foliares.
- Devido a estas incertezas, ensaios empíricos com fertilizantes foliares são essenciais para garantir eficácia e segurança.

Está bem documentado que a face inferior da folha capta nutrientes minerais mais rapidamente do que a superfície adaxial. De acordo com Hull (1970), a maior absorção de nutrientes pela superfície abaxial da folha se deve a uma membrana cuticular mais fina e com grande número de estômatos. Fernández et al. (2008) observaram que as cutículas adaxiais isoladas de folhas de pereira eram mais espessas comparadas às da face abaxial e, embora o significado das características da cutícula abaxial na absorção de fertilizantes foliares esteja claro, são necessários estudos mais aprofundados. A hipótese de que as cutículas abaxiais mais finas favorecem a absorção mais rápida foi inadequadamente validada, uma vez que a maior parte dos estudos foi realizada com cutículas adaxiais, para evitar as complicações decorrentes da presença de estômatos. Schlegel e Schönherr (2002) examinaram quatro espécies de plantas e observaram que, durante as primeiras 24 horas, a absorção de Ca^{2+} através da face inferior da folha era mais elevada que a da face adaxial. Em contraste, Boynton et al. (1954) concluíram que as duas faces da folha diferiam apenas na velocidade de absorção de nutrientes e não na sua capacidade total de absorção. Esta conclusão baseou-se na observação de que a absorção da ureia pela superfície inferior da folha era rápida durante as primeiras 24 horas e depois diminuía rapidamente. A face inferior da folha absorveu ureia continuamente durante sete dias, após os quais a taxa de absorção mostrou-se semelhante à da face inferior (Boynton, 1954). A superfície da folha influenciou a adsorção, mas não a absorção de Zn em pistache, e não apresentou efeito sobre a adsorção ou absorção de Zn em noqueira (Zhang; Brown, 1999a).

Além das alterações na composição da cutícula, o número de tricomas e a composição dos exsudatos também mudam com o desenvolvimento da folha (Valkama et al., 2004). A densidade dos tricomas glandulares, bem como dos não-glandulares, diminuiu drasticamente com a expansão foliar, embora o número deles por folha permanecesse constante ou até reduzisse (Schönherr; Schreiber, 2004). Estes resultados sugerem que o número final de tricomas em folha madura é estabelecido no início do desenvolvimento. Por conseguinte, é provável que o papel funcional dos tricomas seja mais importante nas fases iniciais de desenvolvimento da folha, quando a densidade é maior. No entanto, mudanças no número de tricomas ocorrem simultaneamente com as mudanças nas ceras cuticulares, sendo difícil, portanto, quantificar diretamente a contribuição da densidade de tricomas na absorção foliar em função da idade da folha.

A nível geral da planta, as diferenças entre as espécies relativas aos padrões de desenvolvimento foliar, expansão do dossel e hábito de frutificação também afetam a homogeneidade da cobertura foliar ao alterar a população de folhas em uma determinada idade, em qualquer período de tempo. Por exemplo, em pessegueiro (*Prunus persica* L. Batch), o dossel é suportado principalmente por brotos longos, ocorrendo crescimento de brotos e expansão foliar durante todo o período de crescimento (Gordon; Dejong, 2007). Por outro lado, em macieira (*Malus domestica* L.) e em amendoeira (*Prunus amygdalus* L.) o dossel é formado principalmente por brotos curtos, e o seu desenvolvimento se completa basicamente em um mês (Lakso, 1980). Há também uma nítida diferença entre espécies sempre-verdes e decíduas (por exemplo, *Citrus* sp., *Olea europea*), sendo que as primeiras mantêm as folhas por mais de um ano, com crescimento ocorrendo em fluxos durante períodos discretos. Em muitas espécies anuais, incluindo as principais culturas de cereais,

o crescimento da planta e a expansão foliar são contínuos, desde a primeira expansão da folha, durante a floração, até a formação de sementes, quando inicia a senescência das folhas mais velhas e progride para as folhas mais novas.

As árvores jovens que crescem sob altos níveis de fertilidade e disponibilidade de água mostram um período mais longo de extensão de brotos e persistência das folhas no dossel (Ramos et al., 1984). De modo oposto, a área total do dossel e o tamanho das folhas são prejudicados por deficiências nutricionais ou déficit hídrico (Chabot; Hicks, 1982). A variabilidade na intensidade da luz e a distribuição espectral no interior do dossel pode também resultar em desuniformidade da folhagem no interior do dossel. A distribuição de luz dentro do dossel pode ser influenciada por várias práticas culturais, como espaçamento, porta-enxertos e poda (Jackson; Palmer, 1980). Além disso, a senescência foliar é atrasada nas folhas expostas, em comparação com aquelas localizadas nas partes sombreadas do dossel.

A absorção e a redistribuição dos nutrientes aplicados às folhas variam de acordo com a heterogeneidade das mesmas (Weinbaum, 1988). Experimentos com aplicações foliares de ureia, tanto em amendoeira (Weinbaum, 1988) como em oliveira (Barranco et al., 2010), mostraram maior resposta da planta quando realizados em junho/julho, ou mais tarde, em comparação com os realizados em abril. Fisher (1952) e Barranco et al. (2010) interpretaram este efeito como resultado da maior área foliar disponível para a absorção da ureia. A exportação de N da ureia aplicada em folhas imaturas é reduzida quando esta é aplicada no início da estação devido à maior incorporação de N em proteínas nas folhas em desenvolvimento. Em contraste, o N aplicado no final da estação não estimula a formação de proteínas, observando-se aumento da sua mobilidade para outras partes da planta à medida que ocorre a senescência das folhas (Klein; Weinbaum, 1984). O efeito da idade da folha sobre a absorção e o transporte de nutrientes aplicados via foliar pode ser diretamente atribuído à fase de transição da folha, do estágio de dreno para os fotossintatos produzidos nos tecidos maduros, para fonte de fotossintatos para drenos recém-desenvolvidos.

“A transição do estágio de dreno para fonte é um dos eventos-chave no desenvolvimento da folha. Quando uma folha atinge cerca de metade do crescimento, ela para de importar nutrientes móveis do floema, originários do resto da planta, e começa a exportar os seus próprios produtos da fotossíntese. Essa mudança na direção de transporte, em grande parte irreversível, envolve grandes mudanças na forma como os metabólitos são transportados de e para o mesófilo através dos plasmodesmos e via transportadores. A importação de nutrientes cessa quando os plasmodesmos nas grandes nervuras não funcionam ou são estreitados, prejudicando a descarga do floema. A exportação começa quando as pequenas nervuras começam a descarregar os açúcares e outros compostos no floema. A natureza unidirecional do carregamento é uma consequência da orientação do transportador sacarose na membrana plasmática das células do floema, ou da captura de açúcares da família rafinose nessas espécies, que atuam como carregadores através dos plasmodesmos” (Turgeon, 2006).

Em razão da ontogênese, as folhas não são física ou fisiologicamente capazes de exportar nutrientes senão depois de amadurecer e, do mesmo modo, folhas velhas também são incapazes de importar nutrientes após a maturação. Este ponto de vista é consistente com a literatura mais antiga, na qual o P radioativo (^{32}P) foi aplicado sequencialmente em folhas de feijoeiro mais jovens e o transporte desse nutriente marcado foi monitorado até 48 horas após sua aplicação, colocando as plantas sobre películas de raios X (Figura 4.1). A aplicação de ^{32}P em folhas maduras (A e B) resultou no transporte rápido de compostos contendo P marcado para as folhas jovens em desenvolvimento e para as raízes. A aplicação nos folíolos sucessivamente mais jovens (C) evidenciou a redução no transporte de P para fora da folha tratada, que ficou restrito ao tecido dreno mais próximo (meristema apical de brotos), não ocorrendo transporte de ^{32}P para a raiz. A aplicação nas folhas imaturas (D) resultou em 100% de retenção do P marcado na folha tratada. Apesar da época de transição de dreno para fonte variar entre espécies e ambientes, o efeito desta transição sobre a capacidade das folhas em exportar nutrientes foliares aplicados é um princípio geral que deve ser considerado ao se projetar e interpretar as aplicações foliares.

Coletivamente, esses resultados ilustram a dificuldade em se interpretar os efeitos sobre a absorção foliar de fatores como: idade da folha, estrutura cuticular e fenologia da planta. Na ausência de fatores bióticos e abióticos é aparente que (na escala de folha isolada) a proporção de ceras cuticulares, por unidade de área foliar, diminui com o tempo, uma vez que a expansão das folhas é mais rápida do que a síntese de nova matéria cuticular.

Em condições de campo, esse padrão pode ser revertido quando a luz, temperatura, umidade, tensões mecânicas e outros fatores abióticos e bióticos estimulam a síntese cuticular, enquanto restringem a expansão foliar. A complexidade das interações entre idade da folha e absorção foliar aumenta ainda mais devido às alterações simultâneas no metabolismo das folhas e à exportação de nutrientes que ocorrem durante o desenvolvimento, assim como aos padrões de fenologia que determinam a distribuição etária foliar, arquitetura do dossel e concorrência relativa entre os órgãos. Também é muito difícil comparar resultados de diversos experimentos, uma vez que a verdadeira idade fisiológica da folha é altamente dependente das condições de crescimento e das mudanças simultâneas na deposição de materiais cuticulares, na expansão foliar e no acúmulo de tensões mecânicas e bióticas (patógenos e herbívoros), os quais atuam para

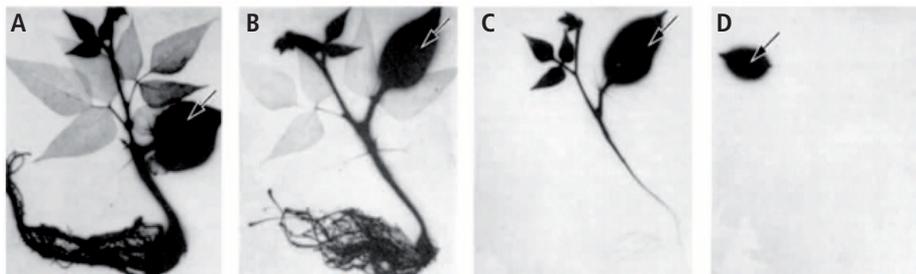


Figura 4.1. O radioisótopo ^{32}P foi aplicado à folha indicada (seta) por imersão. Após a exposição de 24 horas, as plantas foram colocadas em filme de raios X e a distribuição do P marcado foi detectada.

alterar a capacidade de absorção foliar. Quando ocorre rápida exportação de um nutriente móvel no floema deve-se ter o cuidado de quantificar a taxa de absorção, mensurando-se a recuperação do nutriente tanto na área tratada como nos órgãos-dreno.

- A influência da idade da folha e do ambiente sobre a eficácia das aplicações foliares é complexa e, atualmente, não há princípios universais que possam ser estabelecidos.
- Folhas de diversas espécies apresentam grandes diferenças na estrutura da cutícula, nos percentuais e na composição de cera, mas essas diferenças são úteis para prever a capacidade de absorção foliar.
- O efeito da idade da folha na absorção e transporte de nutrientes aplicados via foliar pode ser diretamente atribuído à transição da folha do estágio de dreno de fotossintatos para fonte de fotossintatos para drenos recentemente desenvolvidos.
- Na planta como um todo, diferenças nos padrões de desenvolvimento foliar, expansão foliar e hábito de frutificação afetam a homogeneidade do dossel e, conseqüentemente, alteram a população de folhas de determinada idade, em qualquer período de tempo.
- As taxas de absorção de nutrientes aplicados diminuem com a idade da folha, da iniciação à plena expansão, e podem aumentar novamente durante a senescência foliar.

4.3. Espécies de plantas e variedades

Embora muitos trabalhos demonstrem haver diferenças na absorção foliar entre espécies, poucos deles identificam o mecanismo subjacente a elas. Klein e Weinbaum (1985) examinaram a absorção de ureia por folhas de oliveira (*Olea europea* L.) e amendoeira (*Prunus dulcis* Mill. D.A. Webb) e constataram que a oliveira absorveu 15 vezes mais ureia por unidade de área foliar do que a amendoeira. Entre árvores frutíferas, exemplos de diferenças varietais na resposta à aplicação de N foliar foram detectados em pessegueiro, ameixeira, macieira e citros. Van Goor (1973) observou diferenças significativas na absorção de Ca^{2+} por macieiras de diferentes variedades, sendo que a “Orange Pippin Cox” absorveu cinco vezes mais Ca^{2+} do que a “James Grieve”. Wojcik et al. (2004) indicaram que o aumento na concentração de Ca^{2+} em macieira, decorrente da aplicação foliar de Ca^{2+} , dependia da variedade. Por exemplo, a variedade “Idared” absorveu menos Ca^{2+} do que a “Jonagold” e a “Gloster”.

O mecanismo pelo qual as espécies diferem na resposta à aplicação foliar foi estudado por Picchioni et al. (1995). Eles mostraram que a taxa de absorção de B em folhas de macieira foi duas a três vezes maior do que em pereira, ameixeira e cerejeira doce. Diferenças genotípicas nas características das superfícies foliares entre as espécies testadas foi o principal fator que determinou a quantidade de solução retida por unidade de área foliar. A retenção foliar variou entre as espécies, sendo que as macieiras retiveram quantidades significativamente maiores de B, em base de área foliar, do que pereira, ameixeira e cerejeira doce (Figura 4.2). Em média, as folhas de

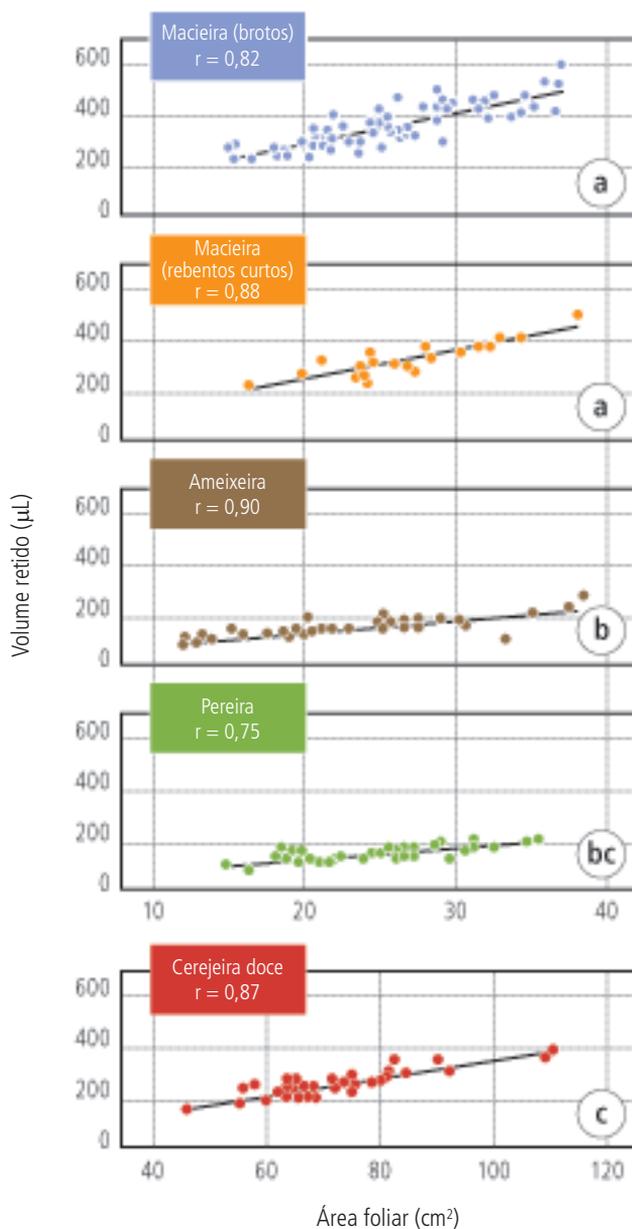


Figura 4.2. Relação entre área foliar de folha isolada e volume total retido da solução de boro (1.000 mg L^{-1} de B + 0,05% de Triton X-100) por folha. Cultivares de maçã 'Red Delicious', ameixa 'Francesa', pera 'Bartlett' e cereja doce 'Bing'. Todos os dados correspondem a folhas, a menos que especificado. Equações de regressão com a mesma letra têm coeficientes angulares que não são significativamente diferentes ($P = 0,05$). Cada coeficiente de correlação é significativo a $P = 0,01$ (Adaptada de Picchioni e Weinbaum, 1995).

macieira retiveram, absorveram e exportaram pelo menos duas vezes mais B marcado por unidade de área foliar do que as folhas de ameixeira e de pereira, e três a quatro vezes mais do que as folhas de cerejeira doce. Estas diferenças entre a quantidade de B absorvido pelas folhas e a quantidade de B exportado das folhas (Figura 4.3) podem ser atribuídas aos abundantes pelos epidérmicos nas folhas da macieira, que ajudam a reter a solução aplicada (Picchioni; Weinbaum, 1995). Estas observações concordam com as de outros autores (Brewer et al., 1991; Fernandez et al., 2011; Hesse; Griggs, 1950) e demonstram a influência significativa dos tricomas no grau de molhamento superficial de diferentes tipos de superfícies das plantas.

A taxa de remoção de um nutriente da folha para o floema também influencia os níveis de nutrientes observados no tecido em horas, ou mesmo em dias, após a aplicação foliar. A aplicação de boro em macieira e amendoeira, onde ocorre remobilização substancial do B aplicado para fora das folhas e movimento dentro dos tecidos de

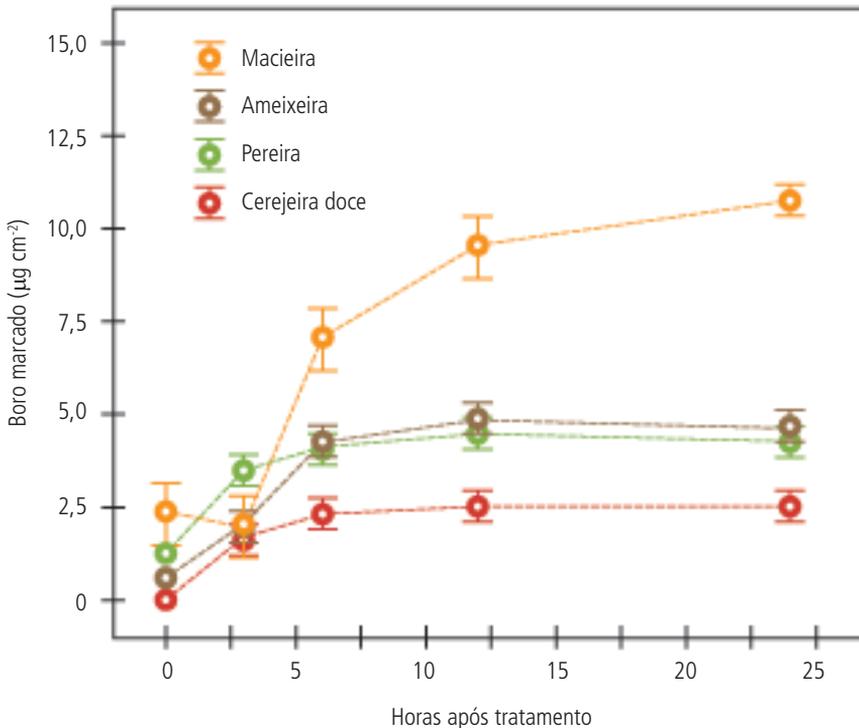


Figura 4.3. A exportação de boro marcado, aplicado via foliar, é expressa como quantidade absoluta. O tempo 0 se refere a 15-20 minutos após a aplicação (quando a folha tinha secado visivelmente). A exportação foi calculada como a diferença entre a quantidade de B marcado absorvido e a quantidade de B marcado medida no extrato de tecido foliar em cada intervalo de tempo ($\mu\text{g cm}^{-2}$). Os cultivares são mostrados na Figura 4.2. Cada valor corresponde à média \pm erro padrão de cinco repetições de plantas de duas folhas de um único broto (Adaptada de Picchioni e Weinbaum, 1995).

frutificação (Picchioni; Weinbaum, 1995), geralmente resulta, a longo prazo, em menor teor foliar de B, comparada à aplicação equivalente em pistache ou noqueira, nos quais o B é imóvel. Esta diferença de mobilidade relativa do B é resultado da formação de compostos específicos entre B e sorbitol na macieira e amendoeira, mas não em noqueira ou pistache (Brown; Shelp, 1997). Portanto, sob tais circunstâncias, a análise do tecido foliar executada em horas ou mesmo em dias após a aplicação resultará na falsa conclusão de que a noqueira e o pistache absorvem mais B do que a macieira ou a amendoeira.

Diferenças na taxa de remobilização de nutrientes absorvidos também podem explicar as diferentes respostas das espécies aos quelatos de Fe. Schlegel et al. (2006) relataram que a penetração de Fe-IDHA em superfícies foliares estomatadas diferiu em função das espécies de plantas. A redução da penetração com o tempo foi mais evidente em folhas de macieira e videira. Os gráficos de penetração foram lineares para fava e jasmim de Madagascar, mas não para outras espécies estudadas. Os autores previamente citados sugeriram que, caso os quelatos de Fe se acumulem sob a cutícula e não sejam rapidamente translocados, então as constantes de velocidade diminuirão com o tempo.

Diferenças entre as espécies na utilização de nutrientes foliares certamente estão relacionadas à composição física e química da superfície da folha. Por exemplo, a recuperação e absorção do Zn aplicado em noqueira foram inferiores às observadas em pistache (Zhang; Brown, 1999b). Esta baixa eficácia está associada a uma camada altamente hidrofóbica de cera cuticular em noqueira, que limita a penetração de Zn, e a uma elevada capacidade de fixação do cátion Zn em sítios de troca na parede celular e na cutícula (Zhang, 1999).

A longevidade da folha também pode ser responsável pela variação na resposta a fertilizantes foliares entre diferentes espécies. Plantas sempre-verdes, tais como citros, banana, café e cacau, são mais eficientes no uso de nutrientes procedentes do solo e da aplicação foliar porque suas folhas têm vida mais longa e os ciclos de molhagem e secagem da folha aumentam a reciclagem de nutrientes durante o outono e o processo de decomposição (Aerts; Chapin, 2000).

As espécies diferem notavelmente na resposta aos fertilizantes foliares devido às diferenças em:

- Arquitetura do dossel e distribuição de folhas de diferentes idades.
- Retenção e absorção foliar de pulverizados foliares.
- Taxa de remobilização dos nutrientes aplicados.

4.4. Efeito do ambiente sobre a eficácia dos nutrientes aplicados via foliar

Luz, umidade e temperatura podem afetar cada processo da absorção foliar de várias maneiras: 1) através de efeitos diretos sobre a solução aplicada antes da absorção foliar (Capítulo 3.2); 2) através de efeitos sobre os processos de desenvolvimento das folhas (Capítulo 4.2); e 3) alterando a fotossíntese, abertura estomática, respiração, expansão foliar e atividade dreno e, conseqüentemente, mudando a energia e a disponibilidade de metabólitos para a absorção, assimilação e transporte subsequente de nutrientes foliares.

4.4.1. Luz

A absorção foliar de íons pode ser diretamente influenciada pela luz, como resultado de mudanças físicas e químicas na cutícula e também do envolvimento direto da luz na disponibilidade de energia e metabólitos para a absorção e assimilação de nutrientes aplicados via foliar (Abadia, 1992; Alvarez-Fernandez et al., 2004; Hundt; Podlesak, 1990; Jacoby, 1975; Muhling; Läuchli, 2000; Nobel, 1969; Nobel, 1970; Rains, 1968; Raven, 1971; Swader et al., 1975).

A quantidade e a composição de ceras sintetizadas e sua disposição na superfície são diretamente influenciadas pela luz, incluindo a radiação fotossinteticamente ativa (Cape; Percy, 1993; Takeoka et al., 1983), bem como pela radiação UV-B (Barnes et al., 1996; Bringe et al., 2006). A espessura da cutícula e a quantidade de ceras cuticulares em várias espécies de plantas foram mais elevadas naquelas cultivadas sob alta intensidade de luz, do que sob baixa intensidade (Macey, 1970; Reed e Tukey, 1982), e o desenvolvimento de estruturas secundárias de cera aumenta sob maior intensidade de luz (Hull et al., 1975). A influência da luz é cumulativa com a exposição; assim, Leece (1978) demonstrou que o acúmulo sazonal e o desenvolvimento de estruturas secundárias de cera na superfície abaxial de folhas de ameixeira (*Prunus domestica* L.) correlacionaram-se positivamente com o aumento da intensidade de luz. Folhas de macieiras cultivadas no campo podem sintetizar três vezes mais cera cuticular por unidade de área superficial, em comparação com as mesmas espécies cultivadas na estufa (Hunsche et al., 2004), e 30 vezes mais do que as cultivadas sob condições de baixa intensidade luminosa e alta umidade (Bringe et al., 2006).

Numerosos pesquisadores também detectaram os efeitos estimulantes da luz sobre a absorção de nutrientes em curto prazo (Bowen, 1969; Christensen, 1980; Nobel, 1969; Rains, 1968), enquanto outros demonstraram que a luz não afetava a absorção (Rathore et al., 1970; Zhang; Brown, 1999b). Jyung et al. (1965) e Shim et al. (1972) mostraram relações positivas entre a intensidade de luz e a capacidade da macieira e do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) em absorver ureia, Rb e PO_4 . Rains (1968) detectou aumento da absorção de K^+ em discos de folhas de milho (*Zea mays* L.) sob luz, efeito observado mesmo sob condições de pouca luz, o qual pode ser revertido pela adição de inibidores metabólicos. No caso do milho, o nível de luz necessário para maximizar a absorção de K era significativamente menor do que para a fotossíntese (Chuvas, 1968), enquanto em tomateiro, níveis de luz mais elevados eram necessários para maximizar a absorção de K, a qual foi reduzida rapidamente no escuro e por inibidores de fotossíntese e por desacopladores metabólicos, como mostrado na Figura 4.4 (Nobel, 1969). Schlegel e Schönherr (2002) relataram que as taxas de penetração de $CaCl_2$ em superfícies foliares de macieira e pereira foram maiores sob luz do que no escuro.

Embora o efeito positivo da luz sobre a absorção foliar de nutrientes seja frequentemente relatado, existem muitos exemplos em que luz, inibidores metabólicos ou temperaturas reduzidas não tiveram efeito algum sobre a absorção ou transporte de nutrientes (Rathore et al., 1970; Zhang; Brown, 1999b). Em pistache e nojeira, a absorção de Zn em altas concentrações (7,5 a 15 mM) não foi afetada pela luz ou por inibidores metabólicos (Zhang; Brown, 1999b), o que apoia os relatos anteriores sobre a absorção de Zn em feijão (*Phaseolus vulgaris*) (Rathore et al., 1970). Zhang e Brown (1999b) interpretaram esse

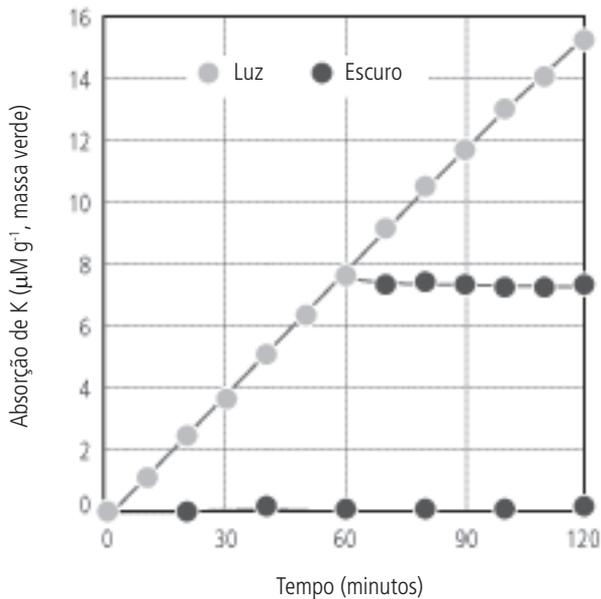


Figura 4.4. Efeito de períodos de luz e de escuridão sobre a absorção de K em discos de folhas de tomateiro (Adaptada de Nobel, 1969).

resultado como a prova de que a absorção de Zn foi principalmente determinada por processo de troca de íons e/ou difusão e não por processo metabolicamente ativo.

O efeito direto da luz na absorção foliar também pode ocorrer se o composto aplicado é instável à luz. Vários autores têm demonstrado que quelatos de Fe^{3+} são lábeis sob luz UV (Albano; Miller, 2001a, 2001b, 2001c) e, como consequência, Schönherr et al. (2005) concluíram que a penetração foliar de quelatos de Fe ocorre preferencialmente durante a noite e, portanto, recomendam aplicações foliares ao final da tarde. Existe potencial para degradação fotoquímica ou dependente de temperatura para muitos produtos comerciais de aplicação foliar, o que deve ser considerado antes da adoção generalizada. No entanto, pulverizações noturnas podem limitar as taxas de absorção uma vez que a via estomática será excluída do processo de absorção, devido ao fechamento estomático durante a noite.

Diferenças relatadas sobre o efeito da luz na absorção de nutrientes foliares em curto prazo são provavelmente resultado da interação entre vários fatores. No nível celular, o transporte trans-membrana e a regulação e assimilação da maior parte dos nutrientes é direta ou indiretamente influenciada pelo estado metabólico da célula, de modo que a privação de luz provavelmente reduzirá a absorção. A única exceção entre os elementos essenciais às plantas pode ser o boro que, por não ter carga em pH usual, é suficientemente permeável, tanto através da cutícula foliar como das membranas celulares, para ser absorvido e assimilado espontaneamente nas moléculas de importância biológica e metabólica. A constatação de que a absorção de Zn não é afetada pela presença ou ausência de luz pode simplesmente refletir a falta de sensibilidade da metodologia empregada ou ser consequência da demanda metabólica relativamente pequena (passiva) que a absorção de Zn teria sobre os processos

energéticos das células, a qual provavelmente reflete uma significativa ligação do Zn a materiais da parede celular por processos de difusão não-metabólica e de troca. Os resultados contrastantes obtidos com os macronutrientes N, P e K provavelmente refletem em uma ligação com a parede celular proporcionalmente menor e a predominância de processos de absorção e transporte ativo para esses elementos mais móveis. Também é provável que as aplicações de concentrações relativamente baixas de micronutrientes não representem um custo metabólico substancial, enquanto fornecer maiores concentrações de macronutrientes envolva um custo metabólico significativo para a absorção e assimilação, especialmente em pesquisas que utilizam discos recortados de folhas.

4.4.2. Temperatura

A temperatura pode influenciar a absorção foliar através de seu efeito sobre a velocidade de secagem do pulverizado, as propriedades físico-químicas da solução de nutrientes, bem como pelo impacto sobre as cutículas e o metabolismo das plantas, absorção e assimilação de íons. O efeito mais imediato da elevação da temperatura é o aumento da velocidade de secagem das gotículas pulverizadas, reduzindo diretamente a absorção. No entanto, o aumento da absorção em períodos prolongados de temperaturas mais altas foi detectado em várias espécies (Cook; Boynton, 1952). A temperatura elevada durante o desenvolvimento da folha pode afetar a quantidade e a composição de ceras sintetizadas e a disposição sobre a superfície (Baker, 1974; Reed; Tukey, 1982), fatores que, por sua vez, influenciam a absorção (Norris, 1974). Reed e Tukey (1982) afirmaram que, sob períodos contínuos de temperatura elevada, os componentes da cera superficial adotam uma configuração vertical e, conseqüentemente, as superfícies de cobertura da folha diminuem e permitem aumento da absorção de nutrientes. Segundo Lurie et al. (1996), mesmo pequenas alterações na configuração molecular das ceras superficiais podem afetar significativamente a velocidade de absorção de nutrientes. A temperatura também tem efeito direto sobre a velocidade de desenvolvimento da folha e, portanto, influencia a absorção foliar pelos efeitos na fenologia da folha e na relação fonte-dreno (Capítulo 4.1.).

Para períodos curtos, a temperatura predominante durante e imediatamente após a aplicação foliar mostrou efeitos variados, dependendo da espécie e do nutriente aplicado. Em pistache, a absorção de zinco após a aplicação variou de 9% a 14% quando a temperatura aumentou de 8 °C para 31 °C, ao longo de 24 horas. Nessa mesma faixa de temperatura, a absorção de Zn em nogueira só aumentou de 4% a 6% (Zhang; Brown, 1999b). O coeficiente de temperatura (Q10) talvez seja o mais clássico de todos os índices para distinção entre processos ativos e passivos de absorção por tecidos vegetais (Zhang; Brown, 1999b). De acordo com Wittwer e Teubner (1959), para processos ativos de absorção o valor de Q10 é geralmente superior a 2. Valores de Q10 entre 1,2 e 1,4 para a absorção de Zn, observados por Zhang e Brown (1999b), são consistentes com Q10 de 1,2 relatado por Rathore et al. (1970). A ausência de uma forte dependência da temperatura sugere que a absorção foliar de Zn foi em grande parte um processo não metabólico, dominado por processos de troca iônica ou difusão. Além disso, a menor absorção de Zn sob temperaturas mais baixas também foi atribuída ao aumento da viscosidade do meio aquoso e, conseqüentemente, à diminuição da velocidade de difusão de íons Zn (Rathore et al., 1970). A ligeira dependência de temperatura observada

nestes experimentos contrasta com a forte dependência de temperatura relatada por Bowen (1969), que obteve $Q_{10} > 2,5$, utilizando discos de folhas de cana-de-açúcar. Em toronja Marsh (*Citrus paradisi* Macfad) a permeabilidade das cutículas isoladas à ureia aumentou nas primeiras 4 a 6 horas após a aplicação, quando a temperatura variou de 19 °C a 28 °C, mas não ocorreu aumento após atingir 38 °C (Orbovic et al., 2001).

Evidências adicionais de que os efeitos da temperatura sobre a penetração cuticular não decorrem de alterações no metabolismo já foram apresentadas (Schönherr, 2001; Schönherr et al., 2005; Schönherr; Luber, 2001). Quando a temperatura aumentou de 15 °C para 30 °C, as taxas de penetração de Ca e K não aumentaram (Schönherr, 2001) e no intervalo de 15 °C a 35°C, as constantes de velocidade de penetração do quelato de Fe^{3+} não dependeram da temperatura (Schönherr et al., 2005). Em condições de campo, a temperatura irá interagir com a umidade e afetar as características físico-químicas e a solubilidade dos materiais aplicados.

4.4.3. Umidade

Tal como acontece com a luz e a temperatura, a umidade pode afetar vários processos que, em última análise, influenciam a velocidade da absorção foliar de nutrientes. Os processos-chave afetados pela umidade são:

- Comportamento da solução de pulverização durante o transporte aéreo e quando depositada na superfície da planta;
- Efeito da umidade da estrutura da cutícula foliar e função dos estômatos;
- Efeito da umidade sobre o metabolismo da folha e os processos de transporte.

No curto prazo, o efeito da umidade sobre a absorção foliar de nutrientes está essencialmente relacionado à velocidade de secagem das gotículas durante o movimento aéreo até a superfície da planta e sua persistência, uma vez depositadas sobre a superfície (Gooding; Davies, 1992). A umidade relativa elevada favorece a absorção, uma vez que dificulta a secagem rápida da solução aplicada, a qual pode promover a cristalização na superfície das folhas (Gooding; Davies, 1992). Além disso, a umidade elevada do ar faz com que o intumescimento da membrana cuticular favoreça a absorção de compostos hidrofílicos (Schönherr; Schreiber, 2004) (Capítulo 3). Portanto, a umidade no momento da aplicação foliar afeta a velocidade de penetração através de dois mecanismos independentes: intumescimento da cutícula e dissolução do sal relacionada com o ponto de deliquescência (PD), este definido como o valor da umidade relativa na qual o sal se torna um soluto (Capítulo 3.1.4). Durante intervalos de tempo mais longos (dias ou semanas), a quantidade e a composição das ceras sintetizadas e a sua disposição sobre a superfície são influenciadas pela umidade relativa, as quais podem, conseqüentemente, alterar a velocidade de penetração na superfície da planta (Baker, 1974). A umidade, após a absorção, pode ter efeitos gerais sobre as respostas das plantas aos nutrientes foliares ao afetar os processos de transporte no xilema e no floema. Eichert e Goldbach (2010) relataram que, sob alta umidade relativa do ar, o B aplicado aos cotilédones de *Ricinus communis* L. foi transportado para hipocótilos e raízes, ao passo que sob baixa umidade relativa nenhuma translocação de B foi detectada. Concluiu-se que a umidade do ar ambiente influenciou a mobilidade do B no floema através do seu efeito sobre a velocidade do fluxo do xilema. Se a velocidade de fluxo no xilema é baixa ou interrompida depois da aplicação foliar, o B torna-se pouco móvel.

Vários estudos demonstraram o efeito da umidade sobre as propriedades físico-químicas de diferentes soluções de pulverização e suas interações com as superfícies das plantas (Schönherr; Schreiber, 2004) (Capítulo 3). Em trabalho clássico, Wittwer e Bukovac (1959) mostraram que a absorção de P pelas folhas de feijoeiro foi duplicada quando a superfície tratada foi mantida úmida, em comparação com os tratamentos semelhantes em que as superfícies foliares foram deixadas secar. Sais com pontos de deliquescência (PD) acima da umidade relativa do ar teoricamente permanecem solúveis quando aplicados nas folhas, e a penetração foliar é prolongada. Este princípio tem sido claramente demonstrado em estudos com membranas cuticulares isoladas para compostos de Ca, K e Fe sob regimes de umidade variada, nos quais a penetração na membrana obedeceu ao modelo de cinética de primeira ordem.

Quando a umidade está acima do PD, o depósito de sal sobre a cutícula se dissolve, enquanto a penetração cessa quando a umidade cai abaixo do PD. Acima do PD muitas vezes há um aumento linear na penetração com a elevação da umidade, embora a

Tabela 4.2. Ponto de deliquescência (PD) de vários sais (Schönherr, 2002).

| Composto | PD (%) |
|--|--------|
| $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 33 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 56 |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 33 |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 56 |
| MgSO_4 | 90 |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 42 |
| ZnSO_4 | 90 |
| KCl | 86 |
| KNO_3 | 95 |
| K_2SO_4 | 98 |
| $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 44 |
| K_2HPO_4 | 92 |
| KH_2PO_4 | 95 |
| NH_4NO_3 | 63 |
| Propionato de cálcio di-hidratado | 95 |
| Lactato de cálcio | 97 |
| Acetato de cálcio | 100 |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 44 |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 54 |
| $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 42 |
| $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 60 |

natureza exata dessa relação seja específica dos constituintes do nutriente mineral e de suas espécies (Schönherr, 2001; Schönherr; Luber, 2001).

Anomalias na relação entre umidade, PD e penetração podem ser resultado da presença de camadas não perturbadas na superfície da folha, que aumentariam a umidade efetiva na superfície da folha. A umidade elevada também pode alterar a abertura dos estômatos e tem efeitos não lineares na formação de poros aquosos (Schlegel et al., 2005; Schlegel et al., 2006; Schönherr, 2006). Van Goor (1973) demonstrou que o aumento da penetração de Ca^{2+} na membrana cuticular em fruto de maçã se correlacionou com a diminuição da umidade do ar imediatamente após a aplicação (Figura 4.5). Este fenômeno é explicado pela maior concentração de Ca^{2+} pela secagem das gotículas e o consequente aumento do gradiente de concentração para a difusão. No entanto, apesar da melhora da dinâmica inicial de absorção sob baixa umidade do ar, as velocidades de absorção de nutrientes de sais de baixa higroscopicidade são diminuídas pela cristalização rápida do sal quando a umidade cai abaixo do PD (Wojcik, 2004).

Embora seja evidente que o PD do composto e a umidade durante o período de aplicação tenham efeitos importantes na penetração de sais, o conhecimento isolado do PD é muitas vezes insuficiente para prever a eficácia de um sal como fertilizante foliar.

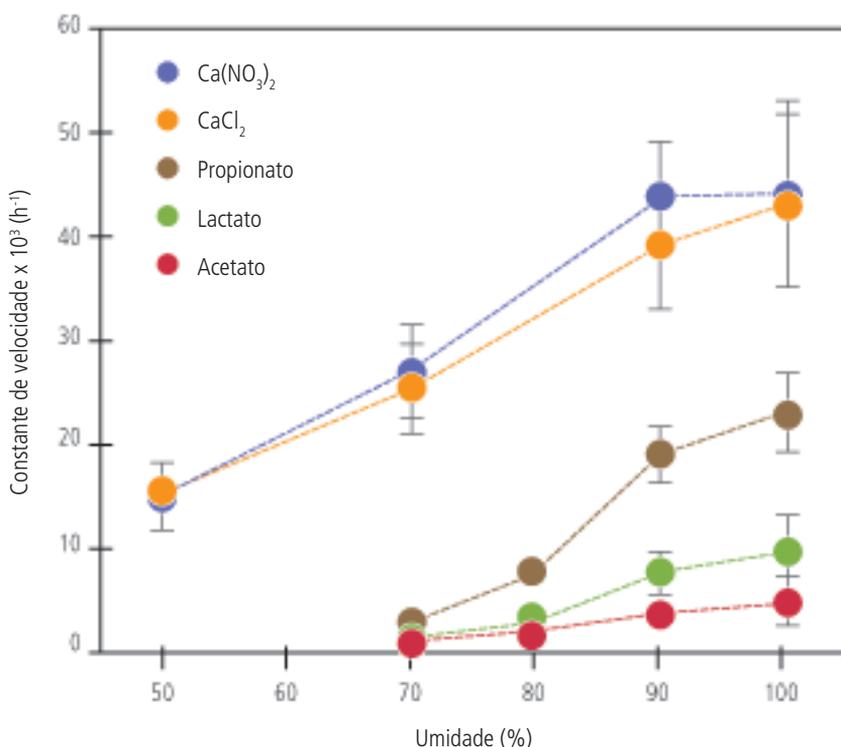


Figura 4.5. Influência da umidade e do tipo de ânion na penetração de sais de cálcio em cutículas isoladas de frutos de maçã (Adaptada de Schönherr, 2001).

Por exemplo, a aparente facilidade da penetração do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou do CaCl_2 (Figura 4.5) demonstrados por Schönherr (2001) e Schönherr e Luber (2001) não explica a grande dificuldade que muitos produtores encontram para corrigir as deficiências de cálcio no campo, enquanto há muitos relatos de formulações eficazes que uma análise do PD por si só não apoiaria. Embora um valor de PD menor que a umidade do ambiente seja necessário para que a absorção ocorra, ela nem sempre é garantida, uma vez que muitos outros fatores (por exemplo, associados à fisiologia da planta ou às condições ambientais prevaletentes) podem dificultar o processo de absorção em condições de campo. A eficácia dos sais com elevado PD pode ser melhorada pela utilização de adjuvantes com propriedades umectantes (Capítulo 3). Além disso, e tal como sugerido por Burkhardt (2010) para aerossóis higroscópicos depositados nas superfícies das plantas, sais com baixo PD podem atuar tanto como dessecantes como simplesmente aumentar a velocidade de absorção de nutrientes. Consequentemente, sais com baixos valores de PD podem ser mais eficazes, mas também mais propensos a causar fitotoxicidade.

Em resumo, a umidade influencia a absorção foliar principalmente pelo seu efeito no tamanho da gotícula e na persistência dela no estado líquido na superfície da folha. A umidade também altera a composição cuticular, suas características físicas e químicas e tem efeitos diretos sobre os processos de fisiologia e de transporte foliar.

Luz, umidade e temperatura podem afetar a absorção foliar por meio de: efeitos diretos sobre a solução pulverizada antes da absorção foliar e efeitos sobre os processos de desenvolvimento da folha, alterando a fotossíntese, abertura estomática, respiração, expansão foliar e relação fonte-dreno, os quais, consequentemente, alteram a energia e a disponibilidade dos metabólitos envolvidos na absorção, assimilação e transporte subsequente de nutrientes foliares.

- Luz e temperatura influenciam a absorção foliar principalmente pela ação sobre os atributos físicos e químicos da solução foliar, bem como no desenvolvimento da cutícula.
- Efeitos diretos da luz ou temperatura no metabolismo da folha não influenciam significativamente a eficácia dos fertilizantes foliares.
- A umidade altera tanto a estrutura da folha como a velocidade com que soluções de fertilizantes secam na superfície foliar.

4.5. Resumo dos efeitos do ambiente na resposta das plantas à adubação foliar

Durante períodos mais longos (semanas), o meio em que uma planta se desenvolve pode alterar a cutícula e outras características físicas das folhas, assim como a fenologia e o metabolismo da cultura. Observa-se que o estresse ambiental tanto aumenta a absorção foliar, pela ruptura da integridade cuticular da folha, como reduz a absorção e utilização ao prejudicar a expansão foliar, relação fonte-dreno e metabolismo. No curto prazo

(horas ou dias), condições ambientais ótimas maximizam a atividade fotossintética, abertura dos estômatos e desempenho metabólico das culturas e, portanto, aumentam o potencial de absorção, translocação e resposta da planta aos nutrientes aplicados via foliar. Este efeito é maior para os nutrientes que são prontamente permeáveis, aplicados em quantidades significativas, do ponto de vista metabólico, e rapidamente assimilados pela planta. Para tais nutrientes, as condições ambientais desfavoráveis (especialmente pouca luz ou temperaturas sub-ótimas) podem limitar a disponibilidade de energia adequada e de substratos metabólicos para conduzir processos de absorção, transporte e assimilação. Exemplos de fertilizantes que podem ser afetados por condições ambientais sub-ótimas são ureia e outras formulações solúveis e permeáveis dos macronutrientes N, P, K, S e Mg. Para os elementos que interagem fortemente com os componentes da parede celular e da cutícula e são aplicados em concentrações que não representam substancial custo energético ou metabólico para sua absorção (predominantemente os micronutrientes), é improvável que ocorra efeito direto da temperatura sobre os processos metabólicos e, portanto, a absorção. Neste caso, qualquer efeito do ambiente provavelmente será resultado de influências físicas e não biológicas.

Além de efeitos diretos sobre os processos metabólicos de absorção e transporte, a temperatura determina o padrão de secagem e distribuição das gotas na superfície da folha, que também têm efeito direto sobre a eficácia das aplicações foliares (Capítulo 2 e Capítulo 3). Em última análise, a combinação dos efeitos do meio ambiente sobre a planta antes da aplicação foliar e sobre a biologia da planta durante e após a absorção determinam o impacto na eficácia da adubação foliar.

4.6. Mobilidade e transporte de nutrientes

A eficácia da aplicação de nutrientes foliares depende não só da absorção, mas também do transporte desses nutrientes para as outras partes da planta, como frutos, grãos, folhas jovens, etc. (Bukovac; Wittwer, 1957). A capacidade de translocação do nutriente na planta permite avaliar a longevidade e o potencial do impacto nutricional da aplicação foliar nos tecidos não pulverizados, como raízes, novos crescimentos que se desenvolveram após a pulverização e tecidos que não estiveram em contato direto com a solução pulverizada, tais como tecido interno de frutas, gemas dormentes, tecidos reprodutivos fechados, como as espigas de trigo dentro da bainha da folha, bem como os tecidos vasculares e de armazenamento.

Embora a translocação do nutriente do local de aplicação para outras partes da planta (raízes, órgãos reprodutivos, tecidos de armazenamento) aumente o potencial de benefício para a planta toda, deve-se salientar que o transporte do local de aplicação não é essencial para a eficácia da aplicação foliar. De fato, é provável que a maior parte das aplicações de Zn, Mn, Ca e Fe tenha efeito local, ocorrendo transporte muito limitado a partir dos tecidos pulverizados. No entanto, estes pulverizados podem ainda proporcionar um benefício significativo para a planta, mesmo que o transporte do nutriente não ocorra além da folha e dos tecidos tratados. O desenvolvimento de fertilizantes foliares e de técnicas de aplicação que otimizem o transporte de nutrientes

do local de aplicação continua a ser um dos desafios mais importantes para a indústria de fertilizantes. Atualmente, as informações são limitadas, sugerindo que os nutrientes foliares sejam transportados de forma diferente ou tenham impacto fisiológico diferente dos nutrientes providos do solo. De igual modo, embora tenha sido demonstrado que a forma química do nutriente aplicado pode influenciar sua velocidade de absorção, ainda não foi confirmado se a forma do nutriente fornecido pode influenciar o transporte do nutriente absorvido a partir do local de aplicação. Estas são questões de grande importância para a ciência e a prática da aplicação de fertilizantes foliares no campo.

Marschner (1995) classifica os nutrientes em três grupos quanto à mobilidade no floema: altamente móveis (N, P, K, Mg, S, Cl, Ni), intermediários ou condicionalmente móveis (Fe, Zn, Cu, B, Mo) e pouco móveis (Ca, Mn). Epstein e Bloom (2005) também classificam os nutrientes quanto à mobilidade no floema (Tabela 4.3). Pode-se classificar a mobilidade do B como elevada ou baixa, dependendo da espécie vegetal, como descrito por Brown e Hu (1998).

A espécie de planta e o estágio fenológico têm efeitos críticos sobre a mobilidade de todos os elementos, mas são fatores particularmente importantes para os elementos intermediários ou condicionalmente móveis.

Em particular, a mobilidade dos micronutrientes no interior das plantas é uma característica importante que determina o crescimento e a sobrevivência sob condições de menor disponibilidade de nutrientes. Três fatores se combinam para determinar a mobilidade global de um nutriente no floema: capacidade do nutriente de entrar no floema, capacidade do nutriente de se mover dentro do floema e capacidade do nutriente de se mover para fora do floema em direção aos tecidos-dreno.

A mobilidade de um determinado elemento ocorre em diferentes graus ao longo da vida da planta e pode variar significativamente entre as espécies. Os estádios de desenvolvimento que afetam a mobilização de micronutrientes incluem germinação das sementes, crescimento vegetativo e reprodutivo, senescência foliar e início de novo crescimento em espécies perenes.

Tabela 4.3. Classificação dos nutrientes quanto à mobilidade no floema (Epstein; Bloom, 2005).

| Móvel | Intermediários ou condicionalmente móveis | Pouco móveis |
|---------------------------|---|---------------------------|
| Potássio | Sódio | Cálcio |
| Nitrogênio | Ferro | Silício |
| Enxofre | Zinco | Manganês |
| Magnésio | Cobre | Boro (depende da espécie) |
| Fósforo | Molibdênio | |
| Boro (depende da espécie) | | |
| Cloro | | |

A mobilização dos nutrientes durante a formação de flores e sementes, bem como, em sequência, a germinação das sementes, são as fases mais críticas. Na verdade, a mobilização de nutrientes armazenados durante a germinação de sementes, particularmente em solos inférteis e áridos, é importante para o fornecimento de micronutrientes para as mudas jovens, antes que elas desenvolvam um sistema radicular apto para a absorção significativa de nutrientes do solo.

Durante a senescência foliar, a remobilização de nutrientes das folhas para os tecidos reprodutivos representa uma importante fonte de nutrientes para os frutos e sementes. Evidências recentes sugerem que o teor de nutrientes das sementes pode ser melhorado com aplicações foliares no momento certo, com subsequentes benefícios para o consumo humano (grãos tratados) e posterior germinação das sementes (após o plantio) (Cakmak et al., 2010; Dordas, 2006; Ozturk et al., 2006).

Em geral, há um baixo potencial para a remobilização de nutrientes foliares absorvidos enquanto os potenciais sítios de ligação para o elemento no interior da folha não estiverem saturados. Assim, a deficiência de nutrientes pode reduzir a mobilidade dos mesmos, uma vez que haverá muitos locais de ligação não saturados a serem preenchidos (saturados). A mobilidade dos nutrientes também pode permanecer baixa até que a integridade estrutural da folha comece a diminuir durante a senescência, quando são liberados os nutrientes que estavam anteriormente ligados firmemente. Este efeito é particularmente importante para os nutrientes encontrados nas estruturas permanentes, tais como parede celular, que apresentam baixas taxas de rotatividade, incluindo, por exemplo, alguns micronutrientes, como Zn, B e Cu. Quando as plantas são cultivadas em níveis deficientes ou marginalmente adequados de nutrientes, mais de 90% dos micronutrientes Cu, Zn e B estão presentes nas estruturas permanentes, particularmente na parede celular (Brown; Bassil, 2011; Brown et al., 2002; Zhang; Brown, 1999a). Nas espécies que apresentam mobilidade reduzida de B (Brown; Hu, 1998), as aplicações foliares do elemento são mais eficazes para melhorar a translocação quando o teor de B no tecido está adequado no momento da aplicação (Hanson, 1991; Leite et al., 2007; Will et al., 2011). Esta mesma hipótese foi aventada para Zn (Erenoglu et al., 2002; Zhang; Brown, 1999a) ao se observar uma grande remobilização do elemento para os grãos quando a adubação de solo foi combinada com a aplicação via foliar. Além disso, durante o desenvolvimento de grãos em plantas de trigo, as folhas bandeira, com teor suficiente de Cu, perderam mais de 70% do elemento, enquanto plantas deficientes perderam apenas 20% (Hill et al., 1979a, Hill et al., 1979b).

Esta relação entre estado nutricional da planta e remobilização do nutriente não ocorre com os elementos mais móveis N, P, K, S, Mg, B (em espécies que produzem polióis), Cl e Ni, pois uma pequena parte do conteúdo celular desses elementos no conteúdo celular está associada às estruturas permanentes, e cada um desses elementos também é móvel no floema. Em geral, a deficiência de N, P, K, Mg e S aumenta a senescência e acelera a remobilização dos mesmos.

A mobilidade dos micronutrientes tem efeito significativo sobre a ocorrência, expressão e correção de deficiências. Elementos móveis no floema podem se mover dos órgãos com relativa abundância em nutrientes para tecidos em crescimento, evitando que as plantas apresentem deficiência imediata de nutrientes ou diminuição no

crescimento quando a demanda por um determinado nutriente supera sua velocidade de absorção. É importante compreender o mecanismo preciso da mobilidade no floema, pois isso pode servir de base para a seleção ou engenharia genética de plantas com maior mobilidade no floema. A melhora na tolerância à deficiência de micronutrientes em curto prazo foi recentemente demonstrada para B (Brown et al., 1999). O conhecimento da forma química na qual os nutrientes são transportados no floema é importante para o desenvolvimento de formulações de fertilizantes foliares que imitem o processo natural da planta. O desenvolvimento de fertilizantes à base de polióis para o transporte de B, assim como os baseados em aminoácidos, foi racionalizado com base nesta compreensão, embora provas científicas de transporte do elemento na sua forma esterificada ainda não estejam disponíveis.

Qualquer discussão sobre o transporte no floema deve considerar que o processo é fortemente afetado pelo genótipo da planta, além de vários fatores externos e internos, embora algumas generalizações possam ser feitas. N, P, K, Ni, Mg, S, Cl e B (transportado por poliol) (Brown; Bassil, 2011) são considerados móveis no floema em todas as espécies, sendo as velocidades de transporte determinadas pelo conteúdo de nutrientes na folha e pela relação fonte-dreno. Os elementos Ca, B (não transportado por poliol) e Mn são imóveis em grande parte das plantas, exceto em algumas espécies (Ca e Mn são móveis em tremoço) e durante a senescência em algumas outras (Brown; Shelp, 1997; Graham et al., 1988, Jeschke et al., 1987). Os elementos intermediários ou condicionalmente móveis (Zn, Fe, Cu e Mo) podem ser relativamente móveis ou imóveis, dependendo da fenologia e do suprimento, o que será discutido posteriormente.

Intervalos típicos de concentração dos componentes da seiva do xilema e do floema nas plantas superiores são apresentados na Tabela 4.4.

Devido à mobilidade geralmente alta de N, P, K, Ni, Mg, S e Cl, pouca discussão sobre espécies e remobilização dependente da fenologia serão apresentados no presente texto. Os elementos N, K, P, S, Mg, Ni, Cl e B (em espécies produtoras de poliol) são altamente móveis no floema, com transporte impulsionado principalmente pela relação fonte-dreno e senescência de tecidos (Marschner, 2012). Os nutrientes móveis no floema frequentemente seguem um caminho tortuoso através das folhas (Figura 4.6) e são preferencialmente mobilizados das folhas para os frutos via floema, em vez de prosseguir diretamente para os tecidos-dreno e os frutos pelo fluxo de transpiração (Jeschke; Hartung, 2000).

A mobilidade no floema pode tornar-se particularmente elevada durante a maturação das sementes nas plantas anuais, pois a maior parte dos nutrientes é fornecida para as sementes por remobilização das folhas (Neumann, 1982). A extensão da remobilização é altamente específica para os elementos (Tabela 4.5), sendo que uma grande porcentagem do teor final de nutrientes na semente é derivada de nutrientes remobilizados da folha e não de uma 'nova' absorção (Marschner, 2012). Em muitas espécies, as necessidades de N nas sementes em desenvolvimento excedem a capacidade de suprimento pelas raízes e o déficit resultante provoca o catabolismo (degradação de proteínas da folha) e a transferência do N resultante e de outros nutrientes para a semente. O catabolismo da proteína foliar também tem efeito positivo sobre a disponibilidade de Cu e Zn para a remobilização para os tecidos reprodutivos (Hill et al., 1979b; Kutman et al., 2011).

Tabela 4.4. Concentrações de solutos orgânicos e inorgânicos nos exsudatos do floema (incisão na haste, pH 7,9-8,0) e do xilema (traqueal, pH 5,6-5,9) de *Nicotiana glauca* (Marschner, 2012).

| | Floema | Xilema (mg L ⁻¹) | Relação floema/xilema |
|-----------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Matéria seca | 170-196 | 1,1-1,2 | 155-163 |
| Sacarose | 155-168 | n.d. | |
| | | (µg mL ⁻¹) | |
| Amino compostos | 10.808 | 283 | 38,2 |
| Nitrato | n.d. ¹ | n.a. ² | |
| Amônio | 45,3 | 9,7 | 4,7 |
| K | 3.673,0 | 204,3 | 18,0 |
| P | 434,6 | 68,1 | 6,4 |
| Cl | 486,4 | 63,8 | 7,6 |
| S | 138,9 | 43,3 | 3,2 |
| Ca | 83,3 | 189,2 | 0,44 |
| Mg | 104,3 | 33,8 | 3,1 |
| Na | 116,3 | 46,2 | 2,5 |
| Fe | 9,4 | 0,60 | 15,7 |
| Zn | 15,9 | 1,47 | 10,8 |
| Mn | 0,87 | 0,23 | 3,8 |
| Cu | 1,20 | 0,11 | 10,9 |

¹ n.d.: não detectável.

² n.a.: não disponível.

A partir de Hocking (1980b).

Fatores que influenciam a remobilização relativa dos elementos pouco móveis no floema têm grande relevância para estudos sobre a eficácia das aplicações foliares.

O cálcio é geralmente imóvel no floema como consequência de sua baixa concentração no citoplasma e no floema, entre 0,1 e 10 mM (White; Broadley, 2003), bem como pelo impacto negativo do Ca na formação de calose e entupimento das placas crivadas do floema (Marschner, 2012). O fosfato é o principal ânion na seiva do floema e a translocação de cátions, como Ca²⁺, que formam fosfatos de baixa solubilidade, é limitada nos tubos crivados pelo produto de solubilidade desses compostos de P. Muitos distúrbios fisiológicos em frutos estão associados aos baixos teores de Ca, mas, devido à sua imobilidade no floema, o Ca aplicado nas folhas não é redistribuído das folhas pulverizadas para o fruto (Swietlik; Fausto, 1984). Pesquisas visando aumentar o teor de Ca nos frutos têm sido intensificadas devido à importância deste nutriente na qualidade de armazenamento de frutas e vegetais e à ocorrência de distúrbios por

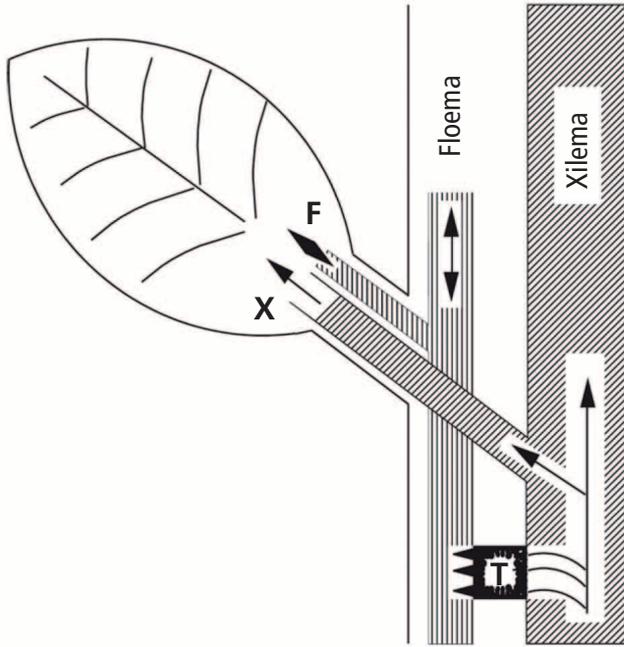


Figura 4.6. Esquema do transporte de nutrientes a longa distância no xilema (X) e no floema (F) do pecíolo de uma folha, e transferência do xilema para o floema mediada por uma célula de transferência (T) (Marschner, 2012).

Tabela 4.5. Remobilização de nutrientes na cultura de ervilha entre a floração e a maturação (Marschner, 2012).

| | N | P | K | Mg | Ca |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| Conteúdo em hastes e folhas (kg ha ⁻¹) | | | | | |
| Época | | | | | |
| Junho 8 (florescimento) | 64 | 7 | 53 | 5 | 31 |
| Junho 22 | 87 | 10 | 66 | 8 | 60 |
| Julho 1 | 60 | 7 | 61 | 8 | 69 |
| Julho 12 (maturação) | 32 | 3 | 46 | 9 | 76 |
| Variação após 22 de junho (%) | | | | | |
| | -63 | -73 | -30 | +10 | +21 |
| Conteúdo nas sementes (% do teor total de brotos) | | | | | |
| | 76 | 82 | 29 | 26 | 4 |

Baseada em Garz (1966).

deficiência de Ca (Blanco et al., 2010; Koutinas et al., 2010; Kraemer et al., 2009b; Lotze et al., 2008; Nielsen et al., 2005a; Peryea et al., 2007; Val; e Fernandez, 2011). Evidências da remobilização muito baixa de Ca de folhas pulverizadas para frutos são fornecidas em inúmeras publicações, sendo geralmente aceito que várias aplicações, bem como a aplicação simultânea de Ca nas folhas, caules e frutos sejam necessárias. Pulverizações no início da temporada parecem ser mais eficazes do que as de final de ciclo (Lotze et al., 2008; Peryea et al., 2007), provavelmente em consequência das diferenças nas características da folha, benefícios da aplicação por pulverização direta em frutos jovens, ou porque o tempo disponível possibilita múltiplas aplicações. Embora existam evidências sugerindo que a escolha da formulação de Ca possa afetar a quantidade de Ca no fruto, não está claro se isto é resultado da maior absorção ou do melhor transporte do nutriente (Lotze et al., 2008; Rosen et al., 2006).

O ferro é geralmente considerado de mobilidade intermediária nas plantas superiores e pode ser remobilizado em pequenas quantidades das folhas velhas para as mais jovens (Abadia et al., 2011; Fernandez et al., 2006; Fernandez et al., 2009). A concentração típica de Fe no floema é de $9,4 \text{ mg mL}^{-1}$, insuficiente para suprir a demanda da planta (Hocking, 1980) e o pH de 7,8 a 8,0 do floema favorece a insolubilidade de Fe^{3+} (Mass et al., 1988). Isto sugere que devam existir mecanismos para carregar ativamente o floema e que o Fe deva estar presente na forma complexada (Palmer; Guerinot, 2009; Waters; Sankaran, 2011; White; Broadley, 2009). O grau de mobilidade do Fe varia claramente com a espécie, fase de crescimento da planta e fornecimento de Fe, entre outros fatores (Garnett; Graham, 2005; Shi et al., 2011). Garnett e Graham (2005) observaram remobilização de níveis muito elevados de Fe e Cu e níveis moderados de Mn e Zn durante a senescência da brotação e enchimento de grãos em trigo. Estes resultados contrastam com estudos de campo nos quais se observou remobilização muito baixa de Fe ou Mn (Hocking, 1994; Pearson; Rengel, 1994). Tanto em plantas herbáceas como em citros, a mobilidade limitada do Fe aplicado via foliar em folhas novas é função de vários fatores, mas o mais importante é a fonte específica do nutriente (Abadia, 1992; Abadia et al., 2011; Fernandez et al., 2009). A este respeito, alguns relatos sugerem melhor translocação na planta de quelatos de Fe do que de sais inorgânicos (Basiouny; Biggs, 1976; Basiouny et al., 1970; Fernandez; Ebert, 2005; Fernandez et al., 2009).

O zinco é frequentemente mais móvel do que o Mn ou Fe na maior parte das espécies (Nowack et al., 2008; Zhang et al., 2010; Swietlik, 2002). Longnecker e Robson (1993) sugeriram que o movimento do Zn para fora das folhas velhas coincide com a senescência e confirmou a remobilização do Zn da folha bandeira para o grão em trigo (Herren; Feller, 1994). No trevo subterrâneo (*Trifolium subterraneum*), o Zn total nas folhas e pecíolos diminuiu à medida que as estruturas reprodutivas acumularam Zn (Riceman; Jones, 1958, 1960). A aplicação de ^{65}Zn em laranja 'Pêra' demonstrou que, após 120 dias, 14% do total de Zn absorvido foi translocado das folhas aplicadas para outras partes da planta (Sartori et al., 2008). Em outros estudos utilizando espécies de citros, Swietlik e Laduke (1991) encontraram evidências de pouco ou nenhum movimento do Zn das folhas pulverizadas, utilizando radioisótopo ^{65}Zn . Estes resultados sugerem que significativa remobilização de Zn possa ocorrer em algumas espécies durante o crescimento normal e em muitas espécies durante a senescência. As

concentrações de zinco da seiva do floema variaram de 3 a 170 mM (White; Broadley, 2009) e, em condições de abastecimento normal, apenas uma pequena porção de Zn pode ser fornecida através do floema.

Apesar de ser possível a remobilização do Zn no floema, a quantidade parece se limitar em 5% a 20% em todos os ensaios. A remobilização muito limitada de Zn, observada após as aplicações foliares, pode ser atribuída à má penetração ou à alta capacidade de ligação do Zn aos tecidos foliares (Zhang; Brown, 1999a), mas não implica que a mobilidade no floema foi limitada (Figura 4.7).

O **manganês** é geralmente considerado de baixa mobilidade na maior parte das espécies, mas esta pode ser influenciada pelo fornecimento de Mn no meio de crescimento (Brown; Bassil, 2011). Os primeiros estudos concluíram que o Mn tem mobilidade intermediária, menor que a de P e maior que a de Ca. Evidências experimentais de Romney e Toth (1954) mostraram que o ^{54}Mn radioativo poderia ser parcialmente translocado das folhas quando aplicado via foliar. Além disso, Nable e Loneragan (1984), utilizando ^{54}Mn , demonstraram que o radioisótopo permaneceu nos cotilédones e nas folhas velhas, com pouca ou nenhuma exportação de Mn a partir deles e limitada remobilização ou retranslocação nas folhas maduras. Pulverizações foliares de MnSO_4 , aplicadas por Swietlik e Laduke (1991) durante quatro anos em laranja 'Valência' (*Citrus sinensis* Osbeck) e toronja 'Ruby Red' (*Citrus paradisi* Macf.),



Figura 4.7. O zinco é altamente imóvel em árvores de pistache. O lado direito desta árvore recebeu fertilizante foliar na dose de 10 kg ZnSO_4 por 500 litros aplicados até escorrer, em setembro (início de pós-colheita), por pulverização manual a cada ano, por cinco anos. A metade esquerda da árvore não recebeu aplicações foliares. As aplicações repetidas de Zn corrigiram de forma eficaz (mas de forma ineficiente) a deficiência no lado direito pulverizado. No entanto, nenhum benefício significativo das aplicações de Zn foi observado no lado esquerdo não pulverizado (Cortesia de Kiyoto Uriu).

resultaram em aumento muito pequeno, mas mensurável, de 2 a 5 ppm de Mn em folhas novas. Hocking et al. (1977) relataram variação no acúmulo de Mn entre várias espécies de trevo, sendo a concentração em *Lupinus albus* L. consistentemente mais elevada do que em *Lupinus angustifolium* L., e as diferenças se manifestaram em função da magnitude com que a espécie mobiliza Mn das vagens para as sementes. Em trigo, teores de Mn aumentaram ao longo de toda a vida da folha e sequecer diminuíram durante a senescência (CF; Graham, 1995); Pearson; Rengel, 1994; Pearson et al., 1995). Everett e Thran (1992) também relataram que a mobilização de Mn nas folhas foi limitada, como evidenciado pelo aumento na quantidade de Mn nas acículas de pinheiro (*Pinus monophylla*) com o tempo. No entanto, evidências sugerem que o Mn é móvel no floema de *Ricinus communis* (Van Goor; Wiersma, 1976).

O molibdênio apresenta alta mobilidade no floema em soja, arroz e feijão (Brown; Bassil, 2011; Kannan, 1986), mas baixa mobilidade em muitas outras espécies (Masi; Boselli, 2011; Williams et al., 2004). Bukovac e Wittwer (1957) relataram que o Mo tem mobilidade intermediária e observou-se que em plantas nutridas com Mo houve remobilização das folhas durante a floração e o enchimento da vagem, enquanto em plantas deficientes o teor nas folhas aumentou ou se manteve constante, sugerindo pouca ou nenhuma remobilização (Jongruaysup et al., 1994; Jongruaysup et al., 1997).

O boro é o único elemento cuja mobilidade no floema é altamente dependente da espécie (Brown; Bassil, 2011; Brown; Shelp, 1997). Na maior parte das espécies de plantas, o B é em grande parte transportado pelo xilema e apresenta marcante imobilidade quando depositado na folha. Sugere-se que a imobilidade seja consequência da incompatibilidade do B com o floema ou do aprisionamento do “soluto”, processo no qual a alta mobilidade transmembrana do B favorece o movimento de volta de todo B do floema para o fluxo menos concentrado do xilema (para detalhes, consultar Brown e Bassil, 2011; Brown et al., 2002; Brown e Shelp, 1997). A mobilidade limitada no floema pode ocorrer em determinadas espécies sob condições de baixo suprimento de B (Stangoulis et al., 2010; Huang et al., 2008; Shelp et al., 1996; Stangoulis et al., 2001), sugerindo que transportadores induzidos pela deficiência sejam sobre-regulados¹⁶.

Em contraste com a maior parte das plantas, a remobilização do B das folhas maduras pode facilmente ocorrer principalmente em espécies que transportam polióis, e aplicações foliares de B são reconhecidamente eficazes no aumento da concentração em botões e flores, resultando em aumento da frutificação e rendimento em espécies de *Malus*, *Prunus*, *Olea*, *Coffea* e *Pyrus*. Brown e Hu (1996), empregando ¹⁰B, demonstraram que a remobilização do B pode ocorrer pela formação de ésteres de B com polióis (sorbitol, manitol ou dulcitol), que são estáveis quando a relação entre o poliól e o B excede 100:1. Plantas onde o B é móvel são muito menos suscetíveis à deficiência transitória, pois uma vez aplicado via foliar, o B pode ser remobilizado e suprir os tecidos não tratados. Este princípio, pelo qual a mobilidade no floema impacta a suscetibilidade à deficiência e melhora a resposta da planta aos fertilizantes foliares, é igualmente relevante para todos os elementos.

¹⁶ *Up-reguladed* no texto original. Significa aumento da concentração de um constituinte celular em decorrência de estímulo externo (N. do T.).

A imobilidade no floema aumenta a susceptibilidade à remoção de nutrientes em curto prazo, mas pode ser corrigida com a adubação foliar. Tabaco tipo selvagem, no qual o B é imóvel, e tabaco transgênico, contendo um gene que induz a mobilidade de B no floema, foram cultivados durante 38 dias em solução nutritiva contendo teor adequado de B (Figura 4.8). O B da solução foi removido no 39º dia e foi efetuada aplicação foliar diária de 250 ppm B à folha mais velha de ambos os cultivares. Após 24 horas de remoção do B do meio, as plantas de tabaco tipo selvagem rapidamente apresentaram sintomas de deficiência de B, incluindo aborto de flores, inibição da elongação da brotação e clorose (Figura 4.8a). O cultivar transgênico de tabaco, no qual o B é móvel, não apresentou deficiência do nutriente devido à maior capacidade de translocação do B do tecido velho para o jovem (Figura 4.8b) (Brown et al., 1999a).

Em valores normais de pH, o B está presente como H_3BO_3 , molécula não carregada, de baixo peso molecular, de permeabilidade relativamente alta na cutícula e na membrana e rapidamente absorvida pelas folhas (Picchioni; Weinbaum, 1995). Portanto, todas as



Figura 4.8. O boro é imóvel no cultivar natural de tabaco "tipo selvagem" (a) e altamente móvel no cultivar transgênico (b), no qual o gene para produção de sorbitol foi inserido (Brown et al., 1999). As plantas foram cultivadas durante 45 dias com teor de B adequado e então transferidas para meio livre de B por 72 horas. Após esse período, a deficiência de B foi significativa, incluindo aborto de flores no tipo selvagem, mas não no cultivar transgênico. A mobilidade do B no floema das espécies transgênicas impediu a deficiência, permitindo a reutilização do B anteriormente absorvido.

espécies apresentam rápida absorção de B no órgão pulverizado. No entanto, em espécies que transportam por polióis, as aplicações foliares de B também são transportadas rapidamente para fora da folha no fluxo do floema e se movem em direção aos tecidos-dreno, incluindo raízes, folhas jovens em expansão, órgãos reprodutores e frutos, o que demonstra a relevância da mobilidade no floema para a resposta da cultura à adubação foliar.

A mobilidade no floema tem efeito profundo sobre a capacidade da planta em absorver, translocar e se beneficiar dos fertilizantes foliares e, portanto, tem papel importante na determinação da sua eficácia.

Nutrientes imóveis no floema:

- A aplicação foliar de nutrientes imóveis no floema só beneficia os tecidos que recebem diretamente a pulverização foliar.
- A determinação do teor de nutriente nas folhas pulverizadas pode ser problemática devido à presença de resíduos de nutrientes não absorvidos sobre as superfícies das mesmas.
- Embora compense desenvolver formulações de nutrientes foliares com maior mobilidade, a necessidade mais imediata é a maximização da eficácia desses materiais sobre os tecidos pulverizados.

Nutrientes móveis no floema:

- A aplicação foliar de nutrientes móveis tem potencial para benefício sistêmico e de longo prazo.
- A quantidade limitada de nutrientes que pode ser aplicada e a rápida diluição dos nutrientes aplicados por mobilização dentro da planta reduzem o benefício potencial da aplicação foliar de nutrientes móveis no floema.
- Portanto, é difícil medir o impacto e os benefícios dos nutrientes foliares móveis no floema devido a sua mobilidade e diluição dentro da planta.

Para ambos os nutrientes, móveis e imóveis, o papel mais relevante da aplicação foliar é prevenir deficiências imediatas e transitórias que não possam ser sanadas rapidamente por aplicações no solo.

4.7. Conclusões

Este capítulo destacou as complexas interações entre ambiente, espécies de plantas, fase de crescimento, condições e época de aplicação sobre a eficácia dos fertilizantes foliares. Embora poucas “regras” específicas possam ser aplicadas a cada situação em particular, a compreensão dos princípios gerais que afetam a adubação foliar ajudará a tomar decisões mais embasadas.

Certezas

- Espécies diferem acentuadamente nas características de suas superfícies foliares e a previsão da resposta da cultura a qualquer formulação é atualmente impossível.
- O ambiente afeta todos os aspectos da adubação foliar: reações físicas e químicas das fontes aplicadas, arquitetura da planta, composição cuticular da folha e destino dos nutrientes, uma vez que entram na planta.
- A fenologia da planta também tem grande efeito na composição da cutícula da folha e, portanto, na eficácia da adubação foliar.
- A mobilidade do elemento no floema influencia grandemente a forma como os nutrientes foliares são utilizados pelas plantas adubadas.

Incertezas

- O conhecimento atual sobre os fatores que determinam a composição cuticular da planta e a resposta à adubação foliar é insuficiente para predizer ou manipular respostas da planta à aplicação foliar.
- Ainda não está esclarecido se os nutrientes aplicados via foliar, depois que entram no espaço celular, estão mais ou menos disponíveis ou móveis do que os nutrientes provenientes do solo.

Oportunidades

- Uma melhor compreensão dos princípios que regem o movimento dos nutrientes através da cutícula para os espaços celulares da folha é essencial para o desenvolvimento de melhores práticas e formulações de fertilizantes foliares.

5. Anos de prática – o aprendizado obtido no campo

A experiência adquirida por agricultores durante muitos anos, seja em pesquisas em ambiente controlado, seja no campo, produziu um acervo valioso, mas com dados e informações frequentemente confusos sobre a eficácia dos fertilizantes foliares. Neste capítulo, não se pretende apresentar uma revisão completa dos ensaios de campo com fertilizantes foliares, já que na maior parte deles os resultados não são explicados com base em princípios biológicos, físicos ou químicos e, portanto, não podem ser facilmente extrapolados além do contexto específico da cultura, localização e metodologia utilizada em cada estudo em particular. Para dar sentido aos ensaios de campo é necessária uma boa compreensão dos princípios subjacentes, conforme descrito nos capítulos anteriores. Este capítulo vai extrair da experiência de campo e integrar quaisquer princípios conhecidos estabelecidos para destacar a complexidade e as lacunas de conhecimento no uso de fertilizantes foliares na agricultura moderna.

5.1. Tecnologia de aplicação por pulverização

Grande parte da compreensão atual sobre as técnicas de pulverização é baseada na prática com os defensivos agrícolas, como herbicidas, inseticidas ou fungicidas, e há pouca informação específica disponível sobre a pulverização foliar de nutrientes. As informações fornecidas a seguir foram obtidas em estudos de tecnologia de aplicação, que geralmente podem ser aplicadas aos fertilizantes foliares. A técnica de aplicação por pulverização é um processo-chave que influencia a eficácia do fertilizante foliar. É um processo complexo que envolve: formulação do ingrediente ativo; atomização da solução; transporte do pulverizado até a superfície-alvo da planta e impacto da gotícula; espalhamento e retenção na superfície da folha; formação de depósitos e penetração na folha (Brazeo et al., 2004). A aplicação de um fertilizante foliar implica na passagem de um líquido através de um sistema de produção de névoa para produzir gotículas, que normalmente compreende diferentes tipos de pontas de pressão (Butler Ellis et al., 1997). A pulverização é inerentemente ineficiente uma vez que nem todas as gotículas do líquido atingem a planta-alvo devido a perdas relacionadas, entre outros, à reflexão da gotícula, escorrimento, deriva e evaporação no ar (Leaper; Holloway, 2002; Shaw et al, 1997, Wang; Liu, 2007).

- A técnica de pulverização influencia fortemente o desempenho da aplicação foliar dos nutrientes.
- A deriva do pulverizado é um problema comumente associado à aplicação foliar.

As características de uma ponta de pulverização¹⁷ agrícola são importantes para a aplicação de fertilizantes foliares, pois seu efeito interfere na eficiência do processo. O tamanho e a velocidade da gota afetam a estrutura das deposições da calda, bem como a deriva das gotículas (Nuyttens et al., 2009; Taylor et al., 2004). Além disso, o tamanho das gotículas pode influenciar a eficácia biológica da formulação aplicada e também os riscos ambientais associados ao tratamento. Assim, a pressão ideal na ponta de pulverização maximizará a eficiência de fornecimento da calda e a deposição da dose adequada na planta alvo, minimizando as perdas, como deriva de pulverizado e, igualmente importante, a exposição do usuário ao material aplicado (Nuyttens et al., 2007).

As pontas de pulverização podem fornecer gotas de tamanhos diferentes, dependendo do tamanho do orifício, forma da ponta e pressão utilizada (Zande et al., 2008a). Sistemas para classificação da qualidade de pulverização, que distinguem distribuições de tamanho de gota em fina, média ou grosseira, foram introduzidos nos últimos anos como meio de prever o potencial de deriva de pulverização, uma questão de crescente preocupação ambiental, especialmente no caso de defensivos (Hewitt, 2008; Zande et al., 2008b). Essa classificação de pulverizados com base no tamanho de gota permitiu a seleção de pontas de pulverização quanto à sua eficácia e potencial de deriva (Zande et al., 2008a,b).

A deriva de pulverização é definida como a quantidade de fertilizante foliar desviada para fora da área tratada por correntes de ar no momento da aplicação. A deriva é afetada por quatro principais fatores: condições meteorológicas, técnica de pulverização, características do ambiente e propriedades físico-químicas do líquido pulverizado (De Schampheleire et al., 2008). A dimensão das gotículas é determinada pela interação entre a técnica de pulverização (pressão e seleção de ponta de pulverização) e as propriedades físico-químicas do líquido aplicado (De Schampheleire et al., 2008).

Foram implementados métodos para diminuir a deriva, como o uso de equipamentos que reduzem a fração das gotículas finas ou que alteram a distribuição do tamanho das gotas (Jensen et al., 2001). Atualmente, há um crescente interesse na padronização dos protocolos para testar a eficácia de tecnologias de redução de deriva, visando minimizar o risco de contaminação ambiental com agroquímicos (Donkersley; Nuyttens, 2011; Khan et al., 2011).

Além das propriedades da ponta de pulverização e da solução, as características do dossel da planta, descritas no Capítulo 4, também afetam a taxa de retenção, espalhamento, molhamento e absorção do pulverizado foliar. Se antes da aplicação de nutrientes as folhas estiverem molhadas pela chuva ou orvalho, a taxa de retenção poderá diminuir (Zabkiewicz, 2002). A eficácia da aplicação depende, muitas vezes, do tamanho da gota com melhor cobertura, propiciada por gotículas menores, mais propensas a serem retidas pela superfície da folha, mas igualmente mais susceptíveis à deriva (Butler Ellis et al., 1997; Tuck et al., 1997).

O desenvolvimento de modelos de previsão do tamanho das gotas e desempenho da pulverização em condições de campo é difícil, devido aos inúmeros fatores envolvidos e à natureza complexa das misturas de agroquímicos empregadas (Liu, 2004; Miller; Butler Ellis, 2000; Steiner et al., 2006).

¹⁷ *Nozzle*, no original (N. do T.).

Tecnologias de pulverização eletrostática para uso agrícola, desenvolvidas nas últimas décadas (Law, 2001), apresentam grande potencial para melhorar o desempenho da aplicação foliar de agroquímicos, mas ainda não foram totalmente testadas para nutrientes foliares. Nessa tecnologia, o tamanho da gota é muito reduzido, proporcionando melhor cobertura; mas isso também aumenta o risco de deriva, bem como a evaporação das gotículas na superfície da planta, particularmente em climas áridos e semi-áridos. Além disso, a fim de assegurar que a superfície da planta seja adequadamente molhada, é necessário um pré-requisito para a absorção de nutrientes foliares, um tempo de aplicação mais longo. Nota-se um contraste com os dispositivos convencionais de pulverização, que proporcionam gotículas mais grosseiras e fornecem um volume de líquido mais elevado, que se deposita e molha a superfície da planta.

5.2. Formulações foliares e tecnologia de aplicação

Formulações de nutrientes foliares são muitas vezes aplicadas em misturas no tanque de pulverização com adjuvantes e/ou defensivos agrícolas compatíveis, de acordo com recomendações/especificações de renomados fabricantes de insumos agrícolas. O desempenho dos fertilizantes foliares, em combinação com alguns adjuvantes e/ou agroquímicos, pode diferir de uma pulverização isolada de nutrientes. Atualmente, não há como se prever teoricamente a eficácia relativa de misturas de nutrientes/adjuvantes/agroquímicos para aplicação foliar. A importância da formulação foliar combinada com adjuvantes foi descrita detalhadamente no Capítulo 3.

As propriedades físico-químicas das formulações foliares também podem influenciar o processo de aplicação e o risco de deriva de pulverização (De Schamphelire et al., 2008). Portanto, ao alterar as propriedades da solução aplicada pela adição de adjuvantes, pode-se influenciar os mecanismos de pulverização e o desempenho da gota sobre a superfície da folha (Miller; Butler Ellis, 2000). Certos aditivos de formulação podem induzir mudanças significativas na qualidade da pulverização, com efeitos sobre o tamanho, velocidade e estrutura das gotas (Butler Ellis et al., 1997). O aumento da viscosidade diminui a ocorrência de deriva pela formação de gotículas maiores (De Schamphelire et al., 2008). Por outro lado, a relação entre formulações com baixa tensão superficial, tamanho das gotículas e taxa de deriva não está totalmente compreendida (De Schamphelire et al., 2008).

5.3. Justificativa biológica para o uso de fertilizantes foliares

O uso de fertilizantes foliares como meio para superar as propriedades físicas e químicas adversas do solo ou os problemas de acesso ao campo está bem estabelecido e muitos exemplos de sua aplicação estão disponíveis. No entanto, o uso de fertilizantes foliares direcionado a atender demandas biológicas específicas, como a prevenção ou impedimento de deficiências que ocorrem devido à incompatibilidade dependente da fenologia entre a demanda da planta e a oferta de nutriente proveniente do solo, doravante denominada “deficiência transitória”, tem recebido pouca atenção. Em geral, os fertilizantes foliares são mais caros por unidade de nutriente, em comparação com uma quantidade equivalente de fertilizantes aplicados no solo, porém, os nutrientes

foliares fornecem qualidade, especificidade e rapidez de resposta, que não podem ser alcançadas de forma segura com a aplicação no solo. Embora existam poucos trabalhos de pesquisa publicados que identifiquem claramente a ocorrência de deficiências nutricionais críticas, mas transitórias, passíveis de serem corrigidas por meio da adubação foliar, existe fundamentação científica clara, bem como considerável experiência de campo, sugerindo que este fenômeno é agronomicamente importante.

A seguir, será abordada a relação entre a fase de crescimento e a resposta da planta à aplicação de fertilizantes foliares, através de uma análise integrada da experiência oriunda de ensaios de campo e de princípios biológicos estabelecidos.

5.3.1. Papel da fenologia da cultura e do ambiente na resposta da planta

A justificativa comercial relevante para o uso de fertilizantes foliares decorre da premissa de que eles oferecem uma vantagem específica sobre os fertilizantes de solo em determinados estádios fenológicos das culturas, quando uma alta demanda de nutrientes coincide com a oferta inadequada destes pelo solo e com deficiências no transporte de nutrientes essenciais dentro da planta. Bons exemplos incluem os períodos de rápido crescimento de frutos ou preenchimento de grãos; crescimento de início da primavera em espécies de folha decídua, quando o crescimento da brotação ocorre antes da absorção adequada de nutrientes da raiz; ou durante o crescimento rápido das plântulas, quando as temperaturas do ambiente favorecem o crescimento, porém baixas temperaturas do solo restringem a absorção de nutrientes. A imobilidade de nutrientes também pode resultar em deficiências mesmo em solos férteis, quando a demanda localizada no tecido vegetal excede a capacidade de redistribuição dos nutrientes no interior da planta.

O efeito da fenologia da cultura na resposta à adubação foliar é complexo e está relacionado tanto a efeitos físicos como biológicos (Tabela 5.1). Efeitos físicos incluem mudanças na estrutura e composição da folha, que podem alterar a penetração foliar e posterior utilização de nutrientes, e mudanças no tamanho e arquitetura do dossel, afetando diretamente a área superficial disponível para interceptar a pulverização.

Os efeitos biológicos são:

- Aumento da demanda por elementos específicos envolvidos em funções críticas das plantas durante a floração e frutificação em espécies decíduas, por exemplo, B ou Cu para o desenvolvimento do pólen e para crescimento;
- Restrição na absorção ou transporte de nutrientes do solo, devido à senescência, por exemplo, diminuição da absorção de N em sequência à formação de grãos em cereais;
- Ocorrência de demanda da brotação antes do desenvolvimento da raiz, por exemplo, no florescimento e desenvolvimento do fruto em espécies decíduas, ou condições desfavoráveis de raiz, como solo frio ou saturado na primavera;
- Diminuição do crescimento e da atividade devido à competição por carboidratos e metabólitos entre brotação e raiz, por exemplo, durante o crescimento do fruto;
- Restrição no transporte ou distribuição de nutrientes essenciais para órgãos críticos da planta, por exemplo, suprimento de Ca para frutos de maçã.

Tabela 5.1. Descrição dos processos que determinam a efetividade da adubação foliar em função das interações entre a fenologia da cultura e o ambiente.

| | |
|--|---|
| Limitação na capacidade de absorção de nutrientes do solo ocorre devido às condições do ambiente ou senescência da planta que limita a absorção radicular. | Durante o início da primavera, quando muitas espécies decíduas florescem e formam frutos e as temperaturas ou regimes de umidade do solo são desfavoráveis para a absorção de nutrientes do solo. |
| | Como consequência da senescência da planta que limita a atividade da raiz. |
| Períodos de pico de crescimento da cultura induzem a demanda que excede a oferta de nutrientes, mesmo em solo bem adubado. | Demanda de nutrientes para crescimento rápido do fruto ou enchimento de grãos pode exceder a capacidade de absorção mesmo em solos adequadamente fertilizados. A concorrência entre as raízes e a brotação durante os períodos de alta demanda pode reduzir a alocação de carboidratos para as raízes, restringir o crescimento e metabolismo delas, reduzindo a absorção de nutrientes. |
| A arquitetura da planta e o desenvolvimento dos órgãos cria demanda local de nutrientes que excede a capacidade de suprimento interno de nutrientes da planta. | Limitações no transporte de elementos imóveis no floema aos órgãos carnudos com conectividade vascular inadequada ou de baixa transpiração, por exemplo, deficiências de B ou Ca em frutas e órgãos carnudos e de B, Cu, Fe, Zn nas estruturas reprodutivas. Esgotamento de nutrientes devido à retirada rápida de nutrientes móveis em folhas adjacentes a órgãos reprodutores grandes e de rápido crescimento. |

A seguir, serão fornecidos exemplos selecionados nos quais os fatores ambientais e fenológicos contribuem para a eficácia dos fertilizantes foliares.

5.3.2. Influência do ambiente na eficácia das aplicações foliares durante a primavera

O clima e o ambiente de solo desfavoráveis frequentemente limitam a disponibilidade e absorção de nutrientes dos solos. Se estas limitações coincidem com os períodos críticos de demanda de nutrientes, a aplicação de fertilizantes foliares pode ser benéfica e, assim, a fenologia da planta no momento da limitação ambiental é crucial na determinação da necessidade da adubação foliar. Por exemplo, condições climáticas desfavoráveis durante o desenvolvimento reprodutivo podem ser economicamente devastadoras, enquanto condições desfavoráveis durante estádios vegetativos podem ter pouco efeito sobre a produtividade, especialmente se o tempo quente subsequente permitir a recuperação.

Os exemplos mais documentados desse fenômeno vêm de culturas arbóreas decíduas, nas quais a adubação foliar de primavera é amplamente praticada. Nos climas mediterrâneos e mais frios, primavera úmida excepcionalmente fria pode resultar em encharcamento e anoxia na raiz (baixo teor de oxigênio no solo), que reduz a absorção de nutrientes (Drew, 1988; Leyshon e Sheard, 1974; Robertson et al., 2009), a qual pode ser parcialmente aliviada

pela aplicação de nutrientes via foliar (Pang et al., 2007). Dong et al. (2001) e Hogue e Nielsen (1986) observaram que a translocação de nutrientes das raízes de macieiras é restringida por temperaturas baixas durante a antese. A ocorrência de frio e chuva antes do início de condições de temperaturas mais elevadas, que favorecem o rápido crescimento da parte aérea e floração, pode resultar em uma condição descrita como “Spring Fever”. Acredita-se esse efeito decorrer de deficiências transitórias dos elementos imóveis B, Cu e Zn, fundamentais para a brotação, desenvolvimento de tubo polínico, floração e expansão vegetativa. Em geral, as plantas contornam a deficiência quando as condições melhoram, embora seja possível ter uma perda considerável da produtividade, especialmente em espécies em florescimento que tiveram frutificação reduzida no início da estação de crescimento.

Embora todos os nutrientes sejam necessários para novo crescimento, as deficiências de B e Zn são particularmente críticas por causa da baixa mobilidade desses elementos na maioria das espécies e por apresentarem papéis essenciais no crescimento vegetativo e reprodutivo (Marschner, 2012).

O boro desempenha um importante papel na germinação do pólen e no crescimento do tubo polínico (Chen et al., 1998; De Wet et al., 1989; Jackson, 1989; Nyomora et al., 2000; Perica et al., 2001; Rerkasem; Jamjod, 2004; Robbertse et al., 1990; Schmucker, 1934). Aplicações foliares de B aumentaram a germinação do tubo de pólen e a frutificação em diversas espécies, incluindo amendoeira (*Prunus amygdalus* L.) (Nyomora et al., 1999), pereira (*Pyrus communis* L.) (Lee et al., 2009), oliveira (*Olea europea* L.) (Perica et al., 2001), cerejeira (*Prunus avium* L.) (Wojcik; Wojcik, 2006) e macieira (*Malus domestica* Borkh.) (Peryea et al., 2003).

A importância da fenologia na resposta da cultura ao B foi ilustrada em uma série de experimentos (Brown, 2001), onde se demonstrou que a aplicação foliar pode corrigir deficiências que não respondem à aplicação ao solo (Tabela 5.2). Aplicações foliares de B em plantas adultas de pistacheiro (Tabela 5.3) e nogueira (Figura 5.1) resultaram em aumento significativo na frutificação e produção somente na aplicação feita durante a fase final de dormência (pistacheiro) ou na fase de crescimento precoce de folhas¹⁸ (nogueira), imediatamente anterior à abertura da flor (Brown, 2001). Aplicações feitas em qualquer outra época do ano, incluindo aplicações no solo, foram ineficazes para aumento de produtividade. O benefício da aplicação foliar foi observada mesmo com altos valores de B na folha (>150 ppm B em pistacheiro e > 35 ppm em nogueira) e independentemente da aplicação de B no solo. Isso indica que o conteúdo adequado de B no solo e na folha na temporada anterior não garantiu que o teor ótimo de B estivesse disponível na floração e que a produtividade da planta pode ser afetada por deficiências transitórias localizadas, que respondem a aplicações foliares corretamente cronometradas. Na região onde foram conduzidos esses experimentos, a chuva pesada de inverno e persistentes nevoeiros úmidos podem ter lixiviado B dos botões florais e ter favorecido a resposta da cultura à aplicação foliar em pré-floração. De qualquer modo, aplicações foliares de B tiveram um papel único de reforço na frutificação do pistacheiro, provavelmente por fornecer B diretamente para as estruturas reprodutivas emergentes.

¹⁸ *Early leaf out* no original (N. do T.).

Tabela 5.2. Influência da aplicação de B, realizada em julho, no rendimento e teor de B no botão e folha de pistacheiro. Aplicação de B via foliar, em 1998, nas doses especificadas; aplicações manuais no solo durante um ciclo de irrigação, em julho de 1997. Rendimento e teor de nutriente determinados em 1998.

| Foliar (Fevereiro 1998) (B, mg L ⁻¹) | Produtividade (kg árvore ⁻¹) | Botões ----- (B, mg kg ⁻¹) ----- | Folhas (Julho) |
|--|---|---|----------------|
| 0 | 8,6 | 35 | 170 |
| 490 | 10,0 ¹ | 37 | 185 |
| 1.225 | 11,8 ² | 39 | 171 |
| 2.450 | 9,5 | 41 | 210 |
| Solo (Agosto 1997) (B, g árvore ⁻¹) | | | |
| 12 | 8,6 | 35 | 172 |
| 23 | 8,6 | 38 | 189 |
| 35 | 9,1 | 44 | 201 |
| 47 | 9,5 | 50 | 219 |

^{1,2} Denotam resultados superiores ao controle, com significância de 0,05% e 0,01%, respectivamente.

Tabela 5.3. Efeito da data de aplicação foliar de B (1.225 mg L⁻¹ B) na produtividade e teor de B em folha de pistacheiro.

| Data da aplicação | Estádio de desenvolvimento | Produtividade ¹ (kg) | B na folha em julho (mg kg ⁻¹) |
|-------------------|------------------------------|------------------------------------|---|
| 28-Fevereiro | Final de dormência | 64 ² | 188 |
| 19-Março | Início de formação de botões | 52 | 188 |
| 3-Abril | Florescimento | 54 | 187 |
| 17-Abril | Queda de folhas | 51 | 256 ² |
| 8-Maio | Desfolhamento total | 52 | 468 ² |

¹ Produção de fruto fresco por árvore.

² Significativamente maior que o controle a 0,01%.

Respostas similares à aplicação foliar de B imediatamente antes da floração foram observadas em oliveira, nogueira (Brown et al., 1999c; Keshavarz et al., 2011; Perica et al., 2001) e amendoeira (Nyomora et al., 1999). No entanto, na amendoeira o rendimento foi maximizado quando o B foliar foi aplicado tanto em setembro (pós-colheita) como em fevereiro (imediatamente antes da floração). A eficácia das aplicações em pós-



Figura 5.1. Efeito da deficiência de B na reprodução de noqueira (*Juglans regia*). As plantas receberam aplicações de B (2 kg ha^{-1} B) no solo em meados do verão de 1999, 2000 e 2001. Em um subconjunto delas foi pulverizada solução de 400 ppm B aos 14 dias antes do florescimento. Plantas de controle não receberam B no solo ou em aplicações foliares. As produtividades foram: controle, 1.280 kg ha^{-1} ; aplicações no solo, 2.060 kg ha^{-1} ; aplicação foliar, 4.592 kg ha^{-1} (Brown et al., 1999c).

colheita de B em amendoeira, mas não em pistacheiro ou noqueiras, é consequência da diferença de mobilidade do B nestas duas espécies (Brown; Hu, 1996). O boro é móvel no floema em amendoeira, e aplicações feitas em agosto são rapidamente translocadas das folhas para os botões em desenvolvimento para a utilização na primavera. Em contraste, o B é imóvel no pistacheiro, e as aplicações foliares em agosto forneceram pouco ou nenhum boro para os botões florais em desenvolvimento.

O **zinco** é cofator de mais de 300 enzimas e proteínas e tem efeito rápido e específico sobre a divisão celular, metabolismo do ácido nucléico e síntese de proteínas (Marschner, 2012). Em consequência tanto da demanda de Zn nos tecidos em crescimento, como das condições climáticas da primavera, muitas espécies apresentam deficiências de Zn no início da estação de crescimento.

A capacidade de resposta de muitas espécies (incluindo noqueira, pistache, macieira, abacateiro, noqueira pecan e macadâmia) ao Zn foliar também é maior na primavera (Huett; Vimpany, 2006; Keshavarz et al., 2011; Peryea, 2007; Zhang; Brown, 1999a,b), em parte porque, nas superfícies das folhas jovens, a penetração ocorre mais facilmente antes da plena expansão (Zhang; Brown, 1999b). Em muitas espécies de folha decídua, a deficiência de Zn pode ter efeito significativo sobre a produção e a fisiologia do pólen, anatomia floral e produtividade (Christensen, 1980; Pandey et al., 2006; Pandey et al., 2009; Sharma et al., 1990; Swietlik, 2002).

Em geral, aplicações foliares de Zn apresentam baixo grau de penetração na folha (1% a 5%) e mobilidade limitada no floema e, conseqüentemente, maior eficácia sobre os tecidos que recebem diretamente a pulverização (Christensen, 1980; Faber e Manthey, 1996; Huett; Vimpany, 2006; Keshavarz et al., 2011; Peryea, 2007; Zhang; Brown, 1999a). A magnitude da mobilidade do Zn no floema varia com a fenologia. Observou-se que o transporte de Zn para tecidos não pulverizados (incluindo raízes) foi baixo mas mensurável em muitas espécies (Faber; Manthey, 1996; Nielsen et al., 2005b; Sanchez et al., 2006; Zhang; Brown, 1999a), enquanto muitas evidências sugerem que o Zn aplicado imediatamente antes da senescência foliar em culturas de grãos aumenta significativamente a concentração de Zn nos grãos (Cakmak, 2008; Cakmak et al., 2010; Ebrahim; Aly, 2004; Erenoglu et al., 2002; Fang et al., 2008; Haslett et al., 2001; Kinaci; Gulmezoglu, 2007; Ozturk et al., 2006; Zhang et al., 2010).

Vários pesquisadores sugeriram um efeito sinérgico para aplicações conjuntas de B e Zn, que aplicadas durante a fase de pré-florescimento em macieira aumentaram o rendimento de 22% a 35% (Stover et al., 1999). Em noqueira (Keshavarz et al., 2011), concentrações de 0, 174 e 348 mg L⁻¹ de B e 0, 1.050 e 1.750 mg L⁻¹ de Zn, aplicadas de forma independente ou combinadas, mostraram que todas as aplicações de B e Zn, e combinações, tiveram efeito significativo sobre o crescimento reprodutivo e vegetativo. Valores de germinação do pólen, frutificação, crescimento vegetativo, peso de noz, porcentagem de amêndoa, comprimento de noz e de amêndoa e índice de clorofila foram todos mais elevados quando B e Zn foram aplicados simultaneamente nas concentrações de 174 e 1.050 mg L⁻¹, respectivamente.

A eficácia relativamente maior das aplicações foliares de Zn na primavera reflete, provavelmente, a necessidade específica de Zn durante a rápida expansão vegetativa e floral, o elevado grau de imobilidade no floema e a maior penetração do Zn nas folhas novas em relação às maduras. O alto grau de mobilidade do Zn observado em folhas senescentes de trigo e seu transporte eficaz para os grãos também sugerem que as plantas têm uma habilidade inerente para transporte de Zn e que as limitações à mobilidade são provavelmente de natureza física e não biológica.

É necessário o contínuo desenvolvimento de fontes e ajuste de épocas de aplicação de Zn para aumentar a mobilidade do nutriente e a longevidade das aplicações foliares de Zn.

Nitrogênio. Os resultados da aplicação foliar de nitrogênio na primavera são variáveis, dependendo da espécie, ambiente ou estado nutricional da planta no momento da aplicação, bem como da formulação utilizada. Em citros, a ureia aplicada via foliar é geralmente benéfica. Em ensaio de sete anos com laranja de umbigo, a aplicação foliar de ureia, imediatamente antes e durante a floração e expansão foliar, na dose de 0,23 kg árvore⁻¹ de N, dividida entre duas aplicações foliares, uma em fevereiro e outra no final de abril ou início de maio, mostrou rendimentos estatisticamente iguais aos obtidos com doses de 0,45 ou 0,91 kg árvore⁻¹ de N aplicadas ao solo como nitrato

de amônio (Sharples; Hilgeman, 1972). A importância do fornecimento adequado de N em citros, durante os estádios críticos de iniciação e desenvolvimento do fruto, sobre o rendimento e a qualidade foi demonstrada por vários pesquisadores (Alva et al., 2006a,b). Plantas que receberam ureia via foliar em meados de janeiro ou fevereiro, independente da aplicação de N no solo, tiveram produtividade significativamente maior e maior número de frutos por árvore por ano em comparação às árvores controle, que receberam apenas N no solo por três anos consecutivos (Ali; Lovatt, 1994).

Pesquisas sobre aplicação foliar no florescimento e pós-florescimento em citros têm mostrado benefícios na produtividade, presumivelmente pela maior retenção de frutos durante os dois períodos de queda fisiológica durante a primavera (Rabe, 1994; Sanz et al., 1987). Vários autores demonstraram que a aplicação foliar de ureia durante o processo de iniciação-diferenciação floral pode alterar o desempenho das flores (Ali; Lovatt, 1994; Chermahini et al., 2011; Rabe, 1994). As aplicações isoladas durante a frutificação e a “queda de junho” também foram eficientes no aumento da produção. Nestes ensaios, a ureia aumentou o teor foliar de N durante as primeiras 48 horas após a aplicação em tangerina Clementina ‘Cadoux’ (*Citrus reticulada* Blanco), mas este efeito desapareceu na 30ª hora após o tratamento. Observou-se que o aumento na produção foi devido a maior quantidade de frutos, visto que o tamanho dos mesmos não foi afetado pela ureia. De acordo com estes resultados, a ureia aplicada em pré-floração aumentou a iniciação e a intensidade do florescimento em tangerina Clementina e reduziu a frutificação alternada (El-Otmani et al., 2000). Na maior parte desses estudos, a aplicação de N foliar não elevou os teores de N nos tecidos à longo prazo e atuou principalmente para alterar a iniciação/diferenciação floral, frutificação e retenção. Estes resultados parecem sugerir que a ureia tem um benefício fisiológico, que vai além do simples fornecimento de N.

Fósforo. Aplicado via foliar, o P proporciona efeitos benéficos para uma série de culturas frutíferas. O aumento da frutificação (Albrigo, 1999), produção de frutos (Lovatt et al., 1988) e qualidade dos frutos (Albrigo, 1999) foram relatados em resposta à aplicação foliar de P realizada próximo ao período de florescimento ou durante a estação de crescimento.

É essencial garantir o pleno suprimento às plantas, com todos os elementos essenciais durante a primavera, para alcançar a produtividade ótima:

- É difícil prever a ocorrência de deficiência de nutrientes na época da primavera.
- As condições ambientais podem induzir deficiências de nutrientes de forma imprevisível.
- A aplicação preventiva de nutrientes foliares é frequentemente recomendada para culturas de alto valor comercial.
- Algumas respostas de culturas aos fertilizantes foliares são inexplicáveis e podem sugerir um efeito não nutricional.

5.3.3. Eficácia das aplicações foliares para florescimento e formação de grãos nas grandes culturas¹⁹

A aplicação foliar de nutrientes em culturas de cereais é cada vez mais utilizada, embora ainda não seja uma prática amplamente adotada. Numerosos ensaios com fertilizantes foliares foram realizados para várias culturas e condições de crescimento. Os resultados foram muito variáveis, em alguns casos demonstrando benefício substancial, nenhum efeito em outros e, por vezes, efeitos negativos (Barraclough; Haynes, 1996; Freeborn et al., 2001; Haq; Mallarino, 2005; Ma et al., 2004; Ma et al., 1998; Mallarino et al., 2001; Schreiner, 2010; Seymour; Brennan, 1995; Tomar et al., 1988).

Geralmente, os efeitos negativos podem ser explicados pela queima de folhas por ação direta dos sais, reduzindo a área foliar efetiva e a produção de fotossintatos (Barel; Black, 1979a; Bremner, 1995; Fageria et al., 2009; Gooding; Davies, 1992; Haq; Mallarino, 1998; Kaya; Higgs, 2002; Krogmeier et al., 1989; Parker; Boswell, 1980; Phillips; Mullins, 2004). Efeitos negativos da aplicação foliar de B em flores abertas também foram relatados (Brown, 2001; Nelson; Meinhardt, 2011) e podem ser consequência da perturbação no direcionamento de crescimento do tubo polínico, reduzindo, assim, a efetividade da fertilização (Dickinson, 1978; Robbertse et al., 1990).

Pesquisas com formulações foliares contendo P ilustram os desafios em interpretar o papel da fenologia e os protocolos experimentais na eficácia foliar. Aplicações de P foram efetuadas em várias culturas, como soja (Haq; Mallarino, 2005; Mallarino et al., 2001; Syverud et al., 1980), trigo (Batten et al., 1986; McBeath et al., 2011; Mosali et al., 2006; Noack et al., 2011), trevo (Bouma, 1969; Bouma, 1975), milho (Girma et al., 2007; Ling; Silberbush, 2002) e cereais (McBeath et al., 2011; Noack et al., 2011).

Syverud et al. (1980) obtiveram aumentos significativos com pulverizações semanais de polifosfatos na produção de milho e soja, sendo que baixas doses de P corrigiram a deficiência de meia estação do nutriente em trigo de inverno e resultaram em maior eficiência no uso do nutriente (Mosali et al., 2006). A aplicação foliar de P na fase inicial de crescimento do trigo aumentou o número de perfilhos férteis (Grant et al., 2001), mas não ficou bem estabelecido que este suprimento precoce de P aumentasse também o rendimento de grãos. Mosali et al. (2006) identificaram o estágio de crescimento 'Zadoks 32' como ideal para a aplicação foliar de P, pois aumentou tanto a absorção de P como a produção de grãos. Outros estudos (Batten et al., 1986; Hocking, 1994) mostraram que o acúmulo de P em plantas de trigo foi maior quando o nutriente foi aplicado antes da antese, sendo a absorção interrompida após a antese em trigo (Rose et al., 2007). A aplicação foliar das doses: 0; 2,2; 4,4 e 6,6 kg ha⁻¹ de P na forma de KH₂PO₄ na antese tardia em trigo evidenciou que a dose ideal é de 2,2 kg ha⁻¹ de P (BenBella; Paulsen, 1998). Da mesma forma, o KH₂PO₄ aplicado via foliar no trigo, em vários estádios de crescimento vegetativo e início do estágio reprodutivo, foi mais eficaz quando aplicado durante a floração (Zadoks 65) na dose de 2 kg ha⁻¹ de P (Mosali et

¹⁹ *Field crops* no original. Qualquer tipo de planta herbácea cultivada em larga escala em áreas de cultivo, principalmente culturas de grãos, forrageiras, oleaginosas e aquelas para produção de açúcar e fibras (não inclui fruteiras e culturas hortícolas) (N. do T.).

al., 2006). Em milho, a resposta para a aplicação foliar de 2 kg ha⁻¹ de P no rendimento de grãos foi maior nas fases de crescimento a partir da oitava folha até o pendoamento (Girma et al., 2007). Em geral, a época mais adequada para a aplicação de P foliar é durante o desenvolvimento inicial das vagens em soja (Gray; Akin, 1984), fechamento do dossel até a antese em culturas de cereais (Mosali et al., 2006; Girma et al., 2007) e no início do pendoamento em milho (Girma et al., 2007; Giskin; Efron, 1986).

A resposta de vários cultivares de soja ao suprimento foliar de N, P, K, S é esperada (Boote et al., 1978), para aplicações durante o enchimento de grãos (entre os estádios de crescimento R5 e R7). O fornecimento de N foliar em soja foi considerado eficaz para reabastecer o N nas folhas e resultou em rendimentos mais elevados, em contraste com a fertilização apenas no solo (Garcia; Hanway, 1976). A aplicação foliar de N em combinação com P, K e S, durante as fases de desenvolvimento R4 a R7, mostraram os melhores resultados (Haq; Mallarino, 1998; Poole et al., 1983a; Poole et al., 1983b). No entanto, outros estudos não reproduziram estes resultados (Boote et al., 1978; Parker; Boswell, 1980), talvez devido aos danos às folhas e consequente perda da área fotossintética e do estado nutricional da planta. As pulverizações foliares aumentaram as concentrações de N, P, K e S no tecido foliar sem qualquer efeito sobre a produtividade (Boote et al., 1978). Alguns nutrientes aplicados como fertilizantes foliares podem interagir de forma positiva com outros e melhorar a produtividade das culturas. Por exemplo, o S aplicado isoladamente na adubação foliar de soja não aumentou a produtividade de grãos, mas quando aplicado em combinação com N, P e K, a resposta foi positiva (Garcia; Hanway, 1976).

Foram relatados aumentos de produtividade para pulverizações foliares com N, P, K, S durante o período de enchimento de grãos de feijão (Neumann; Giskin, 1979). No entanto, as respostas de *Vicia faba* L. e *Phaseolus vulgaris* L. para N, P, K e S foram inconsistentes e até mesmo negativas (Day et al., 1979; Witty et al., 1980; Lauer, 1982), enquanto aplicações de Zn e N, P, K aumentaram o crescimento vegetativo e a qualidade de melão rendilhado e outras cucurbitáceas (Lester et al., 2006, 2010).

Em suma, o momento mais adequado para a aplicação foliar de macronutrientes é no desenvolvimento inicial da vagem na soja; do fechamento do dossel à antese em cereais; no início do pendoamento no milho e no início da floração no algodão. No entanto, embora existam muitos casos de resposta positiva às culturas para aplicações foliares de N, P, K e S, vários estudos muito bem conduzidos não detectaram quaisquer benefícios substanciais do P foliar ou misturas de fertilizantes foliares (Haq; Mallarino, 2005; Leach; Hameleers, 2001; Mallarino et al., 2001; Seymour; Brennan, 1995).

A diversidade nas respostas à adubação foliar das grandes culturas sugere influência substancial dos fatores: ambiente (clima, condições do solo, estado nutricional, fase de crescimento, condições durante a aplicação), espécies e formulação. Compreender as condições que possibilitam uma resposta positiva da cultura continua sendo um grande desafio.

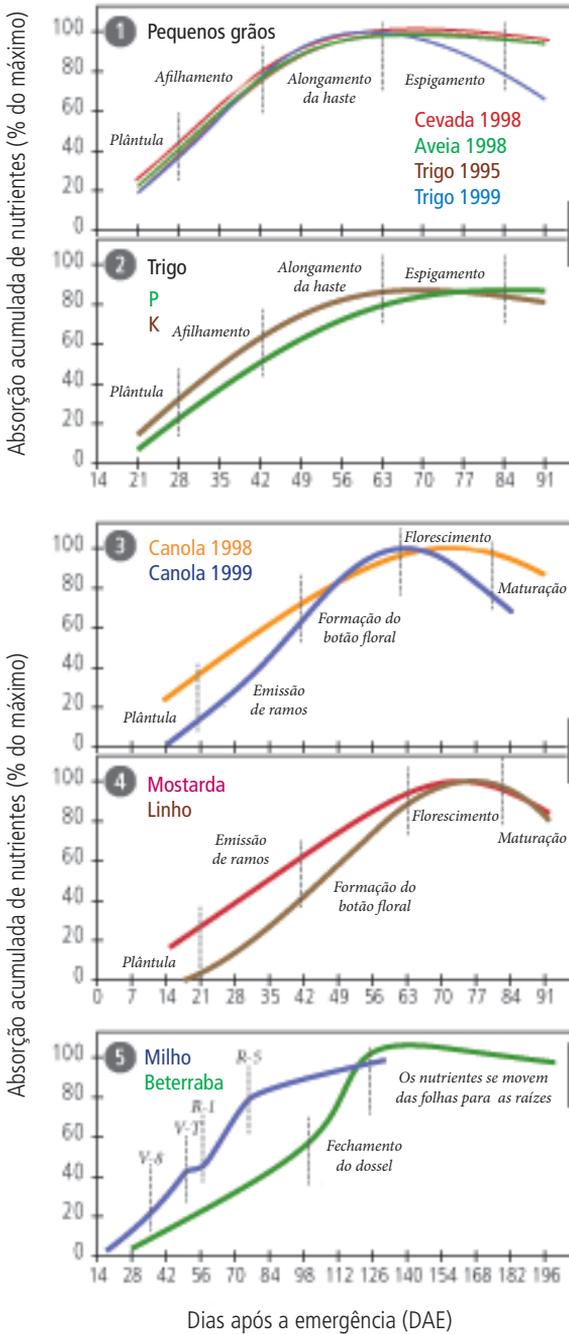
5.3.4. Adubação foliar durante os picos de demanda de nutrientes

Em geral, a demanda por nutrientes atinge seu pico durante a fase de máximo desenvolvimento vegetativo, em culturas anuais, e durante desenvolvimento dos frutos e nozes, em culturas arbóreas. Durante essas fases, pode-se alcançar 40% do acúmulo total anual de nutrientes ao longo de 10 dias (Figura 5.2) (Jones et al., 2009). Em amendoeira, a demanda por N é particularmente elevada durante os primeiros 60 dias de crescimento e pode exceder a 200 kg ha⁻¹ de N, enquanto a demanda máxima de K ocorre mais tarde no ciclo da cultura e tende a coincidir com os períodos de maior demanda por carbono (C) e de produção limitada de novas raízes.

Em muitas culturas perenes de alto valor, os fertilizantes foliares devem ser aplicados durante o período de maior demanda de nutrientes, sob a premissa de que a oferta no solo e a absorção pela raiz sejam insuficientes para atender à demanda, mesmo com adequada aplicação de fertilizantes no solo. Evidências deste fenômeno estão disponíveis para várias espécies. A ameixa francesa tem demanda particularmente elevada por K (até 280 kg ha⁻¹ ano⁻¹) à medida que as frutas acumulam açúcares, sendo que a maior parte dessa demanda ocorre de meados até o final do verão. Southwick et al. (1996), em um estudo comparativo sobre a aplicação de K foliar versus via solo em plantas de ameixa francesa, observaram que a aplicação foliar de KNO₃, em quatro vezes ao longo do período de crescimento, corrigiu a deficiência de K e possibilitou produtividades similares ou mais elevadas do que as aplicações no solo.

A rápida remobilização do K das folhas para os frutos reduziu as concentrações de K foliar, resultando em chamuscamento das folhas (sintoma de deficiência de K) e morte da brotação em ameixeira (Southwick et al., 1996) e noqueira pecan (Sparks, 1986). Este efeito ocorreu mesmo com teor elevado de K no solo, sugerindo que a demanda nas folhas imediatamente adjacentes às frutas excedia a capacidade de reabastecimento por compartimentos do solo. As pulverizações foliares parecem fornecer uma reposição mais rápida, particularmente em solos fixadores de K e P, onde as taxas de difusão podem ser insuficientes para satisfazer a demanda, também agravada pela redução na produção de novas raízes, que ocorre durante o verão em muitas espécies. Muitas vezes durante o verão, a absorção de nutrientes pelas raízes também é reduzida em plantas sob estresse hídrico e a aplicação foliar oferece um caminho alternativo para a entrada de nutrientes.

Em pistacheiro, os principais períodos de acúmulo de N coincidem com a fase de crescimento na primavera e na época de preenchimento de nozes. O acúmulo de K segue o mesmo padrão do acúmulo de N. Essa demanda por nutrientes pode ser suprida por redistribuição ou absorção. A alta demanda por K e N durante anos de frutificação, particularmente durante o crescimento da primavera e preenchimento de nozes, sugere que qualquer redução da absorção de nutrientes pela raiz durante esses períodos pode resultar em prejuízo ao crescimento dos frutos e à produtividade (Rosecrance et al., 1996; Rosecrance et al., 1998b). A demanda de nutrientes por grandes colheitas (frutificação pesada) em pistacheiro pode resultar em deficiências de nutrientes muito localizadas, mas pronunciadas nas folhas imediatamente adjacentes aos cachos de nozes, mesmo em solos



Absorção acumulada de nutrientes ao longo do tempo, expressa como porcentagem do acúmulo máximo, em grãos de sequeiro de primavera, em Saskatchewan; (1) N em trigo, aveia e cevada em 1998, e N em trigo em 1999, (2) P e K em trigo, em 1998.

Absorção acumulada de N como porcentagem de acúmulo máximo em: (3) canola, em 1998 e 1999; (4) mostarda e linho, em 1998, em Saskatchewan.

Absorção acumulada de N como porcentagem de acúmulo máximo em milho, em Manitoba (V-8 = folha 8, VT = surgimento da folha bandeira, R-1 = espigamento, R-5 = dente) e em beterraba açucareira, na França.

Figura 5.2. Padrões de acúmulo de nutrientes, em porcentagem do acúmulo sazonal total, durante a estação de crescimento em seis culturas (Adaptada de Jones et al., 2009).

bem fertilizados (Figura 5.3). Um padrão semelhante de deficiência pode ser observado no esporão imediatamente adjacente a uma fruta em amendoeiro (Figura 5.4).

O melão rendilhado (*Cucumis melo* L.) responde muito bem à pulverização foliar de K (Jifon; Lester, 2009; Lester et al., 2010; Lester et al., 2006), visto que o teor de açúcar dos frutos está diretamente relacionado ao transporte de sacarose no floema para o fruto, conduzido pelo K, e durante o rápido crescimento dos frutos de melão rendilhado, quando a fertilização do solo pode ser inadequada devido à baixa capacidade de absorção através da raiz. Sob tais condições, a suplementação de K por meio de pulverizações foliares é muito eficaz para a melhoria da qualidade dos frutos.

O algodoeiro tem uma demanda muito alta por K e é sensível às condições que limitam a disponibilidade de K, como a seca do solo durante os períodos críticos de demanda. Picos de demanda por K ocorrem na fase de enchimento do capulho, quando uma maior carga de capulho e a produtividade potencial resultam em maior demanda (Gwathmey et al., 2009; Mullins; Burmester, 1990). A aplicação foliar tardia de N também é prática comum em grande parte das regiões produtoras de algodão do mundo e muitos estudos demonstram os benefícios das aplicações de N foliar, mesmo sob altas taxas de N no solo (Bondada et al., 1999; Gerik et al., 1998; Oosterhuis; Bondada, 2001) (Tabela 5.4). Tal como acontece com o K, os benefícios das aplicações foliares de N no final do ciclo da cultura são fortemente dependentes da força do tecido dreno e da fenologia da cultura (Oosterhuis; Bondada, 2001).



Figura 5.3. Deficiência grave de K e de N nas folhas imediatamente adjacentes ao cacho de nozes de pistacheiro (*Pistacia vera*). As deficiências podem ocorrer mesmo em pomares sob adubação pesada, e aplicações foliares de KNO_3 direcionadas corrigem de forma eficaz esses sintomas foliares (Brown, resultados não publicados).

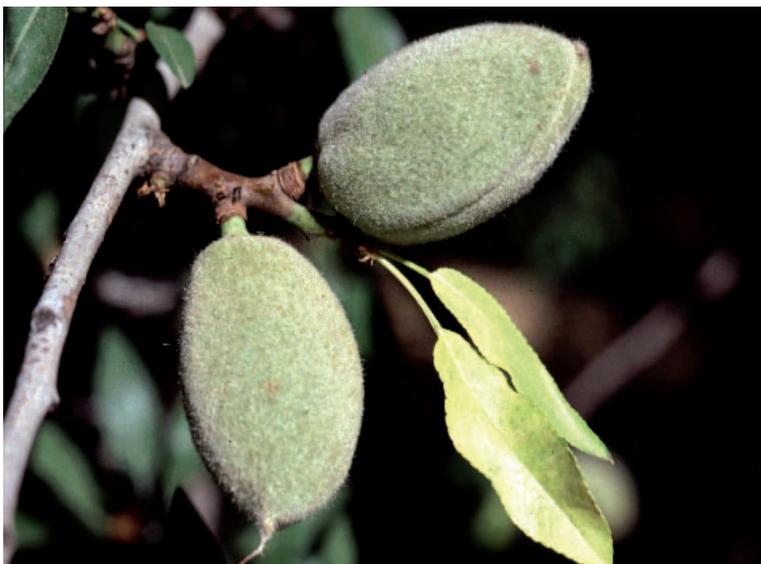


Figura 5.4. Deficiências multielementares em folhas imediatamente adjacentes aos dois esporões frutíferos (F2) de amendoeira. Nota-se a ausência de deficiências aparentes nas folhas verdes dos esporões não-frutíferos (NF) vizinhos, da mesma árvore (Brown, não publicado).

Tabela 5.4. Influência da aplicação foliar de K na fase de preenchimento do capulho sobre a carga de capulho, teor de N foliar e produtividade do algodoeiro (Oosterhuis; Bondada, 2001).

| Fertilizante (kg ha ⁻¹ N) | Carga de capulho | N foliar (kg ha ⁻¹ N) | Produtividade (Sementes, kg ha ⁻¹) |
|---|------------------|-------------------------------------|---|
| 50 | Baixa | 0 | 783 cd ^a |
| 50 | Baixa | 50 | 970 bc |
| 50 | Alta | 0 | 1.035 b |
| 50 | Alta | 50 | 1.258 a |
| 100 | Baixa | 0 | 776 d |
| 100 | Baixa | 10 | 782 bcd |
| 100 | Alta | 0 | 884 b |
| 100 | alta | 20 | 1.170 a |

^a Médias dentro da mesma coluna seguidas por letras iguais não diferem significativamente a P ≤ 0,05.

5.3.5. Aplicações de pós-colheita e final de estação

A aplicação foliar de nutrientes no final do ciclo (pós-colheita) é uma prática comum em muitas espécies de árvores de folhas decíduas, acreditando-se que o estado nutricional possa ser melhorado para o período de floração de primavera. No entanto, existem diferenças consideráveis na saúde e na longevidade da folha durante o período de pós-colheita que dependem das espécies e dos cultivares. Assim, o início do ciclo da cerejeira, videira, damasqueiro e pessegueiro podem coincidir com o período substancial de função plena na folha em pós-colheita, enquanto espécies tardias, como amendoeira, pistacheira, nogueira, macieira e pereira têm função foliar muito pouco ativa em pós-colheita. Em geral, as evidências sugerem que as vantagens associadas à aplicação foliar de nutrientes durante o período de pós-colheita são maiores para nutrientes móveis no floema (N, K, bem como B em espécies que facilmente transportam B), embora o potencial benefício de todas as pulverizações de nutrientes seja diminuído à medida que as plantas e árvores se aproximam da abscisão foliar. Para os nutrientes imóveis no floema, principalmente Ca, Fe, Mn e Zn, não parece haver vantagem alguma em suprir as plantas com esses elementos durante o período tardio de pós-colheita (Faber; Manthey, 1996; Huett; Vimpany, 2006; Nielsen et al., 2005b; Peryea, 2006, 2007; Sanchez et al., 2006). A aplicação foliar de ureia é rotineiramente utilizada para fornecer N às árvores que entram em dormência (Dong et al., 2002, 2005a; Sanchez; Righetti, 2005; Sanchez et al., 1990; Shim et al., 1972). Aplicações de ureia no outono aumentaram o teor de N total do esporão dormente, botões florais e frutificação de macieiras na temporada seguinte (Guak et al., 2004). Aplicações de ureia de final do ciclo são mais bem toleradas, pois a fitotoxicidade é uma preocupação menor em folhas senescentes. Em pessegueiro, o limite de fitotoxicidade na maior parte da fase de crescimento é atingido para concentrações de ureia aplicada via foliar, entre 0,5 e 1,0%, e, conseqüentemente, várias aplicações são necessárias para atender a demanda das árvores. Preocupações com fitotoxicidade diminuem antes da queda natural das folhas, quando podem ser aplicadas concentrações mais elevadas de ureia (5% a 10%) (Johnson et al., 2001). Tagliavini et al. (1998) e Toselli et al. (2004) também relataram que as folhas de pessegueiro são capazes de absorver uma proporção significativa do N das pulverizações foliares interceptadas pelo dossel, e Scagel et al. (2008) relataram que a aplicação de ureia no outono promove maior crescimento na primavera e, como resultado, pode ser necessário modificar as doses da adubação de primavera para dar conta do aumento da absorção ou da demanda de alguns nutrientes.

5.3.6. Fertilização foliar e qualidade da colheita

Fertilizantes foliares podem ser usados para melhorar a qualidade das culturas quanto aos teores de proteína e de Zn nos grãos (Cakmak, 2008; Cakmak et al., 2010; Erenoglu et al., 2002). Vários estudos em trigo (*Triticum* sp.) demonstraram que a aplicação foliar de N aumentou o teor de proteína no grão. Na escolha da época ideal para aplicação de N em trigo, observou-se que a aplicação foliar de N em pós-polinização aumentou

a concentração de proteína nos grãos (Blandino; Reyneri, 2009; Bly; Woodard, 2003; Gholami et al., 2011; Pushman; Bingham, 1976; Varga; Svecnjak 2006; Woolfolk et al., 2002). Os benefícios das aplicações foliares no final do ciclo são influenciados pelo cultivar e pelo estado nutricional da planta em N (Varga; Svecnjak, 2006).

Resultados de Dong et al. (2009) mostraram que a aplicação de Ca em pré-colheita e de B em laranja de umbigo “Cara Cara” (*Citrus sinensis* L. Osbeck) teve efeito significativo sobre a rede de polímero das membranas reticuladas dos segmentos da fruta, e os níveis de expressão das enzimas poligalacturonase, pectinesterase e b-galactosidase foram significativamente reduzidos pela aplicação em pré-colheita de Ca e B, isolados ou em combinação. Esses tratamentos aumentaram o conteúdo de fibra dietética total, fibra alimentar insolúvel, protopectina e celulose, mas diminuíram a fibra alimentar solúvel e a pectina solúvel em água. Frutos de tangerina ‘Fortune’ mostraram efeitos positivos da aplicação de Ca na redução de doenças da casca (Zaragoza et al., 1996 {Ait-Qubahou, 2000 # 1709}).

Aplicações de Ca e K na casca de tangerina ‘Fortune’ em pré-colheita, aumentaram o conteúdo mineral na colheita (El-Hilali et al., 2004). A pulverização foliar das plantas com fertilizantes contendo N, Ca e K, quatro semanas antes da colheita, reduziu significativamente o aparecimento de distúrbios da casca depois da armazenagem a 4 °C e 8 °C, e uma pulverização de pré-colheita com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e KNO_3 melhorou o conteúdo mineral da casca dos frutos na colheita.

5.4. Impacto do estado nutricional da planta sobre a eficácia dos fertilizantes foliares

O estado nutricional da planta pode ter efeito significativo na resposta à aplicação de fertilizantes foliares, variando de acordo com a espécie de planta, nutriente e duração da deficiência. A deficiência persistente de nutrientes pode reduzir a absorção foliar, alterando a composição física e química da folha, reduzindo o tamanho do dossel ou alterando a fenologia da cultura. Deficiências de curto prazo também podem aumentar a absorção, aumentando a atividade dos mecanismos de respostas à deficiência (“ativadores de absorção”), ou como consequência da relativa abundância de sítios de ligação insaturados com os nutrientes deficientes. O transporte de nutrientes do local de aplicação também pode ser melhorado em condições de deficiência, como consequência dos gradientes de potenciais químicos que favorecem o movimento dos nutrientes a partir do local de absorção. Por outro lado, a suficiência dos nutrientes pode favorecer a absorção foliar, aumentando o crescimento de novas brotações e o tamanho do dossel, como descrito anteriormente (Capítulo 4.1.). De acordo com a Lei do Mínimo de Liebig, a resposta da cultura à maior oferta de um único nutriente é maximizada quando todos os demais elementos essenciais estão presentes em quantidades adequadas. O texto a seguir fornece exemplos de cada um desses processos.

Marschner (2012) concluiu que se a quantidade de um dado nutriente mineral nas folhas for extremamente baixa, então sua capacidade de absorver esse nutriente é limitada pelas mudanças irreversíveis em seus tecidos. Este princípio foi demonstrado recentemente em

estudos sobre deficiência de Fe, nos quais ocorreram mudanças significativas na membrana cuticular como resultado da clorose de Fe (Fernandez et al., 2008b). Plantas deficientes em ferro tiveram alteradas a morfologia, as propriedades mecânicas da epiderme, a parede celular e os feixes vasculares. Nas folhas foram identificados problemas hidráulicos (Eichert et al., 2010; Fernandez et al., 2008b), em função das rupturas na formação da cutícula, causadas pela produção limitada de material lipídico, o que também pode ter ocorrido nas membranas tilacóides de cloroplastos de pereira e pessegueiro sob deficiência de Fe (Abadia et al., 1988; Abadia, 1992; Abadia et al., 2011; Monge et al., 1993).

A deficiência de N nas folhas de citros induziu o aumento na concentração de cera epicuticular (Bondada et al., 2006; Bondada et al., 2001), e resposta análoga foi observada em acículas de *Pinus palustris* com baixo teor de N, as quais apresentaram maiores concentrações de cera epicuticular em relação àquelas com teor elevado de N (Prior et al., 1997). O aumento na cera epicuticular reduz a absorção foliar, diminuindo o processo de transporte transcuticular e aumentando a proporção de alcanos de cadeia longa, que alteraram a morfologia da cera epicuticular, conforme observado em abeto 'Douglas' (Chiu et al., 1992). A deficiência de N também pode afetar a absorção, reduzindo a expansão foliar e o crescimento da brotação, resultando em folhas e hastes menores, com cutículas mais grossas e mais cera epicuticular por unidade de área foliar.

No entanto, uma redução na absorção de N sob deficiência de N nem sempre é observada. Estudos empregando ureia enriquecida com ^{15}N , realizados por Klein e Weinbaum (1984), não conseguiram relacionar o teor em N na planta e a absorção foliar da ureia. Observou-se absorção comparável da ureia aplicada via foliar em oliveira 'Manzanillo' com suficiência ou deficiência de N e detectou-se uma retenção 17% maior de N da ureia nas plantas deficientes em N em relação àquelas com concentração adequada. A absorção foliar de N em oliveiras deficientes neste nutriente foi maior do que naquelas com teor ideal (Fernandez-Escobar et al., 2011). A absorção foliar de N da ureia em citros diminuiu com o aumento do teor total de N foliar (Leacox; Syvertsen, 1995). A resposta da planta à aplicação foliar também é afetada pelo estado nutricional em K; a absorção do Rb (um íon análogo a K) por folhas de oliveira foi reduzida em plantas com baixo teor de K e sob escassez de água, em comparação com aquelas cultivadas em meio rico em K (Restrepo-Díaz et al., 2008a). O teor de K em plantas de oliveira aumentou significativamente quando a concentração de KCl aplicado via foliar aumentou, mas apenas em plantas cultivadas em solução nutritiva com baixo teor de K (KCl 0,05 mM) (Restrepo-Díaz et al., 2008a). Isto pode ocorrer em resposta às alterações na cutícula da folha, como descrito anteriormente. A redução da absorção de Rb, aplicado via foliar, por folhas de oliveira sob estresse hídrico pode explicar a resposta irregular de oliveiras de sequeiro à aplicação foliar de K e pode estar relacionada aos efeitos do estresse hídrico nas folhas, bem como com a expansão do dossel (Arquero et al., 2006; Restrepo-Díaz et al., 2008a,b; Restrepo-Díaz et al., 2009) ou redução da abertura estomática (Fischer; Hsiao, 1968).

Folhas deficientes em boro absorveram quantidades significativamente menores de ^{10}B , em comparação com folhas nutridas (9,7% da dose aplicada contra 26% a 32%, respectivamente) (Will et al., 2011). Na ausência de fornecimento de B pela raiz, observou-se 30% de absorção foliar de B, em plantas cultivadas em concentrações de 10,

30 e 100 μM B. A quantidade absoluta de B, aplicado via foliar, mobilizada para fora da zona de aplicação foi menor quando não se forneceu B pela raiz (1,1% da dose aplicada) em comparação com a dose de 100 μM B (2,8%). A limitada absorção foliar de B em folhas deficientes nesse elemento foi provavelmente causada pela redução na permeabilidade da superfície foliar (Will et al., 2011). Em plantas cultivadas sem fornecimento de B, os estômatos tornaram-se encolhidos e fechados, o que poderia causar redução de absorção de nutrientes foliares via estomática (Eichert; Burkhardt, 2001; Eichert; Goldbach, 2008). Possivelmente, a deficiência de B também induziu alterações na estrutura cuticular, como relatado para a deficiência de Fe em pessegueiros e pereiras (Fernandez et al., 2008b). Vários autores detectaram maior mobilidade de B aplicado via foliar e ao solo durante estádios reprodutivos sob condições de deficiência de B (Huang et al., 2008; Liakopoulos et al., 2009; Marentz et al., 1997; Shelp, 1988; Shelp et al., 1996). Este efeito pode ser consequência da melhoria na atividade dos canais transportadores de B sob deficiência desse nutriente (Miwa et al., 2010); melhoria do transporte de B no floema para o tecido reprodutivo sob deficiência (Huang et al., 2008; Will et al., 2011) ou pelo estímulo na produção de poliols, que facilita o transporte de B (Liakopoulos et al., 2009).

Embora existam poucos trabalhos que focalizem a interação entre deficiência de nutrientes, fenologia, expansão de dossel e absorção foliar, supõe-se que as condições de crescimento que otimizam a expansão foliar, desenvolvimento do dossel, reprodução, crescimento e senescência dos frutos aumentarão a absorção e remobilização de nutrientes foliares. Klein e Weinbaum (1984) observaram que o parcelamento do N aplicado via foliar parece estar ligado indiretamente ao estado nutricional em N da planta e o transporte para fora das folhas foi aumentado em árvores de crescimento mais vigoroso e ricas em N. Além disso, concluiu-se que, dependendo do estado nutricional em N, pode haver desacoplamento entre o estado nutricional de N da árvore, absorção foliar e mobilidade de N dentro da planta, quando a ureia é aplicada via foliar. Outros autores (Sanchez; Righetti, 1990; Sanchez et al., 1990; Tagliavini et al., 1998) demonstraram que a remobilização do N foliar antes da abscisão natural foi afetada pelo estado nutricional de N da planta.

Em macieiras, folhas com maior teor de N absorveram maior fração do N aplicado (Cook; Boynton, 1952) e responderam melhor à aplicação de Mg (Forshey, 1963), bem como à aplicações foliares em geral (Swietlik; Faust, 1984). Embora a quantidade de ^{65}Zn absorvido pelas folhas de trigo não fosse afetada pelo estado nutricional em Zn das plantas (Erenoglu et al., 2002), a suplementação de N resultou em maior teor de N no grão e um importante reforço no transporte do ^{65}Zn foliar para o grão e, por conseguinte, aumento da concentração (Cakmak et al., 2010). A melhoria na absorção foliar de nutrientes em árvores supridas com todos os demais nutrientes provavelmente se deva ao melhor estado fisiológico geral da planta, bem como a maior disponibilidade de uma superfície absorptiva (maior dossel) e maior força de dreno dos órgãos em desenvolvimento.

O estado nutricional da planta tem efeitos previsíveis, mas não necessariamente preditivos da resposta aos fertilizantes foliares.

- Plantas com estado nutricional adequado tem menor chance de responder à adubação foliar, embora a capacidade da planta em responder a um determinado nutriente aplicado via foliar seja dependente do nível adequado de todos os demais nutrientes na planta.
- O estado nutricional pode alterar o tamanho e a estrutura da planta e, conseqüentemente, mostrar efeitos complexos na resposta da cultura.

5.5. Fontes e formulação de nutrientes para pulverização foliar

A literatura disponível evidencia que fontes e formulações de fertilizantes foliares afetam a absorção e que as diferenças observadas são função do tipo de nutriente e espécie de planta. Diferenças na resposta podem ser atribuídas à forma química do nutriente; propriedades físico-químicas (tamanho molecular, solubilidade, volatilidade, partição, carga, higroscopicidade e ponto de deliquescência); íons acompanhantes e presença de aditivos e adjuvantes. A análise que se segue é limitada a exemplos que permitam destacar princípios gerais, em vez de resultados específicos para cada produto.

A aplicação foliar de ureia, nitrato de cálcio e sulfato de amônio mostrou efeitos semelhantes no aumento da concentração de N em folhas de macieira (*Malus domestica* Borkh) (Boynton, 1954; Rodney, 1952). A ureia é frequentemente usada em pulverizações foliares, pois é rápida e eficientemente assimilada (Bi; Scagel, 2008; Bondada et al., 2001; Cheng et al., 2002; Chermahini et al., 2011; Dong et al., 2002; Dong et al., 2005a; Gooding; Davies, 1992; Guvenc et al., 2006; Johnson et al., 2001; Laywisadkul et al., 2010; Rosecrance et al., 1998a; Shim et al., 1972; Xia; Cheng, 2004; Yildirim et al., 2007). As principais limitações à ureia estão associadas com a toxicidade em folhas e danos aos frutos, quando as doses excedem a tolerância da planta. Além disso, a toxicidade e danos também podem ser associados a maiores teores de biureto neste fertilizante (Fisher, 1952; Gooding; Davies, 1992; Johnson et al., 2001; Krogmeier et al., 1989; Strik et al., 2004; Witte, 2011).

Bowman e Paul (1992) mostraram taxas de absorção de N comparáveis para as fontes ureia, nitrato e amônio em azevém (*Lolium perenne* L.). Isto contrasta com a maior parte dos resultados que demonstram maior taxa de absorção de N da ureia em comparação com nitrato e amônio (Reickenberg; Pritts, 1996; Swietlik; Fausto, 1984; Wittwer et al., 1967). Este fenômeno se explica pela membrana cuticular ser 10 a 20 vezes mais permeável à ureia do que a íons inorgânicos (Yamada et al., 1964a, Yamada et al., 1964b), conseqüência do menor tamanho e ausência de carga na molécula de ureia. A combinação ureia-nitrato de amônio também foi muito eficaz como fonte de N foliar em cevada (Turley; Ching, 1986), enquanto em soja não houve diferenças na taxa de absorção para as formas ureia, nitrato ou amônio (Morris, 1983). A taxa de absorção foliar dos íons amônio é mais rápida do que a dos íons nitrato porque a permeação de cátions é reforçada ao longo dos gradientes negativamente carregados nos poros

cuticulares. Isto foi verificado em videiras (Porro et al., 2006), nas quais a absorção em aplicações de NH_4^+ foi maior do que aquelas contendo NO_3^- .

O papel do PD na eficácia dos fertilizantes foliares foi descrito no Capítulo 4, pois os sais utilizados para nutrição foliar, muitas vezes têm baixo PD (Schönherr, 2001). Assim, CaCl_2 (33%), K_2CO_3 (44%) e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (56%) devem ser mais eficazes do que K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KNO_3 , Ca-acetato, Ca-lactato e Ca-propionato, desde que estes últimos são solúveis apenas em umidade próxima a 100% (Schönherr, 2001). No entanto, o risco de fitotoxicidade de sais com baixo PD não deve ser menosprezado.

É comumente aceito para a maioria das espécies de plantas que Mg aplicado via foliar é rapidamente absorvido quando fornecido como cloreto e nitrato (Allen, 1959; Neilsen; Hoyt, 1984) e Fisher e Walker (1955) relataram que o teor de Mg em folhas de macieira aumentou em 71%, 66%, 32% e 8% pela aplicação de Mg sob as formas de nitrato, cloreto, sulfato e acetato, respectivamente. Quando aplicado como MgCl_2 , 90% de Mg foi absorvido pela folha de macieira, mesmo sob umidade relativa de 30%, ao passo que o MgSO_4 exigiu umidade relativa de 80% (Neilsen; Hoyt, 1984). A resposta provavelmente seja reflexo da maior deliquescência do MgCl_2 , comparada ao MgSO_4 .

Estudos sobre adubação foliar com Zn em diversas plantas têm mostrado translocação relativamente baixa de Zn aplicado como ZnSO_4 ou quelatado com um agente quelante sintético, como EDTA (Chatzistathis et al., 2009; Nielsen et al., 2005b; Peryea, 2007; Swietlik; Laduke, 1991; Zhang; Brown, 1999a; Zhang; Brown, 1999b). Em ervilha (*Pisum sativum* L.), apenas 25% e 75% de Zn aplicado como Zn-EDTA e ZnSO_4 , respectivamente, foram recuperados após remoção da cera epicuticular e 8% a 10% foram translocados dos tecidos tratados (Ferrandon; Chamel, 1988). Um dos poucos estudos disponíveis em abacate (Kadman; Cohen, 1977) não mostrou translocação de $^{65}\text{ZnCl}_2$ de áreas aplicadas em folhas intatas até ao tecido do parênquima adjacente. Quelatos de aminoácidos (metalosatos) foram mais eficazmente absorvidos e translocados em relação aos sais metálicos inorgânicos ou ao quelato sintético de EDTA numa variedade de planta e árvore (Hsu, 1986; Shazly, 1986). A aplicação foliar de ZnSO_4 , ZnO e metalosato de Zn a 5,4; 0,8 e 0,9 g L⁻¹ de Zn, respectivamente, resultou em aumento do teor de Zn na folha de abacate (Crowley et al., 1996). No entanto, experiências com ^{65}Zn aplicado às folhas de plântulas de abacate (*Persea americana* Mill.) cultivadas em casa de vegetação mostraram que menos de 1% de Zn aplicado como ZnSO_4 ou metalosato de Zn, foi realmente absorvido pelo tecido foliar e que houve pouca translocação de Zn no tecido parênquimático adjacente aos pontos de aplicação, ou em folhas acima ou abaixo daquelas tratadas.

A deficiência de zinco em arroz pode ser corrigida com ZnSO_4 , mas a forma quelatada Zn-EDTA foi mais eficiente (Correia et al., 2008; Karak et al., 2006). Sartori et al. (2008) relataram que em citros o ZnCl_2 foi mais eficiente no fornecimento de Zn que ZnSO_4 para folhas e que o cloreto pode ter causado sintomas de toxicidade nas folhas. A magnitude da absorção foliar de Zn parece ser dependente da fonte de micronutriente. Quando ZnSO_4 foi a fonte Zn para laranjeiras, a absorção foi pequena: 6% do total aplicado (por 120 dias). No entanto, quando a fonte de Zn foi cloreto, a absorção alcançou 92% do total aplicado. Quando quelatos de Zn comercialmente disponíveis foram utilizados em laranjeiras, as taxas de absorção e de translocação não foram maiores que para sulfato e cloreto de zinco (Caetano, 1982; Santos et al., 1999). Quando as aplicações foliares de

sulfato e cloreto de zinco, ou quelatos de EDTA ou lignosulfonato, marcados com ^{65}Zn foram comparados em ervilha ou feijão, menos de 7% de Zn aplicado foi translocado das folhas tratadas para as outras partes da planta, independentemente da fonte de Zn (Ferrandon; Chamel, 1988; Sartori et al., 2008). Em pecan e citros, aplicação isolada de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e em combinação com ureia e nitrato de amônio, elevou mais o nível Zn na folha que ZnSO_4 (Smith; Storey, 1979). Não houve diferença na eficácia de compostos de Zn para pulverizações foliares aplicados às macieiras (Nielsen; Nielsen, 1994).

A eficácia de 11 produtos comercialmente disponíveis de Zn aplicados em macieiras durante a fase de pós-floração demonstrou que todas as fontes aumentaram a concentração foliar de Zn a níveis desejáveis (Peryea, 2006, 2007). A concentração foliar de Zn aumentou na ordem: fosfato de Zn < óxido de Zn = oxissulfato de Zn < Zn quelatados/organicamente complexado < nitrato de Zn. Como produtos inorgânicos à base de Zn geralmente são mais baratos por unidade de massa de Zn, pode ser mais barato e igualmente efetivo utilizar dose mais elevada de zinco inorgânico em relação à dose mais baixa de produto organicamente complexado e mais caro. Por outro lado, o uso de complexos orgânicos de Zn em doses baixas pode minimizar a liberação do metal para o ambiente. Aplicações de Zn em pós-floração em doses mais baixas com essas formulações mais seguras estão substituindo pulverizações na dormência e em pós-colheita feitas com sais de Zn (Peryea, 2007; Sanchez et al., 2006). A eficácia relativa dos quelatos: Zn-PHP, Zn-HEDTA, Zn-EDDHSA, Zn-EDTA, Zn-S, Zn-EDDS e Zn-EDTA-HEDTA em feijão branco (*Phaseolus vulgaris* L.) foi maior para Zn-EDTA, Zn-EDTA-HEDTA, Zn-HEDTA e Zn-EDDHSA (Gonzalez et al., 2007).

A maior parte das fontes de B disponíveis para uso em fertilizantes foliares são altamente solúveis e geralmente eficazes. Em macieira, os produtos Mor-Bor 17, Solubor, Solubor DF, Spraybor, Borosol, Liquibor, N-boro e Solubor mais Coron mostraram pouca diferença (Peryea et al., 2003). Além disso, a forma química do B no produto, seu estado físico e presença de aditivos não mostraram diferenças consistentes e substanciais sobre a absorção de B. Em estudo em casa de vegetação com algodão observou-se diferença na concentração foliar de B para aplicações foliares de diferentes fontes, inclusive ácido bórico e borato de sódio, mas não houve qualquer efeito sobre a concentração de B em soja (Guertal et al., 1996). O efeito relativamente pequeno de fontes ou formulações de fertilizantes foliares contendo B é provavelmente resultado do pequeno tamanho e da natureza descarregada do ácido bórico não dissociado, a espécie química predominante de B a valores de pH inferiores a 8,2. Ácido bórico não dissociado, semelhantemente à ureia e glicerol, deve atravessar facilmente as membranas cuticulares.

Identificar fontes superiores e eficazes de fertilizantes foliares de Fe é um grande desafio para os profissionais do setor (Abadia et al., 2011; Fernandez et al., 2009). Enquanto alguns autores relatam vantagens da utilização de quelatos de Fe sobre sais inorgânicos de Fe, que são mais baratos (Basiouny et al., 1970), outros não observaram benefício algum do primeiro sobre o segundo (Alvarez-Fernandez et al., 2004; Rombola et al., 2000). Em amendoimzeiro, o sulfato de Fe(II) foi tão eficaz quanto o Fe(III)-EDTA e o citrato de Fe(III) (Singh; Dayal, 1992); em kiwi, o sulfato de Fe(II) foi tão eficaz quanto o Fe(III)-DTPA (Tagliavini et al., 2000), enquanto em pereira, o sulfato de Fe(II) (9 mM Fe), ou este em combinação com ácidos ascórbico, cítrico ou sulfúrico, foi capaz

de reverdecer folha clorótica (Garcia-Lavina et al., 2002). Em videiras, o sulfato de Fe foi relativamente eficaz (Reed et al., 1988), mas não em pessegueiro. Do mesmo modo, uma série de estudos indicou respostas fisiológicas variáveis de plantas deficientes em Fe a ácidos e agentes quelantes diluídos, como ácido cítrico (Alvarez-Fernandez et al., 2004; Tagliavini et al., 1998). Fernández e Ebert (2005) concluíram que, devido à química do Fe(II) e Fe(III) em solução, bem como a instabilidade na presença de oxigênio e dependência do pH, é preferível aplicar Fe em pulverizações foliares na forma de quelatos do que na forma de sais. No entanto, ao avaliar o efeito de vários compostos, incluindo sulfato de Fe e quatro quelatos de Fe (Fernandez et al., 2006; Fernandez et al., 2008a), ficou claro que todos os compostos podem eficientemente reverdecer folhas cloróticas e aumentar as concentrações foliares de Fe, desde que adjuvantes adequados sejam adicionados às formulações. A concentração desempenha um papel importante na absorção foliar de Fe, observando-se aumento proporcional na absorção a partir de baixas concentrações na solução aplicada (Fernandez; Ebert, 2005).

Duas fontes de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Mn-EDTA) foram aplicadas via foliar em várias concentrações (0, 200, 400, 800 e 1.200 mg L^{-1} de Mn) à laranjeiras de umbigo 'Washington' deficientes em Mn (Papadakis et al., 2005). Aos 170 dias após as aplicações, as concentrações médias de Mn nas folhas tratadas com $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200, 400, 800 e 1.200 mg L^{-1} Mn) ou Mn-EDTA (400, 800 e 1.200 mg L^{-1} Mn) foram significativamente mais elevadas do que o controle. Concluiu-se que $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi mais eficaz do que Mn-EDTA, quando aplicado em quantidades iguais (Mn kg^{-1}). Resultados semelhantes foram observados com macieira (Thalheimer; Paoli, 2002), beterraba (Last; Bean, 1991) e trigo (Modaihsh, 1997), sendo o MnSO_4 mais eficaz do que o Mn quelatado, enquanto em tremoço (*Lupinus augustifolia*) as duas fontes (Mn kg^{-1}) mostraram-se igualmente eficazes (Seymour; Brennan, 1995).

As formulações de nutrientes podem ter efeito pronunciado sobre a resposta da planta aos fertilizantes foliares.

- As propriedades químicas e físicas da formulação alteram o período de tempo no qual o nutriente permanece hidratado e disponível para a absorção.
- O tamanho da molécula do nutriente afeta sua penetração cuticular, embora atualmente não seja compreendido como isto possa prever as respostas.
- Não se sabe se uma formulação altera a eficácia de um nutriente dentro da planta ou se as diferenças na resposta são biológicas ou simplesmente de natureza física.
- Existem, literalmente, milhares de formulações disponíveis comercialmente no mercado e um grande número de maneiras pelas quais elas podem ser combinadas e aplicadas.
- Para comparar eficazmente diferentes formulações é essencial que seja fornecida informação precisa sobre a metodologia experimental empregada e composições das formulações aplicadas.

5.6. Toxicidade

Os danos às folhas podem ocorrer ocasionalmente pela aplicação de fertilizantes foliares devido à toxicidade salina localizada; presença de compostos tóxicos e contaminantes; pH da solução ou toxicidade direta do nutriente (Alexander; Schroeder, 1987). A expressão da toxicidade pode variar dependendo da localização dos materiais depositados e pode ser influenciada pelo movimento do material aplicado para e no interior do tecido da folha. Os dois sintomas de toxicidade mais comuns são:

- Manchas necróticas isoladas que ocorrem quando gotículas secam e materiais se concentram em pontos discretos²⁰;
- Margem e ponta da folha queimadas devido ao fluxo gravitacional de material pulverizado para estas áreas, ou em consequência da redistribuição interna do produto químico aplicado por meio da corrente de transpiração às margens da folha e pontas.

As lesões necróticas ou marginais podem reduzir a área fotossintética das folhas, com consequente redução da produtividade (Harder et al., 1982; Neumann, 1979), que pode compensar ou superar o efeito de crescimento promovido pela adubação foliar.

Um sintoma comum de toxicidade após a aplicação dos fertilizantes foliares é queima ou chamuscamento²¹, que pode ser consequência da ruptura da célula devido as grandes diferenças de pressão osmótica através da parede celular quando uma solução altamente concentrada é aplicada à superfície da folha (Greenway; Munns, 1980). Esse tipo de dano foliar é genericamente descrito como queima de folha, sendo mais observado para compostos de índice salino elevado (Clapp, 2009). Neste cenário, o rápido desenvolvimento de um gradiente de concentração de solutos através da membrana celular gera uma diferença de potencial osmótico, provocando colapso da célula pela movimentação de água para fora dela (Majid; Ballard, 1990). A suscetibilidade à “queima salina” depende da solubilidade e formação de espécies carregadas, concentração do fertilizante aplicado e condições ambientais (temperatura, umidade, velocidade do vento) que influenciam a taxa de evaporação e, consequentemente, a concentração dos pulverizados sobre a superfície da folha. Como o gradiente de concentração é a força motriz para a penetração através da cutícula foliar, a primeira e mais limitante barreira para a absorção foliar (Schönherr, 2001; Swietlik; Faust, 1984), um dos principais desafios no uso de fertilizantes foliares é equilibrar a necessidade de alta solubilidade com os riscos de “queima salina”.

Um fator adicional é o dano potencial causado pelo fornecimento de altas concentrações de sais com baixos pontos de deliquescência (PD), como discutido no Capítulo 4, e sugerido por Burkhardt (2010). A pulverização com sais com baixo PD pode queimar a folha em condições que favoreçam o processo de absorção foliar. Esta toxicidade pode ser resultado do dano osmótico provocado pelo sal facilmente solúvel e ionizável, ou pode refletir toxicidade elementar direta de grandes concentrações de nutrientes ou contra-íons associados, que entram no espaço celular. Em função dos

²⁰ *Balling* no texto original.

²¹ *Scorching* no texto original.

mecanismos que atuam para manter as concentrações celulares de íons metálicos dentro de tolerâncias muito estreitas (Brown; Bassil, 2011) talvez não seja surpreendente que a rápida entrada de elementos após a adubação foliar cause efeitos tóxicos.

Um dos principais problemas associados à nutrição foliar de P é a quantidade limitada de determinado composto que pode ser aplicada sem danificar a folha pela dose elevada do nutriente (Barel; Black, 1979a,b), embora as evidências sugiram que o dano seja resultado principalmente de desequilíbrio de nutrientes sob as gotículas de fertilizantes, do que consequência de efeitos osmóticos (Marschner, 1995). A aparência de folha queimada pode ser observada (Parker; Boswell, 1980), mas não ser prejudicial para a planta. No entanto, alguns ensaios resultaram em queima grave de folhas provocando morte parcial ou total das mesmas e redução na produtividade após aplicação foliar. Utilizando ureia, KH_2PO_4 e polifosfatos de amônio em misturas de pulverização foi relatada redução significativa da produtividade de grãos em soja (Parker; Boswell, 1980) devido à carga salina excessiva de três aplicações sucessivas do fertilizante foliar, resultando em grave queima de folha. Um grande número de compostos de P foi considerado em milho e soja para determinar a quantidade máxima que poderia ser aplicada sem causar danos às folhas (Barel; Black, 1979a,b). Os melhores compostos (mais seguros) para milho foram: $[(\text{NH}_4)_{4/5}\text{P}_3\text{O}_{10}]_n$, seguido por $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$ e $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$. A soja foi mais sensível à queima que no milho na maioria dos casos, tolerando menos compostos, entre 40% e 25% do total (Noack et al., 2011).

Há ainda muita incerteza sobre os efeitos de aplicações de baixo volume (dose de água) sobre a absorção foliar e os possíveis efeitos colaterais de fitotoxicidade decorrente do aumento da concentração de soluto. Observou-se que o aumento da concentração de diferentes compostos minerais na solução de pulverização melhorou o teor na folha de P, K, Mg e Cu (Swietlik; Fausto, 1984) e Mn (Talheimer; Paoli, 2002). A principal razão para o aumento observado na absorção de Mn e Mg a reduzidos volumes de água é o aumento da concentração de nutrientes nas gotículas de pulverizado (Thalheimer; Paoli, 2002). No caso de Mn, e em menor grau Mg, houve aumento geral da concentração de nutrientes foliares quando o volume de água diminuiu de 1500 L ha^{-1} a 500 L ha^{-1} , enquanto a redução adicional a 300 L ha^{-1} não resultou em qualquer incremento adicional. Isto provavelmente ocorreu porque um limiar foi atingido, a partir do qual incrementos adicionais no gradiente de concentração não foram mais eficazes para aumentar a penetração cuticular, talvez pela secagem mais rápida das gotículas cada vez menores. O papel da queima salina na definição da eficácia dos fertilizantes foliares é bem ilustrado pelo cloreto de potássio. É a fonte mais utilizada para aplicação de K via solo, mas o índice salino relativamente alto em torno de 120 (Mortvedt, 2001) e elevado PD de 86%, (Schönherr; Luber, 2001) limitam sua utilização como fertilizante foliar, particularmente porque o elevado PD aumenta o risco de cristalização após a pulverização. Foi avaliada a eficácia de seis fontes de K para aplicação foliar (KCl, KNO_3 , MKP, K_2SO_4 , KTS e um complexo de K com o aminoácido glicina) sobre os parâmetros de qualidade dos frutos de melão rendilhado cultivado em condições de campo, não sendo observados problemas de fitotoxicidade com qualquer das fontes ou concentrações de K utilizadas (Jifon e Lester, 2009), quando o pH das soluções de pulverização variou de 6,5 a 7,7. Soluções não tamponadas de fontes de K tendem a

ter pH alcalino e podem causar queima das folhas, que será mais pronunciada sob condições de clima seco e quente (Swietlik; Faust, 1984).

Os sais presentes nas pulverizações podem atuar em sinergia para provocar danos salinos. Lesões podem ser causadas diretamente pela absorção foliar e pelo acúmulo de sal na água de irrigação e em aplicações foliares. Aspersão com solução a 10 meq L^{-1} de Cl causou sintomas de lesão foliar (Maas, 1982), mas o grau de lesão dependia da relação Ca/Na uma vez que CaCl_2 isoladamente era mais tóxico do que NaCl; concentrações mais baixas (1 a 3 meq L^{-1}) reduziram as lesões na folha induzidas por NaCl. Os efeitos altamente tóxicos de soluções CaCl_2 podem ser resultado direto do acúmulo acentuado de Ca^{2+} ou, indiretamente, pelo desequilíbrio iônico que causou. Como o íon Na^+ é geralmente muito mais permeável do que íon Ca^{2+} , e íon Cl^- é altamente permeável, a aplicação de CaCl_2 pode induzir um desequilíbrio local de carga, quando os fluxos de Cl^- para a folha excedam em muito os fluxos de Ca^{2+} . No entanto, os efeitos benéficos de baixas concentrações de Ca^{2+} são dignos de nota, pois uma mistura contendo 1 meq L^{-1} CaCl_2 e 24 meq L^{-1} NaCl era notavelmente menos tóxica do que 25 meq L^{-1} NaCl, apesar das concentrações de Ca^{2+} , Na^+ e Cl^- serem ligeiramente maiores no próprio tecido. A taxa de absorção de íons em função da concentração de sal aumenta rapidamente quando a solução depositada sobre as folhas evapora e o sal é concentrado. Lesões parecem estar relacionadas com o acúmulo de Cl^- ou de Na^+ . A toxicidade da solução de NaCl pode refletir a deficiência em Ca, que é importante para a manutenção da integridade da membrana.

Em adição ao efeito salino, muitas evidências sugerem que a rápida passagem de íons de nutrientes do fertilizante foliar para os espaços metabólicos de plantas pode resultar em perturbação do metabolismo normal. O potencial de toxicidade direta é maior com fertilizantes foliares rapidamente assimilados da folha, como a ureia. Uma alta taxa de penetração é um pré-requisito para a nutrição foliar efetiva e a ureia é geralmente absorvida rapidamente, devido às suas características, incluindo sua natureza não-iônica (Hill-Cottingham; Lloydjones, 1975). Acredita-se também que a queima observada dependa da forma de fertilizante utilizada e que a ureia seja menos propensa a queimar a folha que outros fertilizantes nitrogenados, devido ao índice salino mais baixo e por ser mais rapidamente absorvida pela folha, onde estará sujeita a ser diluída e metabolizada (Garcia; Hanway, 1976).

A queima de folhas com ureia, comumente observada após a adubação foliar em soja, resulta do acúmulo de quantidades tóxicas da ureia nas folhas, sem qualquer efeito salino, ou pela formação de quantidades tóxicas de amônia pela hidrólise da ureia pela urease presente na folha (Bremner, 1995; Krogmeier et al., 1989). A maior parte dos estudos de adubação foliar em soja durante o desenvolvimento das sementes tem apresentado resultados decepcionantes. Por exemplo, na revisão de Gray e Akin (1984), a adubação foliar da soja geralmente promoveu redução da produtividade e, até certo ponto, necrose na ponta de folha. A queima de folha é em parte responsável pelos rendimentos reduzidos observados após a fertilização foliar (Poole et al., 1983a,b) e é aumentada sob baixa umidade e altas temperaturas, que levam ao acúmulo de solução de fertilizante muito concentrada em superfícies foliares (Garcia; Hanway, 1976).

Entre os fatores que afetam a penetração da ureia na folha, a concentração na solução de pulverização desempenha um papel importante (Toselli et al., 2004). A absorção foliar de N dentro de 48 horas foi maior quando a ureia foi pulverizada com baixa concentração. No entanto, ao final do período de estudo (120 horas) não foram detectadas diferenças na percentagem de recuperação do N interceptado nas folhas. O comportamento higroscópico da ureia, que tem uma umidade relativa crítica de 70% (Glendinnig, 1999) e a alternância de umidade relativa do ar de alta para baixa, provavelmente causaram o intumescimento da cutícula da folha, que promove a absorção da ureia (Eichert; Burkhardt, 2001). Ciclos de secagem e umedecimento repetidos são conhecidos por aumentar o tamanho dos poros da cutícula e, conseqüentemente, a penetração das soluções aquosas na mesma. Assim, no prazo de poucos dias, o volume de água na pulverização não afeta substancialmente a absorção da ureia. Uma vez aplicada via foliar, a ureia é absorvida pelas folhas e convertida em amônia através da enzima urease, e, em seguida, e esta é incorporada a glutamato pela enzima glutamina sintetase (Witte, 2011). A eficácia de ureia como fertilizante foliar pode ser melhorada e sua toxicidade reduzida pela adição de Ni, componente essencial da enzima urease, necessário para o metabolismo da ureia (Eskeu; Welch, 1982; Gheibi et al., 2009; Krogmeier et al., 1991; Nicoulaud; Bloom, 1998).

Em pessegueiro, o limite de fitotoxicidade é atingido com concentrações de ureia entre 0,5% e 1,0%, sendo exigidas várias pulverizações para atender a demanda da planta. No entanto, a fitotoxicidade diminui antes da queda natural das folhas, quando maiores concentrações de ureia (5% a 10%) podem ser usadas (Johnson et al., 2001).

Além disso, Tagliavini et al. (1998) também relataram que folhas de pessegueiro são capazes de absorver proporção significativa de N interceptada pelo dossel durante a aplicação. Scagel et al. (2008) afirmam que quando os produtores pulverizam plantas com ureia no outono, então a aplicação de fertilizantes na primavera precisa em geral ser modificada para levar em conta a aplicação feita.

A ureia aplicada via foliar é absorvida rápida e eficientemente por folhas da maior parte das culturas frutíferas (Johnson et al., 2001). Estudos demonstraram eficiência de 48% a 65% na absorção e translocação da ureia aplicada via foliar para todos os outros órgãos das árvores, incluindo raízes (Tagliavini et al., 1998). A aplicação foliar em larga escala de ureia com baixo teor de biureto (< 0,5%) é bastante comum em plantações de citros como fonte suplementar de N, sem quaisquer efeitos fitotóxicos (Albrigo, 2002). Esta operação é uma maneira eficiente e de baixo custo para fornecer N, que influencia muito a qualidade do fruto, aumentando o tamanho, espessura da casca, teor de suco e produtividade (Agabbio et al., 1999; El-Otmani et al., 2002).

Efeitos de iônicos diretos são fatores importantes na manifestação da toxicidade de fertilizantes foliares contendo Zn, Cu, Fe e Mn, que geralmente não são aplicados em concentrações suficientemente elevadas para provocar queima salina. No entanto, eles podem perturbar o metabolismo em virtude de um rápido aumento nas concentrações celulares daqueles que são elementos potencialmente tóxicos.

Somnez (2006) relatou que altos níveis de aplicação Cu em folhas perturbaram seriamente o crescimento normal da planta, reduzindo a produtividade total, número de frutos, peso seco da raiz e altura da planta. O cobre é um metal de transição, participa

de reações redox e em excesso leva à super produção de oxi-radicais, que parecem ter efeito tóxico primário em células das plantas. Além disso, Cu e outros metais essenciais de transição podem induzir distúrbios celulares quando presente em níveis tóxicos e, portanto, cada um tem um sofisticado processo homeostático interno, que pode ser perturbado por aplicações foliares excessivas (Brown; Bassil, 2011).

Embora o CuSO_4 tenha índice salino elevado (Tisdale; Nelson, 1975) e, portanto, grande tendência para causar queima osmótica, geralmente não é usado como fertilizante foliar em altas concentrações. O cobre é, no entanto, muitas vezes aplicado como fungicida em concentrações bastante superiores àquelas necessárias para satisfazer as exigências nutricionais e, nessas condições, pode causar toxicidade (Majid; Ballard, 1990). Da mesma forma, o ZnSO_4 é frequentemente usado no início do outono para desfolhar árvores para reduzir doenças de inverno (a doses tão elevadas quanto 20 kg ha^{-1} em 100 L). Desta forma, a toxicidade de ZnSO_4 é considerada benéfica, embora as consequências ambientais de uma carga de metais pesados deva ser levada em consideração.

A aplicação foliar de soluções contendo altos níveis de B causou aumentos relativamente pequenos no teor de B na folha ou planta, mas teve efeitos negativos consideráveis sobre o crescimento da planta (Ben-Gal, 2007). O aumento dos sintomas de toxicidade e diminuição das produtividades encontrados em plantas com aplicação excessiva de B demonstram que a toxicidade do B que entra através das folhas é relativamente maior do que a que entra pelas raízes. Isto é possível uma vez que uma maior porcentagem do B total nas folhas que receberam aplicações foliares ocorreria na forma solúvel, intercelular, em contraste com a predominância de B ligado à parede celular em plantas deficientes em B (Hu; Brown, 1994). Tem-se atribuído um papel importante ao B solúvel quanto à ocorrência de toxicidade desse elemento (Wimmer et al., 2003), uma vez que provavelmente esteja mais envolvido em processos fisiológicos (Brown et al., 2002). Resultados de Nable et al. (1990) e Ben-Gal e Shani (2002) mostram que valores absolutos de B na matéria vegetal não são confiáveis para julgar ou prever danos provocados por toxidez de B.

A ocorrência de toxicidade após a aplicação de fertilizantes foliares representa uma grande ameaça legal e financeira para a indústria de fertilizantes foliares e para a produtividade. O desenvolvimento de mecanismos para evitar a toxicidade, mantendo a eficácia é, portanto, um tema de grande importância. O grau do sintoma de toxicidade que resulta em perda de rendimento é mal compreendido, frequentemente imprevisível e altamente dependente do tipo de cultura e produto foliar utilizado. Pequenas manchas em plantas ornamentais de alto valor (flores, folhagem plantas) ou produtos hortícolas (pêssegos, cerejas, melões, etc.) podem resultar na perda total da colheita comercial, enquanto a toxicidade muito grave em culturas de campo pode ter pouco ou nenhum efeito negativo na produtividade.

Várias abordagens são utilizadas para reduzir a toxicidade de fertilizantes foliares, sendo mais importantes aquelas que envolvem testes de campo cuidadosos e diversificados e, experiências em ambiente controlado para assegurar que as doses de produto utilizadas e recomendadas são seguras para todas as culturas potenciais e ambientes de produção. Modificações podem ser conseguidas por diluição e/ou

coformulação com aditivos para controlar o pH da solução de pulverização, reduzir o índice salino ou alterar a distribuição e velocidade de secagem de pulverizados sobre a superfície da folha. Deve-se tomar cuidado para assegurar que a prevenção de possível toxicidade da pulverização foliar não diminua a capacidade da formulação em atuar como fonte eficaz de nutriente.

Embora a toxicidade das aplicações foliares seja uma questão extremamente importante, é um processo pouco compreendido.

- A toxicidade pode resultar de efeitos osmóticos ou diretamente pelo elemento.
- A toxicidade osmótica é resultado da desidratação das células, devido à perda de água para uma solução salina extracelular.
- A toxicidade elementar ocorre pelo excesso de um elemento essencial ou seu contra-íon no espaço metabólico, processo também muito pouco compreendido.
- A ocorrência da toxicidade elementar é uma indicação da concentração excessiva da formulação no fornecimento de nutrientes para a planta.

5.7. Conclusões

Dada a grande complexidade e incertezas teóricas que regem a adubação foliar, ensaios de campo e em ambiente controlado continuarão a desempenhar papel fundamental na adaptação da teoria para a prática de campo. Igualmente importante é reconhecer que resultados de ensaios de campo não podem ser generalizados sem considerar as condições específicas que prevaleceram durante sua realização e as características da cultura utilizada.

As observações e resultados de ensaios de campo nem sempre podem ser explicadas por princípios físicos e químicos conhecidos e a eficácia prevista com base na experimentação de laboratório sugere que ainda há muito a aprender. Independentemente disso, o êxito em alcançar eficácia ótima na adubação foliar resultará inevitavelmente da aplicação e compreensão de princípios básicos químicos e biológicos.

Certezas

- A ocorrência de toxicidade após a aplicação foliar é inaceitável para a maioria dos produtores e fabricantes de fertilizantes.
- Para algumas culturas, especialmente aquelas com elevada exigência quanto à qualidade visual, a tolerância para toxicidade é zero.
- O ambiente, cultura e formulação interagem para a ocorrência de toxicidade.
- A toxicidade pode ser o resultado de perturbações osmóticas, elementares ou metabólicas.

Incertezas

- Toxicidade de nível baixo a moderado pode indicar a eficácia de nutrientes foliar e sendo de natureza transitória pode não ser motivo de preocupação.

- Não se sabe se os nutrientes foliares aplicados se comportam de modo similar aos nutrientes derivado do solo, uma vez que entram na planta.
- Ainda não está esclarecido se os nutrientes aplicados via foliar podem ser melhor retranslocados que os nutrientes derivados do solo.
- Não se sabe se os contra-íons ou outras moléculas presentes na formulação com o nutriente penetram na folha e têm efeito significativo sobre o desempenho metabólico da cultura.

Oportunidades

- É necessário desenvolver uma abordagem de avaliação de risco para a fertilização foliar que integre o potencial para a ocorrência de uma deficiência transitória, mas crítica, à probabilidade de um resultado positivo e o risco de um resultado negativo (toxicidade) com base na formulação, condições da planta e do ambiente no momento da aplicação.
- Métodos, tanto experimentais como baseados em modelo, são necessários para prever o desempenho, bem como o potencial de um fertilizante foliar causar danos ou toxicidade.
- Métodos para medir a translocação de nutrientes para o espaço metabólico são obrigatórios.
- Há necessidade de demonstrar se as moléculas fornecidas (coformulado), juntamente com os elementos nutrientes apropriados, fornecem qualquer benefício, ou podem prejudicar a planta.

6. Considerações regulatórias e ambientais

Neste capítulo será fornecido um breve relato da situação dos fertilizantes foliares dentro da regulamentação existente para fertilizantes em geral, com ênfase no impacto ambiental associado à prática.

6.1. Normas regulatórias

Esta visão geral da atual legislação de fertilizantes foi baseada em discussões com o professor Juan José Lucena (Universidad Atónoma de Madrid). Atualmente, no âmbito da União Européia (UE) e dos Estados Unidos (EUA) não existem normas específicas para os fertilizantes foliares que sejam diferentes daquelas estabelecidas para os fertilizantes em geral. Os regulamentos que regem os fertilizantes variam entre países e estados e atualmente não há protocolos gerais ou padrões acordados para produtos químicos designados como fertilizantes.

Como exemplo, muitos produtos atualmente certificados como fertilizantes nos Estados Unidos ainda não têm uso permitido na União Européia. Isto é particularmente verdadeiro no âmbito de produtos de uso permitido na agricultura orgânica. Uma consequência destas diferentes orientações é que os fabricantes devem buscar registro de modo autônomo e os agrônomos devem validar a eficácia de todos os produtos em cada jurisdição. Por exemplo, os termos “complexo” ou “quelato” são amplamente utilizados em toda a indústria, mas não há exigência de que estejam de acordo com seu verdadeiro significado químico. A ocorrência desses termos nos rótulos dos materiais ou produtos deve ser interpretada com cautela.

Na União Européia, o Regulamento (EC) N° 2003/2003 e suas alterações técnicas posteriores, conhecidos como ATPs (Adaptações ao Progresso Técnico), são utilizados para aprovar os fertilizantes que cumprem estas condições. Desde 2003, uma série de alterações (com a quinta e sexta versão a serem lançadas em breve) foram aprovadas e posteriormente implementadas com o objetivo de promover a eficácia e a pureza dos fertilizantes, bem como a padronização de produtos e técnicas de análise para avaliação da qualidade. China, Índia, Austrália e outros países têm regulamentos em vigor para garantir a qualidade e eficácia dos fertilizantes em maior ou menor grau. Nos EUA, os regulamentos determinam que os rótulos dos fertilizantes reflitam com precisão os teores de nutrientes e cumpram as normas apenas com relação à contaminação por metais pesados. Atualmente, não há regulamentos nos EUA que exijam a demonstração da eficácia de um produto fertilizante como fonte de nutrientes.

A legislação europeia de fertilizantes satisfaz as exigências legais estabelecidas em todos os países europeus, mas pode ser substituída por normas nacionais de fertilizantes que podem permitir ou proibir a utilização de fontes de nutrientes não regulamentados pela União Europeia. O regulamento de fertilizantes dentro dos países europeus permite a ocorrência de “janelas legais” para introduzir produtos que não poderiam de outra maneira ser permitidos pelo Regulamento (EC) N° 2003/2003 e suas ATPs.

6.2. Considerações sobre qualidade ambiental e alimentar

De modo geral, e quando aplicado isoladamente, o impacto ambiental dos fertilizantes foliares é menor do que o da maior parte dos fertilizantes aplicados ao solo e dos defensivos aplicados às folhas, principalmente porque as quantidades aplicadas são mais baixas e o risco de contaminação do solo ou da água é minimizado. No entanto, como as pulverizações agrícolas são muitas vezes efetuadas como misturas de agroquímicos, que podem incluir nutrientes foliares em conjunto com defensivos, deve-se tomar cuidado para evitar a contaminação do ambiente. No Capítulo 5, a tecnologia de aplicação foliar foi discutida e referiu-se à crescente preocupação com a deriva de defensivos, que está motivando a implementação gradual de políticas de controle em muitas áreas do mundo, como descrito por Hewitt (2008) e Zande et al. (2008a). Essas restrições podem ter impacto sobre o uso de fertilizantes foliares, tanto limitando seu uso em mistura no tanque com outros agroquímicos como, indiretamente, influenciando a percepção pública a respeito das atividades de pulverização de campo em geral. Os nutrientes foliares podem beneficiar o ambiente, aumentando a eficácia dos produtos químicos de proteção às plantas. O efeito sinérgico dos nutrientes minerais, quando aplicados em combinação com outros defensivos, foi demonstrado em vários estudos (Dordas, 2009; Elattal et al., 1984; Moustafa et al., 1984; Simoglou; Dordas, 2006).

Além disso, são descritos efeitos de proteção às plantas de várias soluções de macro e micronutrientes para aplicação foliar, incluindo os compostos à base de silício, principalmente em relação ao controle de doenças fúngicas (Dordas, 2009; Reuveni; Reuveni, 1998a,b). Recentemente, Deliopoulos et al., (2010) revisaram a literatura existente para analisar o efeito de 34 sais inorgânicos (bicarbonatos, fosfatos, silicatos, cloretos e fosfitos) indicados para controle de 49 doenças fúngicas em 35 espécies de plantas e concluíram que eles eram, geralmente, menos eficazes no controle de doenças fúngicas do que os fungicidas convencionais e, portanto, não poderiam substituí-los totalmente. No entanto, sugeriu-se que a aplicação de sais inorgânicos como parte da estratégia de gestão da doença possa reduzir o número de aplicações necessárias de fungicidas convencionais (Deliopoulos et al., 2010), e o fornecimento de nutrientes possa melhorar a tolerância ou mecanismos de resistência a patógenos da planta hospedeira (Dordas, 2009).

A nutrição balanceada é, claramente, um componente essencial dentro de qualquer programa integrado de proteção de culturas (Datnoff, 2007), porém, mais pesquisas são necessárias para determinar plenamente o potencial das aplicações foliares de elementos minerais como ferramenta para reduzir o efeito do estresse biótico nas plantas. O fosfito

teve propriedades antifúngicas reconhecidas, mas há controvérsias sobre o potencial deste produto químico para fornecer P às plantas (Lovatt, 1990). Recentemente, foi sugerido que os fosfitos não devem ser classificados como fertilizante foliar, devido ao risco elevado de fitotoxicidade da sua aplicação (Ratjen; Gerendas, 2009).

- Os fertilizantes foliares são frequentemente aplicados isoladamente e, como tal, têm baixo impacto ambiental.
- Quando fornecido em combinação com defensivos, podem ocorrer problemas associados à deriva na pulverização.
- Os fertilizantes foliares podem ter efeito sinérgico quando aplicados em conjunto com fungicidas ou defensivos.
- Existem relatos de que várias soluções de compostos inorgânicos de aplicação foliar minimizam o efeito do estresse biótico em plantas.

Existem poucos estudos que relatam a ocorrência de depósitos de pulverização foliar e danos posteriores à comercialização e segurança dos produtos hortícolas. A aplicação de fertilizantes foliares fosfatados em macieiras provocou a ocorrência de resíduos ácidos de P em maçãs no momento da colheita (Malusa; Tosi, 2002, 2005). Cheng e Crisosto (1994) demonstraram que altas concentrações de contaminantes superficiais de Fe e Al, em combinação com a abrasão (que pode ocorrer durante o transporte de frutos), induziram o tingimento na pele de pêssigo e nectarina. Com base nestas observações, Crisosto et al. (1999) recomendaram evitar a aplicação de nutrientes foliares que contenham metais pesados, especialmente Fe, mas em menor grau Al e Cu, 22 dias antes da colheita, por induzirem tingimento na pele de frutos.

- Em geral, e quando aplicado isoladamente, os fertilizantes foliares não chegam a causar riscos de segurança alimentar ou problemas mercadológicos.

O efeito benéfico da aplicação de nutrientes em pulverizações foliares na melhoria da eficácia e limitação da poluição ambiental, em comparação com os fertilizantes aplicados no solo, foi demonstrado por vários autores (Kannan, 2010). Johnson et al. (2001) sugeriram que o fornecimento de N a pessegueiros, combinando fertilizantes foliares e de solo, permite respostas ideais às plantas e minimiza os riscos de poluição ambiental.

Essa abordagem também é apoiada por outros autores (Dong et al., 2002; Dong et al., 2005b), demonstrando a eficácia das aplicações foliares de ureia no outono como estratégia para aumentar o armazenamento de N na planta e limitar os problemas de lixiviação de NO_3^- associados à adubação nitrogenada no solo. Stiegler et al. (2011) determinaram perdas mínimas de NH_3 por volatilização quando se aplicou ureia em grama em estádio de crescimento ativo. Os autores ressaltaram o potencial para minimizar as perdas de N no ambiente e aumentar a eficiência da aplicação através da adubação foliar de N em campos de golfe de alta densidade. Uma relação de eficácia

semelhante entre a fertilização potássica foliar e de solo foi demonstrada em oliveiras de sequeiro cultivadas em regiões áridas e semi-áridas (Restrepo-Díaz et al., 2009), a fim de evitar problemas associados à baixa absorção radicular de K em condições de umidade limitada no solo. Da mesma forma, pode ocorrer benefício da nutrição foliar fosfatada em culturas de cereais de sequeiro, quando as camadas superficiais do solo tornam-se secas, reduzindo, assim, a eficácia da aplicação de P em superfície (Noack et al. 2011).

- A adubação foliar apresenta menor risco ambiental, em comparação às aplicações no solo.
- A pulverização direciona os nutrientes aos órgãos-alvo da planta.
- A combinação de tratamentos foliares e do solo pode aumentar a eficiência da absorção de nutrientes e limitar a poluição do solo, particularmente com elementos como N e/ou P.

6.3. Conclusões

Neste capítulo, foram avaliadas a regulamentação dos fertilizantes foliares e os potenciais riscos à qualidade ambiental e alimentar. À luz do conhecimento e compreensão atuais, as seguintes certezas, incertezas e oportunidades sobre a regulamentação e o risco potencial dos fertilizantes foliares podem ser abordadas:

Certezas

- Atualmente, não há regulamentação específica para fertilizantes foliares.
- Os produtos são classificados de acordo com uma lista de ingredientes ativos autorizados como fertilizantes.
- Quando aplicados isoladamente, os fertilizantes foliares apresentam baixo impacto ambiental.
- Misturas de fertilizantes e produtos de proteção à planta são muitas vezes aplicados às folhas, com conseqüente deriva nas pulverizações e riscos de poluição.
- Certas fontes de nutrientes podem ter efeito sinérgico quando aplicadas em conjunto com fungicidas ou inseticidas.
- Algumas fontes de elementos nutrientes podem ter efeito de proteção (por exemplo, fungicidas) quando pulverizadas nas plantas.
- Os fertilizantes foliares aplicados isoladamente em geral não representam riscos para a segurança alimentar.
- Muitos trabalhos evidenciaram menor impacto ambiental da aplicação foliar, em comparação com a adubação via solo.

Incertezas

- Uma vez que, atualmente, não existem regulamentações específicas para os fertilizantes foliares, é difícil padronizar os diversos fertilizantes foliares disponíveis no mercado.
- O processo de introdução de novos fertilizantes foliares no mercado é complexo.
- Os efeitos da combinação de fertilizantes com produtos de proteção à planta não podem ser previstos *a priori*.
- Vários trabalhos evidenciaram o efeito benéfico da pulverização foliar de soluções de nutrientes no controle de doenças de plantas, mas os mecanismos envolvidos não foram totalmente esclarecidos.
- O uso de fertilizantes foliares como estratégia complementar para reduzir as aplicações de solo e a poluição ambiental não foi plenamente explorado na produção agrícola.

Oportunidades

- Com a introdução de regulamentos específicos para fertilizantes foliares pode-se padronizar e categorizar os produtos disponíveis comercialmente e focar melhor as práticas de pesquisa científica e de campo para melhorar o desempenho global e a eficácia dos mesmos.
- O conhecimento do efeito sinérgico de certas fontes de nutrientes, quando aplicadas juntamente com defensivos, pode otimizar as concentrações dos agrotóxicos aplicados às plantas e, portanto, reduzir seu impacto ambiental.
- O efeito benéfico dos nutrientes aplicados via foliar na redução do estresse biótico da planta deve ser esclarecido e implementado na agricultura.
- O baixo risco dos fertilizantes foliares à segurança alimentar e ao ambiente os tornam vantajosos para a produção agrícola e hortícola.
- Como estratégia complementar ao fornecimento de nutrientes via solo, aplicações foliares podem reduzir o escoamento e a lixiviação de nutrientes nos solos e, assim, reduzir a contaminação dos lençóis freáticos.

7. Perspectivas da adubação foliar

A adubação foliar é amplamente adotada no manejo moderno das culturas, para garantir o melhor desempenho quando o suprimento de nutrientes pelo solo é insuficiente ou incerto. Os fertilizantes foliares oferecem vantagens específicas sobre os fertilizantes de solo quando a demanda por nutrientes pelas plantas excede a capacidade da absorção radicular, a mobilidade de elementos dentro da planta limita o suprimento para os tecidos e as condições ambientais limitam a eficácia ou impedem a aplicação de nutrientes no solo. Em muitos sistemas de produção de alto valor, conservadores quanto aos riscos, os fertilizantes foliares são comercializados como “garantia” para minimizar os potenciais impactos das deficiências nutricionais imprevisíveis.

O fornecimento de nutrientes via adubação foliar representa um custo significativo (por kg de elemento aplicado) e exige uma análise cuidadosa do benefício em relação às aplicações de fertilizantes convencionais via solo. Determinar a relação custo/benefício dos fertilizantes foliares não é algo trivial e exige avaliação realista do risco econômico de ocorrer uma deficiência nutricional, quantificação da eficácia biológica do fertilizante foliar e consideração de todos os custos da aplicação (como pulverização). Embora seja relativamente simples estimar os custos de aplicação e as perdas de rendimento, é muito mais difícil determinar a probabilidade de uma deficiência economicamente relevante ocorrer durante o ciclo vegetativo e a eficácia biológica do fertilizante foliar aplicado. Dada a utilização generalizada dos fertilizantes foliares e os custos dessa prática, é notável que existam poucos casos em que a viabilidade econômica dos fertilizantes foliares tenha sido avaliada criticamente. Isto é consequência, pelo menos em parte, da dificuldade em se determinar com precisão o risco real de ocorrer uma deficiência nutricional economicamente importante e da incerteza quanto à eficácia dos materiais foliares utilizados como solução para sanar os efeitos da deficiência. O objetivo deste livro é fornecer uma visão sobre estas duas incertezas, para que possam ser tomadas decisões mais embasadas e sejam desenvolvidas melhores técnicas.

Como ilustrado nos capítulos anteriores, há uma boa dose de complexidade em determinar se as plantas em um determinado ambiente têm potencial de sofrer uma exigência em nutrientes que não possa ser adequadamente suprida por nutrientes do solo. Igual complexidade existe em prever se uma determinada aplicação foliar irá suprir adequadamente os nutrientes necessários em tempo hábil. Independentemente dessas dificuldades, a compreensão fundamental dos princípios da adubação foliar minimizará a incerteza e ajudará a melhorar a eficácia da adubação foliar na moderna produção agrícola.

Os fatores que governam a “demanda” da planta por fertilizantes foliares e os fatores que determinam a capacidade da formulação foliar de nutrientes em suprir as necessidades estão resumidos a seguir:

Demanda – a adubação foliar é aplicável se qualquer uma das seguintes situações prevalecer:

- A demanda das plantas excede a capacidade da raiz em absorver o nutriente. Isto ocorre quando:
 - Condições do solo limitam a solubilidade dos nutrientes ou o suprimento pela raiz como consequência do pH desfavorável ou da composição química do nutriente; concentrações elevadas de íons concorrentes no solo; condições desfavoráveis para o crescimento de raízes, ou condições ambientais do solo que limitam a absorção de nutrientes (temperatura, umidade ou conteúdo de oxigênio desfavoráveis).
 - Há limitação na capacidade de absorção como consequência da fenologia da planta, como no início da primavera, quando muitas espécies decíduas florescem e frutificam durante períodos de temperaturas desfavoráveis de solo.
 - Durante os períodos de pico de exigência em nutrientes, como no crescimento rápido de frutos, quando a demanda pode exceder a capacidade das raízes em fornecer os nutrientes adequados, mesmo em solo bem adubado.
- A demanda localizada dentro da planta excede a capacidade de redistribuição interna de nutrientes na planta:
 - Isso geralmente ocorre nas proximidades de grandes aglomerados de frutos e nozes, durante o enchimento de grãos ou o desenvolvimento do tecido de armazenamento, e está relacionada tanto à demanda altamente localizada por elementos (nomeadamente N e K) como à baixa mobilidade de certos elementos no floema (sobretudo Ca e B).
 - A mobilidade interna do elemento também pode ser limitada se a floração antecede a expansão foliar, limitando o transporte de nutrientes no xilema.
 - Períodos de seca ou elevada umidade também podem limitar o fluxo de transpiração no xilema e restringir a liberação de nutrientes imóveis no floema.
- Quando a demanda da planta não pode ser satisfeita devido a:
 - Condições de campo, custos de aplicação ou estádios de crescimento, que impeçam a aplicação no solo.
 - Percepção da necessidade de uma “garantia” de nutrientes para minimizar os potenciais riscos de deficiências nutricionais imprevisíveis.

Suprimento – a eficácia da adubação foliar é determinada por:

- Características físicas e químicas do fertilizante, que determinam a quantidade total de nutrientes que pode ser suprida e a compatibilidade desses nutrientes com outros agroquímicos.
- Características das espécies e do ambiente em que a planta é cultivada.
- Emprego de aditivos (surfactantes, umectantes, espalhantes/adesivos, etc.) e método de aplicação.
- Condições ambientais no momento da aplicação foliar e após a mesma.

- Capacidade do nutriente em penetrar no volume citoplasmático, influenciada por características da espécie, tipo e idade da folha, características químicas do fertilizante, condições ambientais e método de aplicação.
- Fitotoxicidade da mistura de fertilizante foliar, que limita a concentração de nutrientes a ser aplicada.
- Mobilidade do nutriente aplicado no interior da folha, que é determinada pela sua mobilidade relativa no floema, características da espécie, idade da folha e imobilização do elemento no local da aplicação.

Em última análise, a decisão de usar fertilizantes foliares requer a consideração de cada um desses fatores de demanda e oferta confrontados com os custos relativos. Nos casos em que o tipo de solo, o sistema de cultivo ou o ambiente impedem a aplicação dos nutrientes necessários ao solo, a adubação foliar representa uma prática essencial e, como consequência, o principal desafio será desenvolver formulações foliares e métodos de aplicação que sejam tão eficazes e econômicos quanto possível. No entanto, a maior parte dos fertilizantes foliares não é aplicada em circunstâncias nas quais a aplicação do solo é impossível, mas, antes, é aplicada sob a premissa de que a aplicação foliar é superior à aplicação no solo. Também é provavelmente verdade que a incerteza em conhecer a demanda por fertilizantes foliares, ou a eficácia de uma formulação, levem os produtores a utilizar os fertilizantes foliares de forma ineficiente, aplicá-los quando não são necessários ou deixar de aplicá-los quando necessários. Em tais cenários, que provavelmente representam grande parte das condições nas quais os fertilizantes foliares são utilizados, o desafio é não só desenvolver formulações foliares e métodos de aplicação que sejam eficazes e econômicos, mas também metodologias para prever a possibilidade e a época na qual os nutrientes podem se tornar limitantes e não respondem às aplicações no solo.

A adubação foliar, como praticada atualmente, é tanto ciência como arte e, para aqueles que adotam a filosofia “*spray and pray*”, também se assemelha a um ato de fé. Para otimizar a ciência da adubação foliar há necessidade substancial de compreender os fatores que determinam a eficácia dos fertilizantes foliares e desenvolver formulações e métodos de aplicação que maximizem a possibilidade de respostas benéficas.

7.1. Conclusões

Neste livro, fornecemos uma análise integrada dos princípios físicos, químicos e biológicos que influenciam a absorção e a utilização dos fertilizantes foliares pela planta e revimos os resultados disponíveis de laboratório e de campo para fornecer pistas sobre fatores que, em última instância, determinam a eficácia da sua aplicação. Nosso objetivo foi fornecer uma análise integrada do que é conhecido e do que ainda precisa ser descoberto para alcançar o objetivo de otimizar a utilização dos fertilizantes foliares na moderna produção agrícola. Os fatores que determinam a eficácia da adubação foliar são complexos e abrangem aspectos de natureza física, química, ambiental, biológica e econômica, bem como aspectos intangíveis, como a aversão ao risco e facilidade de

gerenciamento. Enquanto alguns dos princípios fundamentais que regem o uso de fertilizantes foliares estão bem compreendidos, há muito mais sobre sua tecnologia que ainda precisa ser esclarecido, ou ainda está para ser descoberto.

Certezas, incertezas e oportunidades

Os capítulos anteriores identificaram os fatos que são conhecidos (certezas); aqueles que são desconhecidos ou obscuros (incertezas) e as oportunidades que existem para melhorar a prática da adubação foliar, otimizando a compreensão dos fatores que governam a demanda da planta por fertilizantes foliares, bem como dos fatores que determinam a capacidade de uma formulação fornecer nutrientes foliares. As incertezas mais importantes que limitam a utilização dos fertilizantes foliares são:

Com relação aos fatores que governam a capacidade de uma formulação foliar suprir nutrientes, é insuficiente o conhecimento atual sobre os seguintes processos críticos:

- Os mecanismos de penetração cuticular de compostos hidrofílicos polares são em grande parte desconhecidos.
- A contribuição da via estomática e de outras estruturas epidérmicas, como tricomas e lenticelas, para a absorção foliar não foi adequadamente pesquisada.
- Os fenômenos de contato que ocorrem entre a formulação de fertilizante foliar e a superfície da planta são pouco compreendidos.
- O papel dos surfactantes, umectantes, espalhantes/adesivos e outros aditivos não é bem compreendido e, portanto, não há mecanismo para prever a resposta da planta sem efetuar testes empíricos.
- Os fatores que afetam a composição da cutícula e a resposta da planta à aplicação foliar são mal compreendidos e o conhecimento atual é insuficiente para prever ou manipular a resposta da planta à adubação foliar.

No que diz respeito aos fatores que governam a demanda da planta por fertilizantes foliares, é insuficiente o atual conhecimento dos seguintes processos críticos:

- A ocorrência e a importância das deficiências “transitórias” de nutrientes, ou outras que não podem ser evitadas com a fertilização do solo, não foram adequadamente estudadas.
- Não se sabe se os nutrientes aplicados via foliar, uma vez dentro do espaço celular, estão metabolicamente disponíveis em maior ou menor grau do que os nutrientes adquiridos do solo.
- O mecanismo de toxicidade dos fertilizantes foliares não está bem compreendido.
- Não está esclarecido se os nutrientes foliares podem ser retranslocados mais eficientemente do que os nutrientes provenientes do solo.
- É desconhecida a importância do contra-íon, ou de outras moléculas presentes na formulação, no metabolismo ou transporte de elementos nutrientes após a passagem para o interior da célula viva.
- A influência da aplicação foliar na sinalização raiz-parte aérea e posterior crescimento da raiz e absorção de nutrientes do solo não foram adequadamente estudados.

Existem oportunidades claras para melhorar a eficácia ou ampliar a utilização dos fertilizantes foliares:

- Há potencial para uso de fertilizantes foliares em complementação aos fertilizantes aplicados no solo, fornecendo uma fertilização mais amigável ao ambiente, eficiente e direcionada para os objetivos.
- O potencial da adubação foliar, como estratégia complementar para melhorar as características de qualidade das culturas, não foi totalmente pesquisada.
- A permeabilidade das superfícies das plantas às soluções permite fornecer nutrientes a órgãos-dreno, contornando a absorção pelas raízes e os mecanismos de translocação, que limitam o fornecimento de nutrientes da planta sob certas condições de crescimento.
- Inúmeras evidências indicam que as deficiências nutricionais podem prejudicar a estrutura da planta e limitar a capacidade de resposta a uma subsequente disponibilidade de nutrientes.
- A adição de umectantes às formulações de fertilizantes foliares para retardar o processo de secagem melhora a eficácia dos tratamentos, especialmente em áreas áridas e semi-áridas.
- Há necessidade de desenvolver uma abordagem de avaliação de risco para a fertilização foliar que integre o potencial para a ocorrência de uma deficiência transitória, mas crítica, com a probabilidade de resultado positivo, e equilibrar ambos os aspectos com o risco de resultado negativo com base na formulação, condições da planta e do ambiente no momento da aplicação.
- São necessários métodos, tanto experimentais como baseados em modelo, para prever o potencial do fertilizante foliar em causar danos por toxicidade.
- Mais importante, há necessidade de coordenar melhor a época de aplicação e a formulação do fertilizante foliar, visando ajustá-los aos períodos críticos de demanda da planta, quando a aplicação foliar pode apresentar uma vantagem específica.

Nos Capítulos 2 a 4, os mecanismos de absorção foliar de nutrientes associados à estrutura e função das plantas foram descritos em detalhes. As características da superfície da planta como barreira para a entrada de água e de solutos foram descritas, bem como destacado o caráter geralmente hidrofóbico do revestimento lipídico que cobre a epiderme, ou seja, a cutícula. A importância de fornecer nutrientes em formulações que possam facilitar o processo de absorção foliar foi posteriormente destacada e considerada. A adição de adjuvantes adequados é um dos principais fatores que podem realmente ser controlados, visando assegurar a eficácia da aplicação foliar de nutrientes, e que pode mudar radicalmente o desempenho de um nutriente em particular. Devem ser feitos esforços para melhorar as propriedades físico-químicas das formulações foliares para garantir a eficácia e a reprodutibilidade dos tratamentos sob diferentes condições ambientais. Aplicações foliares em zonas áridas e semi-áridas, por exemplo, podem ser dificultadas pela rápida secagem das soluções após a aplicação, e a adição de umectantes pode aumentar significativamente a taxa de absorção de nutrientes aplicados.

Pesquisa e desenvolvimento na área de formulações de fertilizantes foliares podem aumentar o mercado e melhorar a qualidade, desempenho e a eficácia das aplicações foliares. Além de melhorar a taxa de absorção de nutrientes, esforços de pesquisa devem se concentrar na análise do efeito fisiológico dos nutrientes aplicados via foliar sobre o metabolismo vegetal e a sinalização raiz-parte aérea. Além disso, o papel da fisiologia do estresse da planta relacionada à eficácia dos nutrientes foliares ainda não é claro e deve ser elucidado, uma vez que pulverizações foliares são muitas vezes utilizadas para superar as deficiências de nutrientes que são mais comuns em áreas áridas e semi-áridas, em solos de pH elevado, calcáreos ou salinos.

Outros fatores-chave que influenciam a eficácia dos nutrientes foliares são o modo e época de aplicação. Assim, para melhorar a absorção, as aplicações devem ser feitas quando os estômatos estão abertos e a melhoria e desenvolvimento de tecnologias de pulverização mais eficientes aumentarão a eficácia dos nutrientes quando aplicados às folhas.

Em resumo, a adubação foliar já está estabelecida como uma prática usual em muitos sistemas de cultivo. O pleno potencial desta tecnologia ainda não foi plenamente desenvolvido devido à compreensão inadequada dos princípios envolvidos. Existem claras lacunas de conhecimento que dificultam o desenvolvimento de melhores estratégias da adubação foliar. No entanto, há também uma adequada quantidade de informações sobre os mecanismos de absorção, fisiologia vegetal, aspectos de físico-química e de formulação que não foram totalmente aplicadas. A adubação foliar é capaz de desempenhar um papel crescente na manutenção do estado nutricional das culturas sob uma variedade de situações ambientais e durante os períodos de pico, quando o fornecimento de nutrientes aplicados no solo pode ser inadequado.

Em última análise, o objetivo deve ser melhorar a capacidade de prever a ocorrência de uma deficiência nutricional economicamente relevante durante o ciclo de crescimento da planta e otimizar a época de aplicação e a eficácia biológica do fertilizante foliar aplicado. Dispondo-se desta informação, uma análise racional do custo/benefício pode ser realizada e uma decisão bem fundamentada pode ser tomada. Mais análises como essas resultarão em um melhor foco dos esforços das pesquisas que, sem dúvida, resultarão em melhorias nas formulações de fertilizantes foliares e de sua aplicação prática.

8. Referências

- Abadia, A.; Ambardbretteville, F.; Remy, R.; Tremolieres, A. Iron deficiency in pea leaves-effect on lipid composition and synthesis. *Physiologia Plantarum*, v. 72, p. 713-717, 1988.
- Abadia, J. Leaf responses to iron deficiency - a review. *Journal of Plant Nutrition*, v. 15, p. 1699-1713, 1992.
- Abadia, J.; Vazquez, S.; Rellan-Alvarez, R.; El-Jendoubi, H.; Abadia, A.; Alvarez-Fernandez, A.; Lopez-Millan, A. F. Towards a knowledge-based correction of iron chlorosis. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 49, p. 471-482, 2011.
- Aerts, R.; Chapin, F. S. The mineral nutrition of wild plants revisited: A re-evaluation of processes and patterns. In: Fitter, A. H.; Raffaelli, D. G. (Ed.). *Advances in ecological research*. San Diego: Elsevier Academic Press Inc., 2000. v. 30. p. 1-67.
- Agabbio, M.; Lovicu, G.; Pala, M.; D'hallewin, G.; Mura, M.; Schirra, M. Fruit canopy position effects on quality and storage response of "Torocco" oranges. *Acta Horticulturae*, v. 485, p. 19-25, 1999.
- Albano, J. P.; Miller, W. B. Ferric ethylenediaminetetraacetic acid (Fe EDTA) photodegradation in commercially produced soluble fertilizers. *Horttechnology*, v. 11, p. 265-267, 2001a.
- Albano, J. P.; Miller, W. B. Photodegradation of Fe DTPA in nutrient solutions. I. Effects of irradiance, wavelength, and temperature. *Hortscience*, v. 36, p. 313-316, 2001b.
- Albano, J. P.; Miller, W. B. Photodegradation of Fe DTPA in nutrient solutions. II. Effects on root physiology and foliar Fe and Mn levels in Marigold. *Hortscience*, v. 36, p. 317-320, 2001c.
- Albrigo, L. G. Effects of foliar applications of urea or nutriphite on flowering and yields of Valencia orange trees. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*, v. 112, p. 1-4, 1999.
- Albrigo, L. G. Foliar uptake of N-P-K sources and urea biuret tolerance in citrus. *Acta Horticulturae*, v. 594, p. 627-633, 2002.
- Alexander, A.; Schroeder, M. Modern trends in foliar fertilization. *Journal of Plant Nutrition*, v. 10, p. 1391-1399, 1987.
- Ali, A. G.; Lovatt, C. J. Winter application of low biuret urea to the foliage of washington navel orange increased yield. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 119, p. 1144-1150, 1994.
- Allen, M. Role of the anion in magnesium uptake from foliar applications of its salts on apple. *Nature*, v. 184, p. 995-995, 1959.
- Alva, A. K.; Paramasivam, S.; Fares, A.; Obreza, T. A.; Schumann, A. W. Nitrogen best management practice for citrus trees II. Nitrogen fate, transport, and components of N budget. *Scientia Horticulturae*, v. 109, p. 223-233, 2006a.

- Alva, A. K.; Paramasivam, S.; Obreza, T. A.; Schumann, A. W. Nitrogen best management practice for citrus trees - I. Fruit yield, quality, and leaf nutritional status. *Scientia Horticulturae*, v. 107, p. 233-244, 2006b.
- Alvarez-Fernandez, A.; Garcia-Lavina, P.; Fidalgo, C.; Abadia, J.; Abadia, A. Foliar fertilization to control iron chlorosis in pear (*Pyrus communis* L.) trees. *Plant and Soil*, v. 263, p. 5-15, 2004.
- Aranda, I.; Bergasa, L. F.; Gil, L.; Pardos, J. A. Effects of relative irradiance on the leaf structure of *Fagus sylvatica* L. seedlings planted in the understory of a *Pinus sylvestris* L. stand after thinning. *Annals of Forest Science*, v. 58, p. 673-680, 2001.
- Arquero, O.; Barranco, D.; Benlloch, M. Potassium starvation increases stomatal conductance in olive trees. *Hortscience*, v. 41, p. 433-436, 2006.
- Badawi, A. M.; Mekawi, M. A.; Mohamed, M. Z.; Mohamed, A. S.; Khowdairy, M. M. Surface and biological activity of organoammonium hydrogen selenite surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 10, p. 257-267, 2007.
- Bai, R. Q.; Schlegel, T. K.; Schonherr, J.; Masinde, P. W. The effects of foliar applied $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and K_2CO_3 combined with the surfactants glucopon and plantacare on gas exchange of 1 year old apple (*Malus domestica* borkh.) and broad bean (*Vicia faba* L.) leaves. *Scientia Horticulturae*, v. 116, p. 52-57, 2008.
- Baker, E. A. Influence of environment on leaf wax development in *Brassica oleracea* var. *gemmifera*. *New Phytologist*, v. 73, p. 955-966, 1974.
- Barel, D.; Black, C. A. Foliar application of P. 2. Yield responses of corn and soybeans sprayed with various condensed phosphates and P-N compounds in greenhouse and field experiments. *Agronomy Journal*, v. 71, p. 21-24, 1979a.
- Barel, D.; Black, C. A. Foliar application of P. 1. Screening of various inorganic and organic P-compounds. *Agronomy Journal*, v. 71, p. 15-21, 1979b.
- Barnes, J. D.; Percy, K. E.; Paul, N. D.; Jones, P.; McLaughlin, C. K.; Mullineaux, P. M.; Creissen, G.; Wellburn, A.R. The influence of UV-B radiation on the physicochemical nature of tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) leaf surfaces. *Journal of Experimental Botany*, v. 47, p. 99-109, 1996.
- Barracough, P. B.; Haynes, J. The effect of foliar supplements of potassium nitrate and urea on the yield of winter wheat. *Fertilizer Research*, v. 44, p. 217-223, 1996.
- Barranco, D.; Ercan, H.; Munoz-Diez, C.; Belaj, A.; Arquero, O. Factors influencing the efficiency of foliar sprays of monopotassium phosphate in the olive. *International Journal of Plant Production*, v. 4, p. 235-240, 2010.
- Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, v. 202, p. 1-8, 1997.
- Barthlott, W.; Neinhuis, C.; Cutler, D.; Ditsch, F.; Meusel, I.; Theisen, I.; Wilhelmi, H. Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *Botanical Journal of the Linnean Society*, v. 126, p. 237-260, 1998.
- Basiouny, F. M.; Biggs, R. H. Penetration of ^{59}Fe through isolated cuticles of citrus leaves. *Hortscience*, v. 11, p. 417-419, 1976.

- Basiouny, F. M., Leonard, C. D.; Biggs, R. H. Comparison of different iron formulations for effectiveness in correcting iron chlorosis in citrus. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*, v. 83, p. 1-6, 1970.
- Batten, G. D.; Wardlaw, I. F.; Aston, M. J. Growth and the distribution of phosphorus in wheat developed under various phosphorus and temperature regimes. *Australian Journal of Agricultural Research*, v. 37, p. 459-469, 1986.
- Baur, P.; Marzouk, H.; Schönherr, J. Estimation of path lengths for diffusion of organic compounds through leaf cuticles. *Plant Cell and Environment*, v. 22, p. 291-299, 1999.
- Ben-Gal, A. The contribution of foliar exposure to boron toxicity. *Journal of Plant Nutrition*, v. 30, p. 1705-1716, 2007.
- Benbella, M.; Paulsen, G. M. Efficacy of treatments for delaying senescence of wheat leaves: II. Senescence and grain yield under field conditions. *Agronomy Journal*, v. 90, p. 332-338, 1998.
- Beyer, M.; Lau, S.; Knoche, M. Studies on water transport through the sweet cherry fruit surface: IX. Comparing permeability in water uptake and transpiration. *Planta*, v. 220, p. 474-485, 2005.
- Bi, G. H.; Scagel, C. F. Nitrogen uptake and mobilization by hydrangea leaves from foliar-sprayed urea in fall depend on plant nitrogen status. *Hortscience*, v. 43, p. 2151-2154, 2008.
- Blanco, A.; Fernandez, V.; Val, J. Improving the performance of calcium-containing spray formulations to limit the incidence of bitter pit in apple (*Malus x domestica* borkh). *Scientia Horticulturae*, v. 127, p. 23-28, 2010.
- Blandino, M.; Reyneri, A. Effect of fungicide and foliar fertilizer application to winter wheat at anthesis on flag leaf senescence, grain yield, flour bread-making quality and DON contamination. *European Journal of Agronomy*, v. 30, p. 275-282, 2009.
- Blanpied, G. D. Effect of artificial rain water pH and calcium-concentration on the calcium and potassium in apple leaves. *Hortscience*, v. 14, p. 706-708, 1979.
- Bly, A. G.; Woodard, H. J. Foliar nitrogen application timing influence on grain yield and protein concentration of hard red winter and spring wheat. *Agronomy Journal*, v. 95, p. 335-338, 2003.
- Bondada, B. R.; Oosterhuis, D. M.; Tugwell, N. P. Cotton growth and yield as influenced by different timing of late-season foliar nitrogen fertilization. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 54, p. 1-8, 1999.
- Bondada, B. R.; Petracek, P. D.; Syvertsen, J. P.; Albrigo, L. G. Cuticular penetration characteristics of urea in citrus leaves. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 81, p. 219-224, 2006.
- Bondada, B. R.; Syvertsen, J. P.; Albrigo, L. G. Urea nitrogen uptake by citrus leaves. *Hortscience*, v. 36, p. 1061-1065, 2001.
- Boom, A.; Damste, J. S. S.; de Leeuw, J. W. Cutan, a common aliphatic biopolymer in cuticles of drought-adapted plants. *Organic Geochemistry*, v. 36, p. 595-601, 2005.

- Boote, K. J.; Gallaher, R. N.; Robertson, W. K.; Hinson, K.; Hammond, L. C. Effect of foliar fertilization on photosynthesis, leaf nutrition, and yield of soybeans. *Agronomy Journal*, v. 70, p. 787-791, 1978.
- Borowski, E.; Michalek, S. The effect of foliar nutrition of spinach (*Spinacia oleracea* L.) with magnesium salts and urea on gas exchange, leaf yield and quality. *Acta Agrobotanica*, v. 63, p. 77-85, 2010.
- Bouma, D. Response of subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.) to foliar applications of phosphorus. *Australian Journal of Agricultural Research*, v. 20, p. 435-445, 1969.
- Bouma, D. Effects of some metabolic phosphorus-compounds on rates of photosynthesis of detached phosphorus-deficient subterranean clover leaves. *Journal of Experimental Botany*, v. 26, p. 52-59, 1975.
- Bowen, J. E. Absorption of copper zinc and manganese by sugarcane leaf tissue. *Plant Physiology*, v. 44, p. 255-261, 1969.
- Bowman, D. C.; Paul, J. L. Foliar absorption of urea, ammonium, and nitrate by perennial ryegrass turf. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 117, p. 75-79, 1992.
- Boynton, D. Nutrition by foliar application. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 5, p. 31-54, 1954.
- Brazee, R. D.; Bukovac, M. J.; Zhu, H. Diffusion model for plant cuticular penetration by spray-applied weak organic acid bioregulator in presence or absence of ammonium nitrate. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 47, p. 629-635, 2004.
- Bremner, J. M. Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer. *Fertilizer Research*, v. 42, p. 321-329, 1995.
- Brewer, C. A.; Smith, W. K.; Vogelmann, T. C. Functional interaction between leaf trichomes, leaf wettability and the optical properties of water droplets. *Plant Cell and Environment*, v. 14, p. 955-962, 1991.
- Bringe, K.; Schumacher, C. F. A.; Schmitz-Eiberger, M.; Steiner, U.; Oerke, E. C. Ontogenetic variation in chemical and physical characteristics of adaxial apple leaf surfaces. *Phytochemistry*, v. 67, p. 161-170, 2006.
- Brown, P.; Bellaloui, N.; Hu, H.; Dandekar, A. Transgenically enhanced sorbitol synthesis facilitates phloem boron transport and increases tolerance of tobacco to boron deficiency. *Plant Physiology*, v. 119, p. 17, 1999a.
- Brown, P. H. Transient nutrient deficiencies and their impact on yield - a rationale for foliar fertilizers? *Acta Horticulturae*, v. 564, p. 217-223, 2001.
- Brown, P. H.; Bassil, E. Overview of the acquisition and utilization of boron, chlorine, copper, manganese, molybdenum, and nickel by plants and prospects for improvement of micronutrient use efficiency. In: Hawkesford, M. J.; Barraclough, P. B. (Ed.). *The molecular and physiological basis of nutrient use efficiency in crops*. Wiley-Blackwell, 2011. p. 377-429.

- Brown, P. H.; Bellaloui, N.; Hu, H. N.; Dandekar, A. Transgenically enhanced sorbitol synthesis facilitates phloem boron transport and increases tolerance of tobacco to boron deficiency. *Plant Physiology*, v. 119, p. 17-20, 1999.
- Brown, P. H.; Bellaloui, N.; Wimmer, M. A.; Bassil, E. S.; Ruiz, J.; Hu, H.; Pfeffer, H.; Dannel, F.; Romheld, V. Boron in plant biology. *Plant Biology*, v. 4, p. 205-223, 2002.
- Brown, P. H.; Hu, H. Phloem boron mobility in diverse plant species. *Botanica Acta*, v. 111, p. 331-335, 1998.
- Brown, P. H.; Hu, H. N. Phloem mobility of boron is species dependent: Evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species. *Annals of Botany*, v. 77, p. 497-505, 1996.
- Brown, P. H.; Perica, S.; Hendricks, L.; Kelley, K.; Grant, J.; Sibbett, S.; Hu, H. Foliar boron application to decrease PFA, increase fruit set and yield in walnut. *Walnut Marketing Board Annual Report*, 1999c.
- Brown, P. H.; Shelp, B. J. Boron mobility in plants. *Plant and Soil*, v. 193, p. 85-101, 1997.
- Buchholz, A.; Baur, P.; Schönherr, J. Differences among plant species in cuticular permeabilities and solute mobilities are not caused by differential size selectivities. *Planta*, v. 206, p. 322-328, 1998.
- Bukovac, M. J. Citation classic - absorption and mobility of foliar applied nutrients. *Current Contents/Agriculture Biology & Environmental Sciences*:16-16, 1985.
- Bukovac, M. J.; Flore, J. A.; Baker, E. A. Peach leaf surfaces - changes in wettability, retention, cuticular permeability, and epicuticular wax chemistry during expansion with special reference to spray application. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 104, p. 611-617, 1979.
- Bukovac, M. J.; Wittwer, S. H. Absorption and mobility of foliar applied nutrients. *Plant Physiology*, v. 32, p. 428-435, 1957.
- Burkhardt, J. Hygroscopic particles on leaf surfaces: Nutrients or desiccants? *Ecological Monographs*, v. 80, p. 369-399, 2010.
- Butler Ellis, M. C.; Tuck, C. R.; Miller, P. C. H. The effect of some adjuvants on sprays produced by agricultural flat fan nozzles. *Crop Protection*, v. 16, p. 41-50, 1997.
- Caetano, A. A. *Estudo da eficiência de várias fontes dos micronutrientes, zinco, manganês e boro aplicados em pulverização na laranjeira valência (Citrus sinensis L. Osbeck)*. 1982. 46 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Área de Concentração em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP, Piracicaba, 1982.
- Cakmak, I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? *Plant and Soil*, v. 302, p. 1-17, 2008.
- Cakmak, I.; Kalayci, M.; Kaya, Y.; Torun, A. A.; Aydin, N.; Wang, Y.; Arisoy, Z.; Erdem, H.; Yazici, A.; Gokmen, O.; Ozturk, L.; Horst, W. J. Biofortification and localization of zinc in wheat grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 9092-9102, 2010.
- Cape, J. N.; Percy, K. E. Environmental influences on the development of spruce needle cuticles. *New Phytologist*, v. 125, p. 787-799, 1993.
- Chabot, B. F.; Hicks, D. J. The ecology of leaf life spans. *Annual Review of Ecology and Systematics*, v. 13, p. 229-259, 1982.

- Chamel, A. Foliar uptake of chemicals studied with whole plants and isolated cuticles. In: Neumann, P. (Ed.). *Plant growth and leaf-applied chemicals*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1988.
- Chamel, A.; Pineri, M.; Escoubes, M. Quantitative determination of water sorption by plant cuticles. *Plant Cell and Environment*, v. 14, p. 87-95, 1991.
- Chamel, A.; Vitton, N. Sorption and diffusion of ¹⁴C-atrazine through isolated plant cuticles. *Chemosphere*, v. 33, p. 995-1003, 1996.
- Chamel, A. R. Permeability characteristics of isolated golden delicious apple fruit cuticles with regard to calcium. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 114, p. 804-809, 1989.
- Chatzistathis, T.; Therios, I.; Alfigragis, D. Differential uptake, distribution within tissues, and use efficiency of manganese, iron, and zinc by olive cultivars kothreiki and koroneiki. *HortScience*, v. 44, n. 7, p. 1994-1999, 2009.
- Chen, Y. Z.; Smagula, J. M.; Litten, W.; Dunham, S. Effect of boron and calcium foliar sprays on pollen germination and development, fruit set, seed development, and berry yield and quality in lowbush blueberry (*Vaccinium angustifolium* ait). *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 123, p. 524-531, 1998.
- Cheng, G. W.; Crisosto, C. H. Development of dark skin discoloration on peach and nectarine fruit in response to exogenous contaminations. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 119, p. 529-533, 1994.
- Cheng, L.; Dong, S.; Fuchigami, L. H. Urea uptake and nitrogen mobilization by apple leaves in relation to tree nitrogen status in autumn. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 77, p. 13-18, 2002.
- Chermahini, S. A.; Moallemi, N.; Nabati, D. A.; Shafieizargar, A. R. Winter application of foliar urea can promote some quantitative and qualitative characters of flower and fruit set of Valencia orange trees. *Journal of Food Agriculture & Environment*, v. 9, p. 252-255, 2011.
- Chiu, S. T.; Anton, L. H.; Ewers, F. W.; Hammerschmidt, R.; Pregitzer, K. S. Effects of fertilization on epicuticular wax morphology of needle leaves of Douglas-fir, *Pseudotsuga menziesii* (pinaceae). *American Journal of Botany*, v. 79, p. 149-154, 1992.
- Christensen, P. Timing of zinc foliar sprays. 1. Effects of application intervals preceding and during the bloom and fruit-set stages. 2. Effects of day vs night application. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 31, p. 53-59, 1980.
- Clapp, J. G. Let's be careful when defining salt index. *Fluid Journal*, v. 17, n. 4, 2009.
- Cook, J. A.; Boynton, D. Some factors affecting the absorption of urea by McIntosh apple leaves. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 59, p. 82-90, 1952.
- Coret, J. M.; Chamel, A. R. Influence of some nonionic surfactants on water sorption by isolated tomato fruit cuticles in relation to cuticular penetration of glyphosate. *Pesticide Science*, v. 38, p. 27-32, 1993.
- Correia, M. A. R.; Prado, R. D.; Collier, L. S.; Rosane, D. E.; Romualdo, L. M. Zinc forms of application in the nutrition and the initial growth of the culture of the rice. *Bioscience Journal*, v. 24, p. 1-7, 2008.

- Crisosto, C. H.; Mitchell, F. G.; Ju, Z. G. Susceptibility to chilling injury of peach, nectarine, and plum cultivars grown in California. *Hortscience*, v. 34, p. 1116-1118, 1999.
- Cross, J. Anionic surfactants - an introduction. In: Cross, J. (Ed.). *Anionic surfactants*. Analytical chemistry. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 1-33.
- Crowley, D. E.; Smith, W. K.; Faber, B.; Manthey, J. A. Zinc fertilization of avocado. *Hortscience*, v. 31, p. 224-229, 1996.
- Datnoff, L. E.; Elmer, W. H.; Huber, D. M. *Mineral nutrition and plant disease*. St. Paul, MN: The American Phytopathological Society Press, 2007. p. 233-246.
- Day, J. M.; Roughley, R. J.; Witty, J. F. Effect of planting density, inorganic nitrogen-fertilizer and supplementary carbon-dioxide on yield of *Vicia faba* L. *Journal of Agricultural Science*, v. 93, p. 629-633, 1979.
- De Schampheleire, S. B.; Nuyttens, D.; Baetens, T. M.; Cornelis, W.; Gabriels, D.; Spanoghe, P. Effects on pesticide spray drift of the physicochemical properties of the spray liquid. *Precision Agriculture*, v. 10, p. 409-420, 2008.
- De Wet, E.; Robbertse, P. J.; Groeneveld, H. T. The influence of temperature and boron on pollen germination in *Mangifera indica* L. *South African Journal of Plant and Soil*, v. 6, p. 228-234, 1989.
- Deliopoulos, T.; Kettlewell, P. S.; Hare, M. C. Fungal disease suppression by inorganic salts: A review. *Crop Protection*, v. 29, p. 1059-1075, 2010.
- Deshmukh, A. P.; Simpson, A. J.; Hadad, C. M.; Hatcher, P. G. Insights into the structure of cutin and cutan from *Agave americana* leaf cuticle using HRMAS NMR spectroscopy. *Organic Geochemistry*, v. 36, p. 1072-1085, 2005.
- Dickinson, D. B. Influence of borate and pentaerythritol concentrations on germination and tube growth of *Lilium longiflorum* pollen. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 103, p. 413-416, 1978.
- Dominguez, E.; Cuartero, J.; Heredia, A. An overview on plant cuticle biomechanics. *Plant Science*, v. 181, p. 77-84, 2011.
- Dong, S. F.; Cheng, L. L.; Scagel, C. F.; Fuchigami, L. H. Nitrogen absorption, translocation and distribution from urea applied in autumn to leaves of young potted apple (*Malus domestica*) trees. *Tree Physiology*, v. 22, p. 1305-1310, 2002.
- Dong, S. F.; Cheng, L. L.; Scagel, C. F.; Fuchigami, L. H. Timing of urea application affects leaf and root N uptake in young Fuji/M9 apple trees. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 80, p. 116-120, 2005a.
- Dong, S. F.; Neilsen, D.; Neilsen, G. H.; Fuchigami, L. H. Foliar N application reduces soil NO₃-N leaching loss in apple orchards. *Plant and Soil*, v. 268, p. 357-366, 2005b.
- Dong, S. F.; Scagel, C. F.; Cheng, L. L.; Fuchigami, L. H.; Rygiewicz, P. T. Soil temperature and plant growth stage influence nitrogen uptake and amino acid concentration of apple during early spring growth. *Tree Physiology*, v. 21, p. 541-547, 2001.
- Donkersley, P.; Nuyttens, D. A meta analysis of spray drift sampling. *Crop Protection*, v. 30, p. 931-936, 2011.

- Dordas, C. Foliar boron application improves seed set, seed yield, and seed quality of alfalfa. *Agronomy Journal*, v. 98, p. 907-913, 2006.
- Dordas, C. Role of nutrients in controlling plant diseases in sustainable agriculture. *Agronomy for Sustainable Development*, v. 28, p. 33-46, 2009.
- Drew, M. J. Effects of flooding and oxygen deficiency on plant mineral nutrition. In: Tinker, P. B.; Lauchli, A. (Ed.). *Advances in Plant Nutrition*. v. 1. New York: Praeger, 1988. p. 115-159.
- Du Plooy, G. W.; Van Der Merwe, C. F.; Korsten, L. Lenticel discolouration in mango (*Mangifera indica* L.) fruit - a cytological study of mesophyll cells from affected tissue. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 81, p. 869-873, 2006.
- Dybing, C. D.; Currier, H. B. Foliar penetration by chemicals. *Plant Physiology*, v. 36, p. 169-174, 1961.
- Ebrahim, M. K. H.; Aly, M. M. Physiological response of wheat to foliar application of zinc and inoculation with some bacterial fertilizers. *Journal of Plant Nutrition*, v. 27, p. 1859-1874, 2004.
- Eichert, T.; Burkhardt, J. Quantification of stomatal uptake of ionic solutes using a new model system. *Journal of Experimental Botany*, v. 52, p. 771-781, 2001.
- Eichert, T.; Goldbach, H. E. Equivalent pore radii of hydrophilic foliar uptake routes in stomatous and astomatous leaf surfaces - further evidence for a stomatal pathway. *Physiologia Plantarum*, v. 132, p. 491-502, 2008.
- Eichert, T.; Goldbach, H. E.; Burkhardt, J. Evidence for the uptake of large anions through stomatal pores. *Botanica Acta*, v. 111, p. 461-466, 1998.
- Eichert, T.; Peguero-Pina, J. J.; Gil-Pelegrin, E.; Heredia, A.; Fernandez, V. Effects of iron chlorosis and iron resupply on leaf xylem architecture, water relations, gas exchange and stomatal performance of field-grown peach (*Prunus persica*). *Physiologia Plantarum*, v. 138, p. 48-59, 2010.
- Eichert, T.; Fernández, V. Uptake and release of elements by leaves and other aerial plant parts. In: Marschner, P. (Ed.). *Marschners' mineral nutrition of higher plants*. Oxford: Academic Press, 2011. p. 71-84.
- El-Hilali, F.; Ait-Qubahou, A.; Remah, A.; Akhayat, O. Effect of preharvest spray of Ca and K on quality, peel disorders and peroxidases activity of 'Fortune' mandarin fruit in low temperature storage. *Acta Horticulturae*, v. 632, p. 309-315, 2004.
- El-Otmani, M.; Ait-Qubahou, A.; Taibi, F. Z.; Lovatt, C. J. Efficacy of foliar urea as N source in sustainable citrus production systems. *Acta Horticulturae*, v. 594, p. 611-617, 2002.
- El-Otmani, M.; Coggins, C. W.; Agusti, M.; Lovatt, C. J. Plant growth regulators in citriculture: World current uses. *Critical Reviews in Plant Sciences*, v. 19, p. 395-447, 2000.
- Elattal, Z. M.; Moustafa, O. K.; Diab, S. A. Influence of foliar fertilizers on the toxicity and tolerance to some insecticides in the cotton leafworm. *Journal of Agricultural Science*, v. 102, p. 111-114, 1984.
- Elshatshat, S.; Schreiber, L.; Schonherr, J. Some cesium and potassium salts increase the water permeability of astomatous isolated plant cuticles. *Journal of Plant Nutrition*

- and *Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, v. 170, p. 59-64, 2007.
- Eppstein, E.; Bloom, A. J. *Mineral nutrition of plants: Principles and perspectives*. New York: Wiley & Sons, 2005. 400 p.
- Erenoglu, B.; Nikolic, M.; Romheld, V.; Cakmak, I. Uptake and transport of foliar applied zinc (^{65}Zn) in bread and durum wheat cultivars differing in zinc efficiency. *Plant and Soil*, v. 241, p. 251-257, 2002.
- Eskew, D. L.; Welch, R. M. Nickel supplementation 1 microgram per liter prevents leaflet tip necrosis in soybeans grown in nutrient solutions purified using 8 hydroxy quinoline controlled pore glass chromatography. *Plant Physiology*, v. 69, p. 43, 1982.
- Everett, R. L.; Thran, D. F. Nutrient dynamics in single leaf pinyon (*Pinus monophylla* torr and frem) needles. *Tree Physiology*, v. 10, p. 59-68, 1992.
- Faber, B.; Manthey, J. A. Zinc fertilization of avocado trees. *Hortscience*, v. 31, p. 224-229, 1996.
- Fageria, N. K.; Barbosa, M. P.; Moreira, A.; Guimarães, C. M. Foliar fertilization of crop plants. *Journal of Plant Nutrition*, v. 32, p. 1044-1064, 2009.
- Fahn, A. Structural and functional-properties of trichomes of xeromorphic leaves. *Annals of Botany*, v. 57, p. 631-637, 1986.
- Fang, Y.; Wang, L.; Xin, Z.; Zhao, L. Y.; An, X. X.; Hu, Q. H. Effect of foliar application of zinc, selenium, and iron fertilizers on nutrients concentration and yield of rice grain in China. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, p. 2079-2084, 2008.
- Fernandez, V.; Del Rio, V.; Abadia, J.; Abadia, A. Foliar iron fertilization of peach (*Prunus persica* L. batsch): Effects of iron compounds, surfactants and other adjuvants. *Plant and Soil*, v. 289, p. 239-252, 2006.
- Fernandez, V.; Del Rio, V.; Pumarino, L.; Igartua, E.; Abadia, J.; Abadia, A. Foliar fertilization of peach (*Prunus persica* L. batsch) with different iron formulations: Effects on re-greening, iron concentration and mineral composition in treated and untreated leaf surfaces. *Scientia Horticulturae*, v. 117, p. 241-248, 2008a.
- Fernandez, V.; Ebert, G. Foliar iron fertilization: A critical review. *Journal of Plant Nutrition*, v. 28, p. 2113-2124, 2005.
- Fernandez, V.; Eichert, T. Uptake of hydrophilic solutes through plant leaves: Current state of knowledge and perspectives of foliar fertilization. *Critical Reviews in Plant Sciences*, v. 28, p. 36-68, 2009.
- Fernandez, V.; Eichert, T.; Del Rio, V.; Lopez-Casado, G.; Heredia-Guerrero, J. A.; Abadia, A.; Heredia, A.; Abadia, J. Leaf structural changes associated with iron deficiency chlorosis in field-grown pear and peach: Physiological implications. *Plant and Soil*, v. 311, p. 161-172, 2008b.
- Fernandez, V.; Khayet, M.; Montero-Prado, P.; Alejandro Heredia-Guerrero, J.; Liakopoulos, G.; Karabourniotis, G.; del Rio, V.; Dominguez, E.; Tacchini, I.; Nerin, C.; Val, J.; Heredia, A. New insights into the properties of pubescent surfaces: Peach fruit as a model. *Plant Physiology*, v. 156, p. 2098-2108, 2011.

- Fernandez, V.; Orera, I.; Abadia, J.; Abadia, A. Foliar iron-fertilisation of fruit trees: Present knowledge and future perspectives - a review. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 84, p. 1-6, 2009.
- Fernandez-Escobar, R.; Garcia-Novelo, J. M.; Restrepo-Diaz, H. Mobilization of nitrogen in the olive bearing shoots after foliar application of urea. *Scientia Horticulturae*, v. 127, p. 452-454, 2011.
- Ferrandon, M.; Chamel, A. R. Cuticular retention, foliar absorption and translocation of Fe, Mn and Zn supplied in organic and inorganic form. *Journal of Plant Nutrition*, v. 11, p. 247-263, 1988.
- Fischer, R. A.; Hsiao, T. C. Stomatal opening in isolated epidermal strips of *Vicia faba*. II. Responses to KCl concentration and role of potassium absorption. *Plant Physiology*, v. 43, p. 1953-1958, 1968.
- Fisher, E. G. The principles underlying foliage applications of urea for nitrogen fertilization of the McIntosh apple. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 59, p. 91-98, 1952.
- Forshey, C. G. The effect of nitrogen status of McIntosh apple trees in sand culture on the absorption of magnesium from epsom salts sprays. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 83, p. 21-31, 1963.
- Franke, W. Mechanisms of foliar penetration of solutions. *Annual Review of Plant Physiology*, v. 18, p. 281-300, 1967.
- Freeborn, J. R.; Holshouser, D. L.; Alley, M. M.; Powell, N. L.; Orcutt, D. M. Soybean yield response to reproductive stage soil-applied nitrogen and foliar-applied boron. *Agronomy Journal*, v. 93, p. 1200-1209, 2001.
- Freeman, B.; Albrigo, L. G.; Biggs, R.H. Ultrastructure and chemistry of cuticular waxes of developing citrus leaves and fruits. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 104, p. 801-808, 1979.
- Garcia, R. L.; Hanway, J. J. Foliar fertilization of soybeans during seed-filling period. *Agronomy Journal*, v. 68, p. 653-657, 1976.
- Garcia-Lavina, P.; Alvarez-Fernandez, A.; Abadia, J.; Abadia, A. Foliar applications of acids with and without FeSO_4 to control chlorosis in pear. *Acta Horticulturae*, v. 594, p. 217-222, 2002.
- Garnett, T. P.; Graham, R. D. Distribution and remobilization of iron and copper in wheat. *Annals of Botany*, v. 95, p. 817-826, 2005.
- Gerik, T. J.; Oosterhuis, D. M.; Torbert, H. A. Managing cotton nitrogen supply. *Advances in Agronomy*, v. 64, p. 115-147, 1998.
- Gheibi, M.; Malakouti, M.; Kholdebarin, B.; Ghanati, F.; Teimouri, S.; Sayadi, R. Significance of nickel supply for growth and chlorophyll content of wheat supplied with urea or ammonium nitrate. *Journal of Plant Nutrition*, v. 32, p. 1440-1450, 2009.
- Gholami, A.; Akhlaghi, S.; Shahsavani, S.; Farrokhi, N. Effects of urea foliar application on grain yield and quality of winter wheat. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 42, p. 719-727, 2011.

- Gibert, C.; Lescourret, F.; Genard, M.; Vercambre, G.; Pastor, A. P. Modelling the effect of fruit growth on surface conductance to water vapour diffusion. *Annals of Botany*, v. 95, p. 673-683, 2005.
- Girma, K.; Martin, K. L.; Freeman, K. W.; Mosali, J.; Teal, R. K.; Raun, W. R.; Moges, S. M.; Arnall, D. B. Determination of optimum rate and growth stage for foliar-applied phosphorus in corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 38, p. 1137-1154, 2007.
- Giskin, M.; Efron, Y. Planting date and foliar fertilization of corn grown for silage and grain under limited moisture. *Agronomy Journal*, v. 78, p. 426-429, 1986.
- Glendinnig, J. S. *Australian soil fertility manual*. Melbourne: CSIRO Publishing, Australia, 1999.
- Glenn, G. M.; Poovaiah, B. W. Cuticular permeability to calcium compounds in Golden Delicious apple fruit. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 110, p. 192-195, 1985.
- Gonzalez, D.; Obrador, A.; Alvarez, J. M. Behavior of zinc from six organic fertilizers applied to a navy bean crop grown in a calcareous soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 7084-7092, 2007.
- Gooding, M. J.; Davies, W. P. Foliar urea fertilization of cereals - a review. *Fertilizer Research*, v. 32, p. 209-222, 1992.
- Gordon, D.; Dejong, T. M. Current-year and subsequent-year effects of crop-load manipulation and epicormic-shoot removal on distribution of long, short and epicormic shoot growth in *Prunus persica*. *Annals of Botany*, v. 99, p. 323-332, 2007.
- Graham, R. D.; Hannam, R. J.; Uren, N. *Manganese in soils and plants*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Press, 1988. 388 p.
- Grant, C. A.; Flaten, D. N.; Tomasiwicz, D. J.; Sheppard, S. C. The importance of early season phosphorus nutrition. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 81, p. 211-224, 2001.
- Gray, R. C.; Akin, G. W. Foliar fertilization. In: Hauck, R.D. (Ed.). *Nitrogen in crop production*. Madison: American Society of Agronomy, 1984. p. 579-584.
- Green, J. M.; Foy, C. L. Adjuvants: Test design, interpretation, and presentation of results. *Weed Technology*, v. 14, p. 819-825, 2000.
- Greenway, H.; Munns, R. Mechanisms of salt tolerance in non-halophytes. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 31, p. 149-190, 1980.
- Grignon, C.; Sentenac, H. pH and ionic conditions in the apoplast. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 42, p. 103-128, 1991.
- Guak, S.; Neilsen, D.; Millard, P.; Looney, N. E. Leaf absorption, withdrawal and remobilization of autumn-applied urea-N in apple. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 84, p. 259-264, 2004.
- Guertal, E. A.; Abaye, A. O.; Lippert, B. M.; Miner, G. S.; Gascho, G. J. Sources of boron for foliar fertilization of cotton and soybean. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 27, p. 2815-2828, 1996.
- Guest, P. L.; Chapman, H. D. Investigations on the use of iron sprays, dusts, and soil applications to control iron chlorosis of citrus. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 54, p. 11-21, 1949.

- Guvenc, I.; Karatas, A.; Kaymak, H. C. Effect of foliar applications of urea, ethanol and putrecine on growth and yield of lettuce (*Lactuca sativa*). *Indian Journal of Agricultural Sciences*, v. 76, p. 23-25, 2006.
- Gwathmey, C. O.; Main, C. L.; Yin, X. H. Potassium uptake and partitioning relative to dry matter accumulation in cotton cultivars differing in maturity. *Agronomy Journal*, v. 101, p. 1479-1488, 2009.
- Haefs, R.; Schmitz-Eiberger, M.; Mohr, H. D.; Noga, G. Improvement of Mg uptake of grapevine by use of rapeseed oil ethoxylates for foliar application of Mg. *Vitis*, v. 41, p. 7-10, 2002.
- Hanson, E. J. Movement of boron out of tree fruit leaves. *Hortscience*, v. 26, p. 271-273, 1991.
- Haq, M. U.; Mallarino, A. P. Foliar fertilization of soybean at early vegetative stages. *Agronomy Journal*, v. 90, p. 763-769, 1998.
- Haq, M. U.; Mallarino, A. P. Response of soybean grain oil and protein concentrations to foliar and soil fertilization. *Agronomy Journal*, v. 97, p. 910-918, 2005.
- Harder, H. J.; Carlson, R. E.; Shaw, R. H. Leaf photosynthetic response to foliar fertilizer applied to corn plants during grain fill. *Agronomy Journal*, v. 74, p. 759-761, 1982.
- Harker, F. R.; Ferguson, I. B. Transport of calcium across cuticles isolated from apple fruit. *Scientia Horticulturae*, v. 36, p. 205-217, 1988.
- Harker, F. R.; Ferguson, I. B. Effects of surfactants on calcium penetration of cuticles isolated from apple fruit. *Scientia Horticulturae*, v. 46, p. 225-233, 1991.
- Haslett, B. S.; Reid, R. J.; Rengel, Z. Zinc mobility in wheat: Uptake and distribution of zinc applied to leaves or roots. *Annals of Botany*, v. 87, p. 379-386, 2001.
- Hazen, J. L. Adjuvants - terminology, classification, and chemistry. *Weed Technology*, v. 14, p. 773-784, 2000.
- Hellmann, M.; Stosser, R. Development of cuticle thickness and epidermal-cells of apple leaves. *Gartenbauwissenschaft*, v. 57, p. 223-227, 1992.
- Heredia, A. Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. *Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects*, v. 1620, p. 1-7, 2003.
- Herren, T.; Feller, U. Transfer of zinc from xylem to phloem in the peduncle of wheat. *Journal of Plant Nutrition*, v. 17, p. 1587-1598, 1994.
- Hesse, C. O.; Griggs, W. H. The effect of gland type on the wettability and water retention of peach leaves. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 56, p. 173-180, 1950.
- Hewitt, A. J. Droplet size spectra classification categories in aerial application scenarios. *Crop Protection*, v. 27, p. 1284-1288, 2008.
- Hill, J.; Robson, A. D.; Loneragan, J. F. Effect of copper supply on the senescence and the retranslocation of nutrients of the oldest leaf of wheat. *Annals of Botany*, v. 44, p. 279-287, 1979a.
- Hill, J.; Robson, A. D.; Loneragan, J.F. Effects of copper and nitrogen supply on the distribution of copper in dissected wheat grains. *Australian Journal of Agricultural Research*, v. 30, p. 233-237, 1979b.

- Hill-Cottingham, D. G.; Lloydjones, C. P. Nitrogen ^{15}N in apple nutrition investigations. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 26, p. 165-173, 1975.
- Hocking, P. J. Dry-matter production, mineral nutrient concentrations, and nutrient distribution and redistribution in irrigated spring wheat. *Journal of Plant Nutrition*, v. 17, p. 1289-1308, 1994.
- Hocking, P. J.; Pate, J. S. Mobilization of minerals to developing seeds of legumes. *Annals of Botany*, v. 41, p. 1259-1278, 1977.
- Hogue, E. J.; Neilsen, G. H. Effect of root temperature and varying cation ratios on growth and leaf cation concentration of apple seedlings grown in nutrient solution. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 66, p. 637-645, 1986.
- Holloway, P. J. Effects of superficial wax on leaf wettability. *Annals of Applied Biology*, v. 63, p. 145-153, 1969.
- Horesh, I.; Levy, Y. Response of iron-deficient citrus trees to foliar iron sprays with a low-surface-tension surfactant. *Scientia Horticulturae*, v. 15, p. 227-233, 1981.
- Hsu, H. H. The absorption and distribution of metalosates from foliar fertilization. In: De Wayne Ashmead, H. (Ed.). *Foliar feeding of plants with amino acid chelates*. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1986. p. 236-354.
- Hu, H.; Brown, P. H. Localization of boron in cell walls of squash and tobacco and its association with pectin. *Plant Physiology*, v. 105, p. 681-689, 1994.
- Huang, L. B.; Bell, R. W.; Dell, B. Evidence of phloem boron transport in response to interrupted boron supply in white lupin (*Lupinus albus* L. Cv. Kiev mutant) at the reproductive stage. *Journal of Experimental Botany*, v. 59, p. 575-583, 2008.
- Huett, D. O.; Vimpany, I. An evaluation of foliar nitrogen and zinc applications to macadamia. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, v. 46, p. 1373-1378, 2006.
- Hull, H. M.; Morton, H. L.; Wharrie, J. R. Environmental influences on cuticle development and resultant foliar penetration. *Botanical Review*, v. 41, p. 421-452, 1975.
- Hull, H. M. Leaf structure related to absorption of pesticides and other compounds. *Residue Reviews*, v. 31, p. 1-155, 1970.
- Hundt, I.; Podlesak, W. Weather effects on N uptake from foliar-applied urea ammonium-nitrate in cereals. *Archiv für Acker und Pflanzenbau und Bodenkunde-Archives of Agronomy and Soil Science*, v. 34, p. 757-764, 1990.
- Hunsche, M.; Blanke, M. M.; Noga, G. Does the microclimate under hail nets influence micromorphological characteristics of apple leaves and cuticles? *Journal of Plant Physiology*, v. 167, p. 974-980, 2010.
- Hunsche, U.; Walter, F.; Schnier, H. Evolution and failure of the opalinus clay: Relationship between deformation and damage, experimental results and constitutive equation. *Applied Clay Science*, v. 26, p. 403-411, 2004.
- Jackson, J. E.; Palmer, J. W. A computer-model study of light interception by orchards in relation to mechanized harvesting and management. *Scientia Horticulturae*, v. 13, p. 1-7, 1980.
- Jackson, J. F. Borate control of protein secretion from petunia pollen exhibits critical temperature discontinuities. *Sexual Plant Reproduction*, v. 2, p. 11-14, 1989.

- Jacoby, B. Light sensitivity of ^{22}Na , ^{86}Rb , ^{42}K absorption by different tissues of bean-leaves. *Plant Physiology*, v. 55, p. 978-981, 1975.
- Jarvinen, R.; Kaimainen, M.; Kallio, H. Cutin composition of selected northern berries and seeds. *Food Chemistry*, v. 122, p. 137-144, 2010.
- Jeffree, C. E. The fine structure of the plant cuticle. In: Riederer, M. M. C. (Ed.). *Biology of the plant cuticle*, v. 23, 2006. p. 11-125.
- Jensen, P. K.; Jorgensen, L. N.; Kirknel, E. Biological efficacy of herbicides and fungicides applied with low-drift and twin-fluid nozzles. *Crop Protection*, v. 20, p. 57-64, 2001.
- Jeschke, W. D.; Hartung, W. Root-shoot interactions in mineral nutrition. *Plant and Soil*, v. 226, p. 57-69, 2000.
- Jeschke, W. D.; Pate, J. S.; Atkins, C. A. Partitioning of K^+ , Na^+ , Mg^{++} , and Ca^{++} through xylem and phloem to component organs of nodulated white lupin under mild salinity. *Journal of Plant Physiology*, v. 128, p. 77-93, 1987.
- Jetter, R.; Schaffer, S. Chemical composition of the *Prunus laurocerasus* leaf surface. Dynamic changes of the epicuticular wax film during leaf development. *Plant Physiology*, v. 126, p. 1725-1737, 2001.
- Jifon, J. L.; Lester, G. E. Foliar potassium fertilization improves fruit quality of field-grown muskmelon on calcareous soils in south Texas. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 89, p. 2452-2460, 2009.
- Johnson, E. J.; Dorot, O.; Liu, J.; Chefetz, B.; Xing, B. Spectroscopic characterization of aliphatic moieties in four plant cuticles. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 38, p. 2461-2478, 2007.
- Johnson, H. B. Plant pubescence: An ecological perspective. *Botanical Review*, v. 41, p. 235-258, 1975.
- Johnson, R. S.; Rosecrance, R.; Weinbaum, S.; Andris, H.; Wang, J. Z. Can we approach complete dependence on foliar-applied urea nitrogen in an early-maturing peach? *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 126, p. 364-370, 2001.
- Jones, C.; Olson-Rutz, C.; Dinkins, P. *Nutrient uptake timing by crops: To assist with fertilizer timing*. Bozeman MT: Montana State University, Extension, 2009. 7 p.
- Jongruaysup, S.; Dell, B.; Bell, R. W. Distribution and redistribution of molybdenum in black gram (*Vigna mungo* L. hepper) in relation to molybdenum supply. *Annals of Botany*, v. 73, p. 161-167, 1994.
- Jongruaysup, S.; Dell, B.; Bell, R. W.; Ohara, G. W.; Bradley, J. S. Effect of molybdenum and inorganic nitrogen on molybdenum redistribution in black gram (*Vigna mungo* L. hepper) with particular reference to seed fill. *Annals of Botany*, v. 79, p. 67-74, 1997.
- Jyung, W. H.; Wittwer, S. H.; Bukovac, M. J. Role of stomata in foliar absorption of Rb by leaves of tobacco bean and tomato. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 86, p. 361-367, 1965.
- Kadman, A.; Cohen, A. Experiments with zinc application to avocado trees. *Israel Journal of Botany*, v. 26, p. 50, 1977.
- Kannan, S. Foliar absorption and transport of inorganic nutrients. *Critical Reviews in Plant Sciences*, v. 4, p. 341-375, 1986.

- Kannan, S. Foliar fertilization for sustainable crop production. *Sustainable Agriculture Reviews*, v. 4, p. 371-402, 2010.
- Karabourniotis, G.; Liakopoulos, G. Phenolic compounds in plant cuticles: Physiological and ecophysiological aspects. *Advances in Plant Physiology*, v. 8, p. 33-47, 2005.
- Karak, T.; Das, D. K.; Maiti, D. Yield and zinc uptake in rice (*Oryza sativa*) as influenced by sources and times of zinc application. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, v. 76, p. 346-348, 2006.
- Kaya, C.; Higgs, D. Response of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) cultivars to foliar application of zinc when grown in sand culture at low zinc. *Scientia Horticulturae*, v. 93, p. 53-64, 2002.
- Kerstiens, G. Plant cuticle. In: *Encyclopedia of life sciences*. John Wiley & Sons, 2010.
- Keshavarz, K.; Vandati, K.; Samar, M.; Azadegan, B.; Brown, P. H. Foliar application of zinc and boron improves walnut vegetative and reproductive growth. *Horttechnology*, v. 21, p. 181-186, 2011.
- Khan, F. A.; Ellenberger, J. S.; Birchfield, N. B.; Kosuko, M.; Rothman, G. Validation testing of drift reduction technology testing protocol. *ASTM Special Technical Publication*. 1527 STP, 2011. p. 238-248.
- Kinaci, E.; Gulmezoglu, N. Grain yield and yield components of triticale upon application of different foliar fertilizers. *Interciencia*, v. 32, p. 624-628, 2007.
- Kirkwood, R. C. Use and mode of action of adjuvants for herbicides - a review of some current work. *Pesticide Science*, v. 38, p. 93-102, 1993.
- Klein, I.; Weinbaum, S. A. Foliar application of urea to olive - translocation of urea nitrogen as influenced by sink demand and nitrogen deficiency. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 109, p. 356-360, 1984.
- Klein, I.; Weinbaum, S. A. Foliar application of urea to almond and olive - leaf retention and kinetics of uptake. *Journal of Plant Nutrition*, v. 8, p. 117-129, 1985.
- Kluge, R. Symptom-related toxic threshold values of plants for the evaluation of excess of boron (B) in selected crops. *Agribiological Research-Zeitschrift für Agrarbiologie Agrikulturchemie Ökologie*, v. 43, p. 234-243, 1990.
- Knoche, M. Organosilicone surfactant performance in agricultural spray application - a review. *Weed Research*, v. 34, p. 221-239, 1994.
- Knoche, M.; Tamura, H.; Bukovac, M. J. Stability of the organosilicone surfactant silwet L-77 in growth-regulator sprays. *Hortscience*, v. 26, p. 1498-1500, 1991.
- Koch, K.; Ensikat, H. -J. The hydrophobic coatings of plant surfaces: Epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. *Micron*, v. 39, p. 759-772, 2008.
- Koch, K.; Hartmann, K. D.; Schreiber, L.; Barthlott, W.; Neinhuis, C. Influences of air humidity during the cultivation of plants on wax chemical composition, morphology and leaf surface wettability. *Environmental and Experimental Botany*, v. 56, p. 1-9, 2006.
- Kolattukudy, P. E. Bio-polyester membranes of plants - cutin and suberin. *Science*, v. 208, p. 990-1000, 1980.

- Kosma, D. K.; Bourdenx, B.; Bernard, A.; Parsons, E. P.; Lue, S.; Joubes, J.; Jenks, M. A. The impact of water deficiency on leaf cuticle lipids of arabidopsis. *Plant Physiology*, v. 151, p. 1918-1929, 2009.
- Koutinas, N.; Sotiropoulos, T.; Petridis, A.; Almaliotis, D.; Deligeorgis, E.; Therios, I.; Voulgarakis, N. Effects of preharvest calcium foliar sprays on several fruit quality attributes and nutritional status of the kiwifruit cultivar Tsechelidis. *Hortscience*, v. 45, p. 984-987, 2010.
- Kraemer, T.; Hunsche, M.; Noga, G. Cuticular calcium penetration is directly related to the area covered by calcium within droplet spread area. *Scientia Horticulturae*, v. 120, p. 201-206, 2009a.
- Kraemer, T.; Hunsche, M.; Noga, G. Selected calcium salt formulations: Interactions between spray deposit characteristics and Ca penetration with consequences for rain-induced wash-off. *Journal of Plant Nutrition*, v. 32, p. 1718-1730, 2009b.
- Krogmeier, M. J.; McCarty, G. W.; Bremner, J. M. Phytotoxicity of foliar applied urea. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 86, p. 8189-8191, 1989.
- Krogmeier, M. J., McCarty, G. W.; Shogren, D. R.; Bremner, J. M. Effect of nickel deficiency in soybeans on the phytotoxicity of foliar-applied urea. *Plant and Soil*, v. 135, p. 283-286, 1991.
- Kutman, U. B.; Yildiz, B.; Cakmak, I. Effect of nitrogen on uptake, remobilization and partitioning of zinc and iron throughout the development of durum wheat. *Plant and Soil*, v. 342, p. 149-164, 2011.
- Lakso, A. N. Correlations of fisheye photography to canopy structure, light climate, and biological responses to light in apple-trees. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 105, p. 43-46, 1980.
- Last, P. J.; Bean, K. M. R. Controlling manganese deficiency in sugar-beet with foliar sprays. *Journal of Agricultural Science*, v. 116, p. 351-358, 1991.
- Lauer, D. A. Foliar fertilization of dry beans with Zn and NPKs. *Agron. J.*, v. 74, p. 339-343, 1982.
- Law, S. E. Agricultural electrostatic spray application: A review of significant research and development during the 20th century. *Journal of Electrostatics*, v. 51-52, p. 25-42, 2001.
- Laywisadkul, S.; Scagel, C. F.; Fuchigami, L. H.; Linderman, R. G. Spraying leaves of pear nursery trees with urea and copper ethylenediaminetetraacetic acid alters tree nitrogen concentration without influencing tree susceptibility to phytophthora syringae. *Horttechnology*, v. 20, p. 331-342, 2010.
- Leach, K. A.; Hameleers, A. The effects of a foliar spray containing phosphorus and zinc on the development, composition and yield of forage maize. *Grass and Forage Science*, v. 56, p. 311-315, 2001.
- Leacox, J. D.; Syvertsen, J. P. Nitrogen uptake by citrus leaves. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 120, p. 505-509, 1995.
- Leeper, C.; Holloway, P. J. Adjuvants and glyphosate activity. *Pesticide Management Science*, v. 56, p. 313-319, 2002.

- Lee, S. H.; Kim, W. S.; Han, T. H. Effects of post-harvest foliar boron and calcium applications on subsequent season's pollen germination and pollen tube growth of pear (*Pyrus pyrifolia*). *Scientia Horticulturae*, v. 122, p. 77-82, 2009.
- Leece, D. R. Composition and ultrastructure of leaf cuticles from fruit trees relative to differential foliar absorption. *Australian Journal of Plant Physiology*, v. 3, p. 833-847, 1976.
- Leece, D. R. Foliar absorption in *Prunus domestica* L. 1. Nature and development of the surface wax barrier. *Australian Journal of Plant Physiology*, v. 5, p. 749-766, 1978.
- Leite, V. M.; Brown, P. H.; Rosolem, C. A. Boron translocation in coffee trees. *Plant and Soil*, v. 290, p. 221-229, 2007.
- Lenk, S.; Chaerle, L.; Pfundel, E. E.; Langsdorf, G.; Hagenbeek, D.; Lichtenthaler, H. K.; Van der Straeten, D.; Buschmann, D. Multispectral fluorescence and reflectance imaging at the leaf level and its possible applications. *Journal of Experimental Botany*, v. 58, p. 807-814, 2007.
- Lester, G. E.; Jifon, J. L.; Makus, D. J. Impact of potassium nutrition on postharvest fruit quality: Melon (*Cucumis melo* L.) case study. *Plant and Soil*, v. 335, p. 117-131, 2010.
- Lester, G. E.; Mon, J. L.; Makus, D. J. Supplemental foliar potassium applications with or without a surfactant can enhance netted muskmelon quality. *Hortscience*, v. 41, p. 741-744, 2006.
- Leyshon, A. J.; Sheard, R.W. Influence of short-term flooding on growth and plant nutrient composition of barley. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 54, p. 463-473, 1974.
- Liakopoulos, G.; Stavrianiakou, S.; Karabourniotis, G. Analysis of epicuticular phenolics of *Prunus persica* and *Olea europaea* leaves: Evidence on the chemical origin of the UV-induced blue fluorescence of stomata. *Annals of Botany*, v. 87, p. 641-648, 2001.
- Liakopoulos, G.; Stavrianiakou, S.; Nikolopoulos, D.; Karvonis, E.; Vekkos, K. A.; Psaroudi, V.; Karabourniotis, G. Quantitative relationships between boron and mannitol concentrations in phloem exudates of *Olea europaea* leaves under contrasting boron supply conditions. *Plant and Soil*, v. 323, p. 177-186, 2009.
- Lidster, P. D.; Porritt, S. W.; Eaton, G. W. Effect of storage relative humidity on calcium-uptake by Spartan apple. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 102, p. 394-396, 1977.
- Limm, E. B.; Simonin, K. A.; Bothman, A. G.; Dawson, T. E. Foliar water uptake: A common water acquisition strategy for plants of the redwood forest. *Oecologia*, v. 161, p. 449-459, 2009.
- Ling, F.; Silberbush, M. Response of maize to foliar vs. soil application of nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers. *Journal of Plant Nutrition*, v. 25, p. 2333-2342, 2002.
- Liu, Z. Q. Effects of surfactants on foliar uptake of herbicides - a complex scenario. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, v. 35, p. 149-153, 2004.
- Lotze, E.; Joubert, J.; Theron, K. I. Evaluating pre-harvest foliar calcium applications to increase fruit calcium and reduce bitter pit in 'Golden Delicious' apples. *Scientia Horticulturae*, v. 116, p. 299-304, 2008.

- Lovatt, C. J. A definitive test to determine whether phosphate fertilization can replace phosphate fertilization to supply P in the metabolism of hass on Duke 7. *California Avocado Society Yearbook*, v. 81, p. 61-64, 1990.
- Lovatt, C. J.; Zheng, Y. S.; Hake, K. D. Demonstration of a change in nitrogen-metabolism influencing flower initiation in citrus. *Israel Journal of Botany*, v. 37, p. 181-188, 1988.
- Luque, P.; Bruque, S.; Heredia, A. Water permeability of isolated cuticular membranes - a structural-analysis. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 317, p. 417-422, 1995.
- Lurie, S.; Fallik, E.; Klein, J. D. The effect of heat treatment on apple epicuticular wax and calcium uptake. *Postharvest Biology and Technology*, v. 8, p. 271-277, 1996.
- Ma, B. L.; Li, M.; Dwyer, L. M.; Stewart, G. Effect of in-season application methods of fertilizer nitrogen on grain yield and nitrogen use efficiency in maize. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 84, p. 169-176, 2004.
- Ma, Q. F.; Longnecker, N.; Atkins, C. Exogenous cytokinin and nitrogen do not increase grain yield in narrow-leaved lupins. *Crop Science*, v. 38, p. 717-721, 1998.
- Macey, M. J. K. Effect of light on wax synthesis in leaves of *Brassica oleracea*. *Phytochemistry*, v. 9, p. 757-761, 1970.
- Majid, N. M.; Ballard, T. M. Effects of foliar application of copper-sulfate and urea on the growth of lodgepole pine. *Forest Ecology and Management*, v. 37, p. 151-165, 1990.
- Mallarino, A. P.; Haq, M. U.; Wittry, D.; Bermudez, M. Variation in soybean response to early season foliar fertilization among and within fields. *Agronomy Journal*, v. 93, p. 1220-1226, 2001.
- Malusa, E.; Tosi, L. Phosphorous acid residues in apples after foliar fertilization: Results of field trials. *Food Additives and Contaminants*, v. 22, p. 541-548, 2005.
- Marentes, E.; Shelp, B. J.; Vanderpool, R. A.; Spiers, G. A. Retranslocation of boron in broccoli and lupin during early reproductive growth. *Physiologia Plantarum*, v. 100, p. 389-399, 1997.
- Marschner, H. *Mineral nutrition of higher plants*. San Diego: Academic Press, 1995.
- Marschner, P. *Mineral nutrition of higher plants*. San Diego: Academic Press, 2012. 651 p.
- Masi, E.; Boselli, M. Foliar application of molybdenum: Effects on yield quality of the grapevine Sangiovese (*Vitis vinifera* L.). *Advances in Horticultural Science*, v. 25, p. 37-43, 2011.
- Mason, J. L.; McDougald, J. M.; Drought, B. G. Calcium concentration in apple fruit resulting from calcium chloride dips modified by surfactants and thickeners. *Hortscience*, v. 9, p. 122-123, 1974.
- McBeath, T. M.; McLaughlin, M. J.; Noack, S. R. Wheat grain yield response to and translocation of foliar-applied phosphorus. *Crop & Pasture Science*, v. 62, p. 58-65, 2011.
- Middleton, L. J.; Sanderson, J. Uptake of inorganic ions by plant leaves. *Journal of Experimental Botany*, v. 16, p. 197, 1965.

- Miller, P. C. H.; Butler Ellis, M. C. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. *Crop Protection*, v. 19, p. 609-615, 2000.
- Miwa, K.; Tanaka, M.; Kamiya, T.; Fujiwara, T. Molecular mechanisms of boron transport in plants: Involvement of arabidopsis nip5;1 and nip6;1. *Mips and Their Role in the Exchange of Metalloids*, v. 679, p. 83-96, 2010.
- Modaihsh, A. S. Foliar application of chelated and non-chelated metals for supplying micronutrients to wheat grown on calcareous soil. *Experimental Agriculture*, v. 33, p. 237-245, 1997.
- Monge, E.; Perez, C.; Pequerul, A.; Madero, P.; Val, J. Effect of iron chlorosis on mineral-nutrition and lipid-composition of thylakoid biomembrane in *Prunus persica* L. bastch. *Plant and Soil*, v. 154, p. 97-102, 1993.
- Moran, K. Micronutrient product types and their development. *International Fertiliser Society*, 2004. (Proceedings n. 545)
- Morandi, B.; Manfrini, L.; Losciale, P.; Zibordi, M.; Corelli-Grappadelli, L. The positive effect of skin transpiration in peach fruit growth. *Journal of Plant Physiology*, v. 167, p. 1033-1037, 2010.
- Mortvedt, J. J. Calculating salt index. *Fluid Journal*, Spring, p. 1-3, 2001.
- Mosali, J.; Desta, K.; Teal, R. K.; Freeman, K. W.; Martin, K. L.; Lawles, J. W.; Raun, W. R. Effect of foliar application of phosphorus on winter wheat grain yield, phosphorus uptake, and use efficiency. *Journal of Plant Nutrition*, v. 29, p. 2147-2163, 2006.
- Moustafa, O. K.; Elattal, Z. M.; Doban, A. F. The role of foliar fertilizers in tolerance of the cotton leafworm to certain insecticides. *Journal of Agricultural Science*, v. 102, p. 115-117, 1984.
- Muhling, K. H.; Lauchli, A. Light-induced pH and K⁺ changes in the apoplast of intact leaves. *Planta*, v. 212, p. 9-15, 2000.
- Mullins, G. L.; Burmester, C. H. Dry-matter, nitrogen, phosphorus, and potassium accumulation by 4 cotton varieties. *Agronomy Journal*, v. 82, p. 729-736, 1990.
- Nable, R. O.; Paull, J. G.; Cartwright, B. Problems associated with the use of foliar analysis for diagnosing boron toxicity in barley. *Plant and Soil*, v. 128, p. 225-232, 1990.
- Neilsen, G.; Neilsen, D.; Dong, S. F.; Toivonen, P.; Peryea, F. Application of CaCl₂ sprays earlier in the season may reduce bitter pit incidence in 'Braeburn' apple. *Hortscience*, v. 40, p. 1850-1853, 2005a.
- Neilsen, G. H.; Hogue, E. J.; Neilsen, D.; Bowen, P. Postbloom humic- and fulvic-based zinc sprays can improve apple zinc nutrition. *Hortscience*, v. 40, p. 205-208, 2005b.
- Neilsen, G. H.; Hoyt, P. B. Field comparison of chelated and epsom salt magnesium foliar sprays on apple-trees. *Hortscience*, v. 19, p. 431-432, 1984.
- Nelson, K. A.; Meinhardt, C. G. Foliar boron and pyraclostrobin effects on corn yield. *Agronomy Journal*, v. 103, p. 1352-1358, 2011.
- Neumann, P.; Prinz, R. Enhancement of seedling establishment with foliar sprays. *Israel Journal of Botany*, v. 24, p. 48-48, 1975.

- Neumann, P. M. Rapid evaluation of foliar fertilizer-induced damage - N, P, K, S on corn. *Agronomy Journal*, v. 71, p. 598-602, 1979.
- Neumann, P. M. Late-season foliar fertilization with macronutrients - is there a theoretical basis for increased seed yields? *Journal of Plant Nutrition*, v. 5, p. 1209-1215, 1982.
- Neumann, P. M.; Giskin, M. Late season foliar fertilization of beans with NPKs - effects of cytokinins, calcium and spray frequency. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 10, p. 579-589, 1979.
- Neumann, P. M.; Prinz, R. The effect of organo silicone surfactants in foliar nutrient sprays on increased adsorption of phosphate and iron salts through stomatal infiltration. *Israel Journal of Agricultural Research*, v. 23, p. 123-128, 1974.
- Nicoulaud, B. A. L.; Bloom, A. J. Nickel supplements improve growth when foliar urea is the sole nitrogen source for tomato. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 123, p. 556-559, 1998.
- Noack, S. R.; McBeath, T. M.; McLaughlin, M. J. Potential for foliar phosphorus fertilisation of dryland cereal crops: A review. *Crop & Pasture Science*, v. 62, p. 659-669, 2011.
- Nobel, P. S. Light-dependent potassium uptake by *Pisum sativum* leaf fragments. *Plant and Cell Physiology*, v. 10, p. 597-605, 1969.
- Nobel, P. S. Relation of light-dependent potassium uptake by pea leaf fragments to PK of accompanying organic acid. *Plant Physiology*, v. 46, p. 491-493, 1970.
- Norris, R. F. Penetration of 2,4-D in relation to cuticle thickness. *American Journal of Botany*, v. 61, p. 74-79, 1974.
- Nowack, B.; Schwyzer, I.; Schulin, R. Uptake of Zn and Fe by wheat (*Triticum aestivum* var. Greina) and transfer to the grains in the presence of chelating agents (ethylenediaminedisuccinic acid and ethylenediaminetetraacetic acid). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, p. 4643-4649, 2008.
- Nuyttens, D.; Taylor, W. A.; De Schampheleire, S. B.; Verboven, P.; Dekeyser, D. Influence of nozzle type and size on drift potential by means of different wind tunnel evaluation methods. *Biosystems Engineering*, v. 103, p. 271-280, 2009.
- Nuyttens, K.; Baetens, T. M.; McLaughlin, M. J. Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics. *Biosystems Engineering*, v. 97, p. 271-280, 2007.
- Nyomora, A. M. S.; Brown, P. H.; Krueger, B. Rate and time of boron application increase almond productivity and tissue boron concentration. *Hortscience*, v. 34, p. 242-245, 1999.
- Nyomora, A. M. S.; Brown, P. H.; Pinney, K.; Polito, V. S. Foliar application of boron to almond trees affects pollen quality. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 125, p. 265-270, 2000.
- Oosterhuis, D. M.; Bondada, B. R. Yield response of cotton to foliar nitrogen as influenced by sink strength, petiole, and soil nitrogen. *Journal of Plant Nutrition*, v. 24, p. 413-422, 2001.

- Orbovic, V.; Achor, D.; Petracek, P.; Syvertsen, J. P. Air temperature, humidity, and leaf age affect penetration of urea through grapefruit leaf cuticles. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 126, p. 44-50, 2001.
- Orlovius, K. Effect of foliar fertilization with magnesium, sulfur, manganese and boron to sugar beet, oilseed rape, and cereals. In: Horst, W. J. (Ed.). *Plant nutrition – Food security and sustainability of agro-ecosystem*. Dordrecht: Kluwer, 2001. p. 788-789.
- Ozturk, L.; Yazici, M. A.; Yucel, C.; Torun, A.; Cekic, C.; Bagci, A.; Ozkan, H.; Braun, H. J.; Sayers, Z.; Cakmak, I. Concentration and localization of zinc during seed development and germination in wheat. *Physiologia Plantarum*, v. 128, p. 144-152, 2006.
- Palmer, C. M.; Guerinot, M. L. Facing the challenges of Cu, Fe and Zn homeostasis in plants. *Nature Chemical Biology*, v. 5, p. 333-340, 2009.
- Pandey, N.; Pathak, G. C.; Sharma, C. P. Zinc is critically required for pollen function and fertilisation in lentil. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 20, p. 89-96, 2006.
- Pandey, N.; Pathak, G. C.; Sharma, C. P. Impairment in reproductive development is a major factor limiting yield of black gram under zinc deficiency. *Biologia Plantarum*, v. 53, p. 723-727, 2009.
- Pang, J. Y.; Ross, J.; Zhou, M. X.; Mendham, N.; Shabala, S. Amelioration of detrimental effects of waterlogging by foliar nutrient sprays in barley. *Functional Plant Biology*, v. 34, p. 221-227, 2007.
- Papadakis, I. E.; Protopapadakis, E.; Therios, I. N.; Tsirakoglou, V. Foliar treatment of Mn deficient 'Washington Navel' orange trees with two Mn sources. *Scientia Horticulturae*, v. 106, p. 70-75, 2005.
- Parker, M. B.; Boswell, F. C. Foliage injury, nutrient intake, and yield of soybeans as influenced by foliar fertilization. *Agronomy Journal*, v. 72, p. 110-113, 1980.
- Parr, J. F. Toxicology of adjuvants. In: Hodgson, R. H. (Ed.). *Adjuvants and herbicides*. Champaign, IL: Weed Science Society of America, 1982. p. 93-112.
- Pearson, J. N.; Rengel, Z. Distribution and remobilization of Zn and Mn during grain development in wheat. *Journal of Experimental Botany*, v. 45, p. 1829-1835, 1994.
- Pearson J. N.; Rengel, Z.; Jenner C. F.; Graham, R. D. Manipulation of xylem transport affects Zn and Mn transport into developing wheat grains of cultured ears. *Physiologia Plantarum*, v. 98, p. 229-234, 1996.
- Pearson, J. N.; Rengel, Z.; Jenner, C. F.; Graham, R. D. Transport of zinc and manganese to developing wheat grains. *Physiologia Plantarum*, v. 95, p. 449-455, 1995.
- Penner, D. Activator adjuvants. *Weed Technology*, v. 14, p. 785-791, 2000.
- Perica, S.; Brown, P. H.; Connell, J. H.; Nyomora, A. M. S.; Dordas, C.; Hu, H. N.; Stangoulis, J. Foliar boron application improves flower fertility and fruit set of olive. *Hortscience*, v. 36, p. 714-716, 2001.
- Peryea, F. J. Phytoavailability of zinc in postbloom zinc sprays applied to 'Golden Delicious' apple trees. *Horttechnology*, v. 16, p. 60-65, 2006.

- Peryea, F. J. Comparison of dormant and circum-bloom zinc spray programs for washington apple orchards. *Journal of Plant Nutrition*, v. 30, p. 1903-1920, 2007.
- Peryea, F. J.; Neilsen, D.; Neilsen, G. Boron maintenance sprays for apple: Early-season applications and tank-mixing with calcium chloride. *Hortscience*, v. 38, p. 542-546, 2003.
- Peryea, F. J.; Neilsen, G. H.; Faubion, D. Start-timing for calcium chloride spray programs influences fruit calcium and bitter pit in 'Braeburn' and 'Honeycrisp' apples. *Journal of Plant Nutrition*, v. 30, p. 1213-1227, 2007.
- Pfündel, E. E.; Agati, G.; Cerovic, Z. G. Optical properties of plant surfaces. In: Riederer, M.; Muller, C. (Ed.). *Biology of the cuticle*. v. 23. Oxford: Blackwell, 2006. p. 216-249.
- Phillips, S. B.; Mullins, G. L. Foliar burn and wheat grain yield responses following topdress-applied nitrogen and sulfur fertilizers. *Journal of Plant Nutrition*, v. 27, p. 921-930, 2004.
- Picchioni, G. A.; Weinbaum, S. A. Retention and the kinetics of uptake and export of foliage-applied, labeled boron by apple, pear, prune, and sweet cherry leaves. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 120, p. 28-35, 1995.
- Poole, W. D.; Randall, G. W.; Ham, G. E. Foliar fertilization of soybeans. 1. Effect of fertilizer sources, rates, and frequency of application. *Agronomy Journal*, v. 75, p. 195-200, 1983a.
- Poole, W. D.; Randall, G. W.; Ham, G. E. Foliar fertilization of soybeans. 2. Effect of biuret and application time of day. *Agronomy Journal*, v. 75, p. 201-203, 1983b.
- Popp, C.; Burghardt, M.; Friedmann, A.; Riederer, M. Characterization of hydrophilic and lipophilic pathways of *Hedera helix* L. Cuticular membranes: Permeation of water and uncharged organic compounds. *Journal of Experimental Botany*, v. 56, p. 2797-2806, 2005.
- Porro, D.; Dorigatti, C.; Stefanini, M.; Policarpo, M.; Camin, F.; Ziller, L. Foliar nitrogen composition and application timing influence nitrogen uptake by, as well as partitioning within, two grapevine cultivars. *Acta Horticulturae*, v. 721, p. 245-250, 2006.
- Prior, S. A.; Pritchard, S. G.; Runion, G. B.; Rogers, H. H.; Mitchell, R. J. Influence of atmospheric CO₂ enrichment, soil N, and water stress on needle surface wax formation in *Pinus palustris* (pinaceae). *American Journal of Botany*, v. 84, p. 1070-1077, 1997.
- Pushman, F. M.; Bingham, J. Effects of a granular nitrogen-fertilizer and a foliar spray of urea on yield and bread-making quality of 10 winter wheats. *Journal of Agricultural Science*, v. 87, p. 281-292, 1976.
- Rabe, E. Yield benefits associated with pre-blossom low-biuret urea sprays on *Citrus spp.* *Journal of Horticultural Science*, v. 69, p. 495-500, 1994.
- Rains, D. W. Kinetics and energetics of light-enhanced potassium absorption by corn leaf tissue. *Plant Physiology*, v. 43, p. 394-400, 1968.
- Ramos, D.; McGranahan, G.; Hendricks, L. Walnuts. *Fruit Varieties Journal*, v. 38, p. 112-120, 1984.

- Ramsey R. J. L.; Stephenson, G. R.; Hall, J. C. A review of the effects of humidity, humectants, and surfactant composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v. 82, p. 162-175, 2005.
- Rathore, V. S.; Wittwer, S. H.; Jyung, W. H.; Bajaj, Y. P. S.; Adams, M. W. Mechanism of zinc uptake in bean (*Phaseolus vulgaris*) tissues. *Physiologia Plantarum*, v. 23, p. 908-919, 1970.
- Ratjen, A. M.; Gerendas, J. A critical assessment of the suitability of phosphite as a source of phosphorus. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, v. 172, p. 821-828, 2009.
- Raven, J. A. Effects of visible light on influx and efflux of solutes in plant cells. *Chemistry & Industry*, p. 859-866, 1971.
- Reed, D. W.; Lyons, C. G.; McEachern, G. R. Field-evaluation of inorganic and chelated iron fertilizers as foliar sprays and soil application. *Journal of Plant Nutrition*, v. 11, p. 1369-1378, 1988.
- Reed, D. W.; Tukey, H. B. Effect of pH on foliar absorption of rubidium compounds by chrysanthemum. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 103, p. 815-817, 1978.
- Reed, D. W.; Tukey, H. B. Light-intensity and temperature effects on epicuticular wax morphology and internal cuticle ultrastructure of carnation and brussels-sprouts leaf cuticles. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 107, p. 417-420, 1982.
- Reickenberg, R. L.; Pritts, M. P. Dynamics of nutrient uptake from foliar fertilizers in red raspberry (*Rubus idaeus* L). *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 121, p. 158-163, 1996.
- Rerkasem, B.; Jamjod, S. Boron deficiency in wheat: A review. *Field Crops Research*, v. 89, p. 173-186, 2004.
- Restrepo-Diaz, H.; Benlloch, M.; Fernandez-Escobar, R. Plant water stress and K⁺ starvation reduce absorption of foliar applied K⁺ by olive leaves. *Scientia Horticulturae*, v. 116, p. 409-413, 2008a.
- Restrepo-Diaz, H.; Benlloch, M.; Fernandez-Escobar, R. Leaf potassium accumulation in olive plants related to nutritional K status, leaf age, and foliar application of potassium salts. *Journal of Plant Nutrition*, v. 32, p. 1108-1121, 2009.
- Restrepo-Diaz, H.; Benlloch, M.; Navarro, C.; Fernandez-Escobar, R. Potassium fertilization of rainfed olive orchards. *Scientia Horticulturae*, v. 116, p. 399-403, 2008b.
- Reuveni, M.; Reuveni, R. Foliar applications of mono-potassium phosphate fertilizer inhibit powdery mildew development in nectarine trees. *Canadian Journal of Plant Pathology-Revue Canadienne De Phytopathologie*, v. 20, p. 253-258, 1998a.
- Reuveni, R.; Reuveni, M. Foliar-fertilizer therapy - a concept in integrated pest management. *Crop Protection*, v. 17, p. 111-118, 1998b.
- Rhee, K. H.; Morriss, E. P.; Barber, J.; Kuhlbrandt, W. Three-dimensional structure of the plant photosystem ii reaction centre at 8 angstrom resolution. *Nature*, v. 396, p. 283-286, 1998.

- Riceman, D. S.; Jones, G. B. Distribution of zinc and copper in subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.) grown in culture solutions supplied with graduated amounts of zinc. *Australian Journal of Agricultural Research*, v. 9, p. 73-122, 1958.
- Riceman, D. S.; Jones, G. B. Distribution of recently absorbed zinc in subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.), determined by adding radioactive zinc to the culture solution. *Australian Journal of Agricultural Research*, v. 2, p. 887-893, 1960.
- Riederer, M. Partitioning and transport of organic chemicals between the atmospheric environment and leaves. In: Trapp, S.; McFarlane, J. C. (Ed.). *Plant contamination: Modeling and simulation of organic chemical processes*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p. 153-190.
- Riederer, M.; Friedmann, A. Transport of lipophilic non-electrolytes across the cuticle. In: Riederer, M.; Muller, C. (Ed.). *Biology of the plant cuticle*. v. 23. Oxford: Blackwell Publishing, 2006. p. 250-279.
- Riederer, M.; Schreiber, L. Protecting against water loss: Analysis of the barrier properties of plant cuticles. *Journal of Experimental Botany*, v. 52, p. 2023-2032, 2001.
- Robbertse, P. J.; Lock, J. J.; Stoffberg, E.; Coetzer, L. A. Effect of boron on directionality of pollen-tube growth in petunia and agapanthus. *South African Journal of Botany*, v. 56, p. 487-492, 1990.
- Robertson, D.; Zhang, H. P.; Palta, J. A.; Colmer, T.; Turner, N. C. Waterlogging affects the growth, development of tillers, and yield of wheat through a severe, but transient, N deficiency. *Crop & Pasture Science*, v. 60, p. 578-586, 2009.
- Rodney, D. R. The entrance of nitrogen compounds through the epidermis of apple leaves. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 59, p. 99-102, 1952.
- Rombola, A. D.; Bruggemann, W.; Tagliavini, M.; Marangoni, B.; Moog, P. R. Iron source affects iron reduction and re-greening of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) leaves. *Journal of Plant Nutrition*, v. 23, p. 1751-1765, 2000.
- Rose, T. J.; Rengel, Z.; Ma, Q.; Bowden, J. W. Differential accumulation patterns of phosphorus and potassium by canola cultivars compared to wheat. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, v. 170, p. 404-411, 2007.
- Rosecrance, R. C.; Johnson, R. S.; Weinbaum, S. A. The effect of timing of post-harvest foliar urea sprays on nitrogen absorption and partitioning in peach and nectarine trees. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 73, p. 856-861, 1998a.
- Rosecrance, R. C.; Weinbaum, S. A.; Brown, P. H. Assessment of nitrogen, phosphorus, and potassium uptake capacity and root growth in mature alternate-bearing pistachio (*Pistacia vera*) trees. *Tree Physiology*, v. 16, p. 949-956, 1996.
- Rosecrance, R. C.; Weinbaum, S. A.; Brown, P. H. Alternate bearing affects nitrogen, phosphorus, potassium and starch storage pools in mature pistachio trees. *Annals of Botany*, v. 82, p. 463-470, 1998b.
- Rosen, C. J.; Bierman, P. M.; Telias, A.; Hoover, E. E. Foliar- and fruit-applied strontium as a tracer for calcium transport in apple trees. *Hortscience*, v. 41, p. 220-224, 2006.

- Samuels, L.; Kunst, L.; Jetter, R. Sealing plant surfaces: Cuticular wax formation by epidermal cells. *Annual Review of Plant Biology*, v. 59, p. 683-707, 2008.
- Sanchez, E. E.; Righetti, T. L. Tree nitrogen status and leaf canopy position influence postharvest nitrogen accumulation and efflux from pear leaves. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 115, p. 934-937, 1990.
- Sanchez, E. E.; T.L. Righetti. Effect of postharvest soil and foliar application of boron fertilizer on the partitioning of boron in apple trees. *Hortscience*, v. 40, p. 2115-2117, 2005.
- Sanchez, E. E.; Righetti, T. L.; Sugar, D.; Lombard, P. B. Response of Comice pear trees to a postharvest urea spray. *Journal of Horticultural Science*, v. 65, p. 541-546, 1990.
- Sanchez, E. E.; Weinbaum, S. A.; Johnson, R. S. Comparative movement of labelled nitrogen and zinc in 1-year-old peach *Prunus persica* L. batsch trees following late-season foliar application. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 81, p. 839-844, 2006.
- Santos, C. H.; Duarte Filho, J.; Modesto, J. C.; Ferreira, G. Adubos foliares quelatizados e sais na absorção de boro, manganês e zinco em laranjeira 'pera'. *Scientia Agricola*, v. 56, p. 999-1004, 1999.
- Sanz, A.; Monerri, C.; Gonzalezferrer, J.; Guardiola, J. L. Changes in carbohydrates and mineral elements in citrus leaves during flowering and fruit-set. *Physiologia Plantarum*, v. 69, p. 93-98, 1987.
- Sargent, J. A.; Blackman, G. E. Studies on foliar penetration. 1. Factors controlling entry of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Experimental Botany*, v. 13, p. 348-368, 1962.
- Sartori, R. H.; Boaretto, A. E.; Alvarez Villanueva, F. C.; Gimenes Fernandes, H. M. Foliar and radicular absorption of ⁶⁵Zn and its redistribution in citrus plant. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 30, p. 523-527, 2008.
- Scagel, C. F.; Bi, G. H.; Fuchigami, L. H.; Regan, R. P. Rate of nitrogen application during the growing season and spraying plants with urea in the autumn alters uptake of other nutrients by deciduous and evergreen container-grown rhododendron cultivars. *Hortscience*, v. 43, p. 1569-1579, 2008.
- Schlegel, T. K.; Schönherr, J. Stage of development affects penetration of calcium chloride into apple fruits. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, v. 165, p. 738-745, 2002.
- Schlegel, T. K.; Schönherr, J.; Schreiber, L. Size selectivity of aqueous pores in stomatous cuticles of *Vicia faba* leaves. *Planta*, v. 221, p. 648-655, 2005.
- Schlegel, T. K.; Schönherr, J.; Schreiber, L. Rates of foliar penetration of chelated Fe(III): Role of light, stomata, species, and leaf age. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 6809-6813, 2006.
- Schmitz-Eiberger, M. A.; Haefs, R.; Noga, G. J. Enhancing biological efficacy and rainfastness of foliar applied calcium chloride solutions by addition of rapeseed oil surfactants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 165, p. 634-639, 2002.
- Schmucker, T. Über den Einfluß von Borsäure auf Pflanzen, insbesondere keimende Pollenkörner. *Planta*, v. 23, p. 264-283, 1934.

- Schönherr, J. Water permeability of isolated cuticular membranes - effect of pH and cations on diffusion, hydrodynamic permeability and size of polar pores in cutin matrix. *Planta*, v. 128, p. 113-126, 1976.
- Schönherr, J. Calcium chloride penetrates plant cuticles via aqueous pores. *Planta*, v. 212, p. 112-118, 2000.
- Schönherr, J. Cuticular penetration of calcium salts: Effects of humidity, anions, and adjuvants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, v. 164, p. 225-231, 2001.
- Schönherr, J. Characterization of aqueous pores in plant cuticles and permeation of ionic solutes. *Journal of Experimental Botany*, v. 57, p. 2471-2491, 2006.
- Schönherr, J.; Baur, P. Modeling penetration of plant cuticles by crop protection agents and effects of adjuvants on their rates of penetration. *Pesticide Science*, v. 42, p. 185-208, 1994.
- Schönherr, J.; Bukovac, M. J. Penetration of stomata by liquids - dependence on surface-tension, wettability, and stomatal morphology. *Plant Physiology*, v. 49, p. 813-819, 1972.
- Schönherr, J.; Bukovac, M. J. Foliar penetrations of succininc acid 2,2 dimethylhydrazide - mechanism and rate limiting step. *Physiologia Plantarum*, v. 42, p. 243-251, 1978.
- Schönherr, J.; Fernández, V.; Schreiber, L. Rates of cuticular penetration of chelated Fe(III): Role of humidity, concentration, adjuvants, temperature, and type of chelate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, p. 4484-4492. 2005.
- Schönherr, J.; Huber, R. Plant cuticles are polyelectrolytes with isoelectric points around 3. *Plant Physiology*, v. 59, p. 145-150, 1977.
- Schönherr, J.; Lubner, M. Cuticular penetration of potassium salts: Effects of humidity, anions, and temperature. *Plant and Soil*, v. 236, p. 117-122, 2001.
- Schönherr, J.; Riederer, M. Desorption of chemicals from plant cuticles - evidence for asymmetry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 17, p. 13-19, 1988.
- Schönherr, J.; Schreiber, L. Size selectivity of aqueous pores in astomatous cuticular membranes isolated from *Populus canescens* (aiton) Sm. leaves. *Planta*, v. 219, p. 405-411, 2004.
- Schreiber, L. Polar paths of diffusion across plant cuticles: New evidence for an old hypothesis. *Annals of Botany*, v. 95, p. 1069-1073, 2005.
- Schreiber, L. Review of sorption and diffusion of lipophilic molecules in cuticular waxes and the effects of accelerators on solute mobilities. *Journal of Experimental Botany*, v. 57, p. 2515-2523, 2006.
- Schreiber, L.; Schönherr, J. *Water and solute permeability of plant cuticles: Measurement and data analysis*. Berlin: Springer Verlag, 2009.
- Schreiner, R. P. Foliar sprays containing phosphorus (P) have minimal impact on 'Pinot Noir' growth and P status, mycorrhizal colonization, and fruit quality. *Hortscience*, v. 45, p. 815-821, 2010.
- Seymour, M.; Brennan, R. F. Nutrient sprays applied to the foliage of narrow-leaved lupins (*Lupinus angustifolius* L.) during flowering and podding do not increase seed yield. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, v. 35, p. 381-385, 1995.

- Shaheen, M. A.; Miles, N. W.; Kreitner, G. L. Lenticel origin on Golden Delicious apple fruits. *Fruit Varieties Journal*, v. 35, p. 134-136, 1981.
- Sharma, P. N.; Chatterjee, C.; Agarwala, S. C.; Sharma, C. P. Zinc-deficiency and pollen fertility in maize (*Zea mays*). *Plant and Soil*, v. 124, p. 221-225, 1990.
- Sharples, G. C.; Hilgeman, R. H. Leaf mineral composition of 5 citrus cultivars grown on sour orange and rough lemon rootstocks. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 97, p. 427-430, 1972.
- Shaw, G. B.; McKercher, R. B.; Ashford, R. The effect of spray volume on spray partitioning between plant and soil. *Plant and Soil*, v. 100, p. 323-331, 1997.
- Shazly, S. A. The effect of amino acid chelated minerals in correcting mineral deficiencies and increasing fruit production in Egypt. In: De Wayne Ashmead, H. (Ed.). *Foliar feeding of plants with amino acid chelates*. Park Ridge, NJ: Noyes Pub., 1986. p. 236-254.
- Shelp, B. J. Boron mobility and nutrition in broccoli (*Brassica oleracea* var *italica*). *Annals of Botany*, v. 61, p. 83-91, 1988.
- Shelp, B. J., Vivekanandan, P.; Vanderpool, R. A.; Kitheka, A.M. Translocation and effectiveness of foliar-fertilized boron in broccoli plants of varying boron status. *Plant and Soil*, v. 183, p. 309-313, 1996.
- Shi, R. L.; Bassler, R.; Zou, C. Q.; Romheld, V. Is iron phloem mobile during senescence in trees? A reinvestigation of Rissmuller's finding of 1874. *Plant Physiology and Biochemistry*, v. 49, p. 489-493, 2011.
- Shim, K. K.; Titus, J. S.; Splittstoesser, W. E. Utilization of post-harvest urea sprays by senescing apple leaves. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 97, p. 592-596, 1972.
- Simoglou, K. B.; Dordas, C. Effect of foliar applied boron, manganese and zinc on tan spot in winter durum wheat. *Crop Protection*, v. 25, p. 657-663, 2006.
- Singh, A. L.; Dayal, D. Foliar application of iron for recovering groundnut plants from lime-induced iron-deficiency chlorosis and accompanying losses in yields. *Journal of Plant Nutrition*, v. 15, p. 1421-1433, 1992.
- Smith, M. W.; Storey, J. B. Zinc concentration of pecan leaflets and yield as influenced by zinc source and adjuvants. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 104, p. 474-477, 1979.
- Sonmez, S.; Kaplan, M.; Sonmez, N. K.; Kaya, H.; Uz, I. High level of copper application to soil and leaves reduce the growth and yield of tomato plants. *Scientia Agricola*, v. 63, p. 213-218, 2006.
- Southwick, S. M.; Olson, W.; Yeager, J.; Weis, K. G. Optimum timing of potassium nitrate spray applications to 'French' prune trees. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 121, p. 326-333, 1996.
- Sparks, D. Growth and nutrition of pecan seedlings from potassium phosphate foliar sprays. *Hortscience*, v. 21, p. 451-453, 1986.
- Stangoulis, J.; Brown, P.; Bellaloui, N.; Reid, R.; Graham, R. The efficiency of boron utilisation in canola. *Australian Journal of Plant Physiology*, v. 28, p. 1109-1114, 2001.

- Stangoulis, J.; Tate, M.; Graham, R.; Bucknall, M.; Palmer, L.; Boughton, V.; Reid, R. The mechanism of boron mobility in wheat and canola phloem. *Plant Physiology*, v. 153, p. 876-881, 2010.
- Steiner, C.; Destain, M. F.; Schiffrere, B.; Lebeau, F. Droplet size spectra and drift effect of two phenmediapham formulations and four adjuvant mixtures. *Crop Protection*, v. 25, p. 1238-1243, 2006.
- Stevens, P. J. G. Organosilicone surfactants as adjuvants for agrochemicals. *Pesticide Science*, v. 38, p. 103-122, 1993.
- Stock, D.; Holloway, P. J. Possible mechanisms for surfactant-induced foliar uptake of agrochemicals. *Pesticide Science*, v. 38, p. 165-177, 1993.
- Strik, B.; Righetti, T.; Buller, G. Influence of rate, timing, and method of nitrogen fertilizer application on uptake and use of fertilizer nitrogen, growth, and yield of June-bearing strawberry. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 129, p. 165-174, 2004.
- Swader, J. A.; Stocking, C. R.; Lin, C. H. Light-stimulated absorption of nitrate by *Wolffia arrhiza*. *Physiologia Plantarum*, v. 34, p. 335-341, 1975.
- Swietlik, D. Zinc nutrition of fruit crops. *Horttechnology*, v. 12, p. 45-50, 2002.
- Swietlik, D.; Bunce, J. A.; Miller, S. S. Effect of foliar application of mineral nutrients on stomatal aperture and photosynthesis in apple seedlings. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 109, p. 306-312, 1984.
- Swietlik, D.; Faust, M. Foliar nutrition of fruit crops. *Horticultural Reviews*, v. 6, p. 287-355, 1984.
- Swietlik, D.; Laduke, J. V. Productivity, growth, and leaf mineral-composition of orange and grapefruit trees foliar-sprayed with zinc and manganese. *Journal of Plant Nutrition*, v. 14, p. 129-142, 1991.
- Syverud, T. D.; Walsh, L. M.; Oplinger, E. S.; Kelling, K. A. Foliar fertilization of soybeans (*Glycine max* L.). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 11, p. 637-651, 1980.
- Tadros, T. F. Physical chemistry of surfactant solutions. In: Cross, J. (Ed.). *Surfactants in agrochemicals*. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 7-29.
- Tagliavini, M.; Abadia, J.; Rombola, A. D.; Abadia, A.; Tsipouridis, C.; Marangoni, B. Agronomic means for the control of iron deficiency chlorosis in deciduous fruit trees. *Journal of Plant Nutrition*, v. 23, p. 2007-2022, 2000.
- Tagliavini, M.; Millard, P.; Quartieri, M. Storage of foliar-absorbed nitrogen and remobilization for spring growth in young nectarine (*Prunus persica* var. Nectarina) trees. *Tree Physiology*, v. 18, p. 203-207, 1998.
- Takeoka, Y.; Kondo, K.; Kaufman, P. B. Leaf surface fine-structures in rice plants cultured under shaded, and non-shaded conditions. *Japanese Journal of Crop Science*, v. 52, p. 534-543, 1983.
- Taylor, W. A.; Womac, A. R.; Miller, P. C. H.; Taylor, B. P. An attempt to relate drop size to drift risk. In: *Proceedings of the International Conference on Pesticide Application*

- for *Drift Management*. Washington State University Extension, Pullman, WA, 2004. p. 210-223.
- Thalheimer, M.; Paoli, N. Influence of foliar nutrient spray concentrations on leaf absorption and phytotoxicity in apple. *Acta Horticulturae*, v. 594, p. 595-600, 2002.
- Tisdale, S. L.; Nelson, W. L. *Soil fertility and fertilizers*. New York: MacMillan, 1975.
- Tomar, J. S.; Mackenzie, A. F.; Mehuys, G. R.; Alli, I. Corn growth with foliar nitrogen, soil-applied nitrogen, and legume intercrops. *Agronomy Journal*, v. 80, p. 802-807, 1988.
- Toselli, M.; Thalheimer, M.; Tagliavini, M. Leaf uptake and subsequent partitioning of urea-N as affected by the concentration and volume of spray solution and by the shoot leaf position in apple (*Malus domestica*) trees. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, v. 79, p. 97-100, 2004.
- Tosi, L.; Malusa, E. Phosphate foliar fertilization as source of phosphite residues. *Acta Horticulturae*, v. 594, p. 283-287, 2002.
- Tuck, C. R.; Butler Ellis, M. C.; Miller, P. C. H. Techniques for measurement of droplet size and velocity distributions in agricultural sprays. *Crop Protection*, v. 16, p. 619-628, 1997.
- Tukey, H. B.; Bukovac, M. J.; Wittwer, S. H. Absorption of radionuclides by aboveground plant parts and movement within plant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 9, p. 106-112, 1961.
- Turgeon, R. Phloem loading: How leaves gain their independence. *Bioscience*, v. 56, p. 15-24, 2006.
- Turley, R. H.; Ching, T. M. Physiological-responses of barley leaves to foliar applied urea-ammonium nitrate. *Crop Science*, v. 26, p. 987-993, 1986.
- Turrell, F. M. Citrus leaf stomata - structure, composition, and pore size in relation to penetration of liquids. *Botanical Gazette*, v. 108, p. 476-483, 1947.
- Tyree, M. T.; Scherbatskoy, T. D.; Tabor, C. A. Leaf cuticles behave as asymmetric membranes - evidence from the measurement of diffusion potentials. *Plant Physiology*, v. 92, p. 103-109, 1990.
- Tyree, M. T.; Wescott, C. R.; Tabor, C. A.; Morse, A. D. Diffusion and electric mobility of KCl within isolated cuticles of *Citrus aurantium*. *Plant Physiology*, v. 99, p. 1057-1061, 1992.
- Uhlig, B. A.; Wissemeier, A. H. Reduction of non-ionic surfactant phytotoxicity by divalent cations. *Crop Protection*, v. 19, p. 13-19, 2000.
- Val, J.; Fernandez, V. In-season calcium-spray formulations improve calcium balance and fruit quality traits of peach. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 174, p. 465-472, 2011.
- Valkama, E.; Salminen, J.P. ; Koricheva, J.; Pihlaja, K. Changes in leaf trichomes and epicuticular flavonoids during leaf development in three birch taxa. *Annals of Botany*, v. 94, p. 233-242, 2004.
- van de Zande, J. C.; Holterman, H. J.; Wenneker, M. Nozzle classification for drift reduction in orchard spraying: Identification of drift reduction class threshold

- nozzles. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal Manuscript ALNARP 08 0013*. 2008a.
- van de Zande, J.C.; Huijsmans, J. F. M.; Porskamp, H. A. J.; Michielsen, J. M. G. P.; Stallinga, H.; Holterman, H. J.; de Jong, A. Spray techniques: How to optimise spray deposition and minimise spray drift? *Environmentalist*, v. 28, p. 9-17, 2008b.
- Van Goor, B. J. Penetration of surface applied calcium-45 into apple fruit. *Journal of Horticultural Science*, v. 48, p. 261-270, 1973.
- Van Goor, B. J.; Wiersma, D. Chemical forms of manganese and zinc in phloem exudates. *Physiologia Plantarum*, v. 36, p. 213-216, 1976.
- Varga, B.; Svecnjak, Z. The effect of late-season urea spraying on grain yield and quality of winter wheat cultivars under low and high basal nitrogen fertilization. *Field Crops Research*, v. 96, p. 125-132, 2006.
- Villena, J. F.; Dominguez, E.; Stewart, D.; Heredia, A. Characterization and biosynthesis of non-degradable polymers in plant cuticles. *Planta*, v. 208, p. 181-187, 1999.
- Wagner, G. J.; Wang, E.; Shepherd, R.W. New approaches for studying and exploiting an old protuberance, the plant trichome. *Annals of Botany*, v. 93, p. 3-11, 2004.
- Wagner, P.; Furstner, R.; Barthlott, W.; Neinhuis, C. Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces. *Journal of Experimental Botany*, v. 54, p. 1295-1303, 2003.
- Walker, D. R.; Fisher, E. G. Foliar sprays of urea on sour cherry trees. *Proceedings of the American Society for Horticultural Science*, v. 66, p. 21-27, 1955.
- Wang, C. J.; Liu, Z. Q. Foliar uptake of pesticides - present status and future challenge. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v. 87, p. 1-8, 2007.
- Waters, B. M.; Sankaran, R. P. Moving micronutrients from the soil to the seeds: Genes and physiological processes from a biofortification perspective. *Plant Science*, v. 180, p. 562-574, 2011.
- Weichert, H.; Knoche, M. Studies on water transport through the sweet cherry fruit surface. 10. Evidence for polar pathways across the exocarp. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 3951-3958, 2006a.
- Weichert, H.; Knoche, M. Studies on water transport through the sweet cherry fruit surface. 11. FeCl₃ decreases water permeability of polar pathways. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 6294-6302, 2006b.
- Weinbaum, S. Foliar nutrition in fruit trees. In: *Plant growth and leaf applied chemicals*. Neumann, P. M. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, 1988. p. 81-100.
- Werker, E. Trichome diversity and development. *Advances in Botanical Research Incorporating Advances in Plant Pathology*, v. 31, p. 1-35, 2000.
- White, P. J.; Broadley, M. R. Calcium in plants. *Annals of Botany*, v. 92, p. 487-511, 2003.
- White, P. J.; Broadley, M. R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets - iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytologist*, v. 182, p. 49-84, 2009.

- Will, S.; Eichert, T.; Fernandez, V.; Moehring, J.; Mueller, T.; Roemheld, V. Absorption and mobility of foliar-applied boron in soybean as affected by plant boron status and application as a polyol complex. *Plant and Soil*, v. 344, p. 283-293, 2011.
- Williams, C. M. J.; Maier, N. A.; Bartlett, L. Effect of molybdenum foliar sprays on yield, berry size, seed formation, and petiolar nutrient composition of “Merlot” grapevines. *Journal of Plant Nutrition*, v. 27, p. 1891-1916, 2004.
- Wimmer, M. A.; Muhling, K. H.; Lauchli, A.; Brown, P. H.; Goldbach, H. E. The interaction between salinity and boron toxicity affects the subcellular distribution of ions and proteins in wheat leaves. *Plant Cell and Environment*, v. 26, p. 1267-1274, 2003.
- Witte, C. P. Urea metabolism in plants. *Plant Science*, v. 180, p. 431-438, 2011.
- Wittwer, S. H.; Bukovac, M. J.; Jyung, W. H.; Yamada, Y.; De, R.; Rasmussen, H. P.; Haile Mariam, S. N.; Kannan, S. Foliar absorption - penetration of cuticular membrane and nutrient uptake by isolated leaf cells. *Qualitas Plantarum et Materiae Vegetabiles*, v. 14, p. 105-120, 1967.
- Wittwer, S. H.; Teubner, F. G. Foliar absorption of mineral nutrients. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v. 10, p. 13-32, 1959.
- Witty, J. F.; Roughley, R. J.; Day, J. M. Reduction of yield of *Vicia faba* by foliar fertilization during the seed-filling period. *Journal of Agricultural Science*, v. 94, p. 741-743, 1980.
- Wojcik, P. Uptake of mineral nutrients from foliar fertilization - (review). *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, v. 12, p. 201-218, 2004.
- Wojcik, P.; Wojcik, M. Effect of boron fertilization on sweet cherry tree yield and fruit quality. *Journal of Plant Nutrition*, v. 29, p. 1755-1766, 2006.
- Woolfolk, C. W.; Raun, W. R.; Johnson, G. V.; Thomason, W. E.; Mullen, R. W.; Wynn, K. J.; Freeman, K. W. Influence of late-season foliar nitrogen applications on yield and grain nitrogen in winter wheat. *Agronomy Journal*, v. 94, p. 429-434, 2002.
- Xia, G. H.; Cheng, L. L. Foliar urea application in the fall affects both nitrogen and carbon storage in young ‘Concord’ grapevines grown under a wide range of nitrogen supply. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 129, p. 653-659, 2004.
- Yamada, Y.; Bukovac, M. J.; Wittwer, S. H. Penetration of ions through isolated cuticles. *Plant Physiology*, v. 39, p. 28, 1964a.
- Yamada, Y.; Wittwer, S. H.; Bukovac, M. J. Penetration of organic compounds through isolated cuticles with special reference to urea. *Plant Physiology*, v. 39, p. R11, 1964b.
- Yildirim, E.; Guvenc, I.; Turan, M.; Karatas, A. Effect of foliar urea application on quality, growth, mineral uptake and yield of broccoli (*Brassica oleracea* L., var. *italica*). *Plant Soil and Environment*, v. 53, p. 120-128, 2007.
- Young, K. Binding-energy in model classical field-theories. *Nuclear Physics B*, v. 158, p. 77-101, 1979.
- Zabkiewicz, J. A. Adjuvants and herbicidal efficacy – present status and future prospects. *Weed Research*, v. 40, p. 139-149, 2002.

- Zaragoza, S.; Gazzola, C.; Trenor, I.; Alonso, E.; Primo-Milo, E.; Almela, V.; Juan, M.; Agusti, M. Control of peel pitting of “Fortune” mandarin. *Proceedings of the International Society of Citriculture*, p. 1105-1109, 1996.
- Zhang, Q. L.; Brown, P. H. Distribution and transport of foliar applied zinc in pistachio. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 124, p. 433-436, 1999a.
- Zhang, Q. L.; Brown, P. H. The mechanism of foliar zinc absorption in pistachio and walnut. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 124, p. 312-317, 1999b.
- Zhang, Y.; Shi, R.; Rezaul, K. M.; Zhang, F.; Zou, C. Iron and zinc concentrations in grain and flour of winter wheat as affected by foliar application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 12268-12274, 2010.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-69084-00-6



9 788569 084006