

Volatilização do 2,4-D Aplicado na Superfície de Solos em Diferentes Horários

Daniel Gomes da Costa
PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, dgcdaniel@hotmail.com

Tácio Mauro Pereira de Campos
PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, tacio@puc-rio.br

Tomaz Langenbach
PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, tomazlange@yahoo.com.br

Adriana Haddad Nudi
PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, ahn@puc-rio.br

RESUMO: O objetivo do trabalho foi estudar a volatilização do herbicida 2,4-D de acordo com a influência das características físico-mineralógicas dos solos e do horário de aplicação do 2,4-D. Estudos foram feitos para desenvolver a metodologia de medição, validar o método de quantificação do composto através da técnica cromatográfica, e pesquisar variações de manejo que resultem na menor perda por volatilização. Os solos foram expostos ao 2,4-D em duas sucessões distintas: uma aplicação do herbicida no início do dia – noite e a outra aplicação no início da noite – dia, ambas com duração de 24 horas. Segundo os resultados, o efeito da umidade intersticial foi preponderante sobre os outros parâmetros do solo, e a volatilização foi maior nos experimentos que começaram no início da manhã. Durante a análise das amostras foi observado outro composto em concentrações maiores, indicando possível metabólito do 2,4-D.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição aérea, herbicida, volatilização, solos não saturados.

1 INTRODUÇÃO

Em experimentos de balanço de massa em condições contidas, a volatilização de agrotóxicos sempre aparece com valores em torno de 1% (Correia *et al*, 2007; Langenbach *et al*, 2000; Langenbach *et al*, 2001). Porém, relatos frequentes feitos em campo mostram que os valores de volatilização podem ser maiores que 50% (Gish *et al*, 2011; Prueger *et al*, 2005; Carlsen *et al*, 2006; Yates *et al*, 2002).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a volatilização a partir da aplicação do herbicida 2,4-D, em experimentos feitos em condição de campo, em horários diferentes e na superfície de solos distintos. A execução do experimento em ambiente externo visa obter dados ambientalmente representativos de volatilização a partir do solo após aplicação do agrotóxico.

Como foco foi estudado a influência na volatilização considerando as características do solo.

O 2,4-D foi escolhido por ser o segundo herbicida mais vendido no Brasil (Anvisa, 2012) e por possuir a maior pressão de vapor a 25°C entre os cinco herbicidas mais vendidos no país (Toxnet, 2015).

Para abordar a redução da volatilização através do manejo do horário de aplicação, a programação de campo foi dividida em duas campanhas de amostragem. Uma foi realizada às 7 horas e a outra às 17 horas, ambas com exposição de 24 horas. A duração de cada experimento foi de 24 horas porque o fluxo máximo de volatilização se dá entre 12 a 24 horas após aplicação do agrotóxico (Prueger *et al*, 2005). Geralmente a cinética de volatilização a partir do solo superficial é

similar para diferentes pesticidas, atingindo seu máximo no momento da aplicação e chegando a 50% de perda após 8 horas (Bedos *et al*, 2002).

O acervo reduzido de informações científicas sobre volatilização, priorizamos através do manejo agrícola identificar formas de redução do uso de pesticidas e, portanto, da poluição aérea em benefício da saúde e do meio ambiente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização das amostras de solo

No primeiro momento, foram retiradas as amostras de solo para realizar os ensaios de caracterização física e mineralógica. A amostra do solo 1 foi retirada no campus avançado da PUC-Rio em Tinguá e o solo 2 foi coletado no município de Duque de Caxias, em uma rua vicinal, perpendicular à Avenida Kennedy, no km 12 da Rodovia Washington Luiz. Ambos os solos foram submetidos à análise morfoscópica através de lupa binocular.

Os ensaios de caracterização foram realizados para distinguir as propriedades de cada solo. Os procedimentos seguiram as recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), dos quais se destacam a NBR 6457/1986, NBR 7181/1984, NBR 6508/1984, NBR 6459/1984, e NBR 7180/1984. Na Embrapa Solos foi realizado o ensaio carbono orgânico pelo método químico (EMBRAPA, 1997). Para a obtenção da curva característica foi utilizada a técnica do papel filtro (Lopes, 2006). Os ensaios de porosimetria por injeção de mercúrio foram executados no Laboratório da Fundação de Apoio à Física e à Química da Universidade de São Carlos.

2.2 Análise do 2,4-D

2.2.1 Reagentes e consumíveis

Padrão do herbicida 2,4-D ($\geq 98\%$ de pureza) da Sigma-Aldrich. Os solventes utilizados foram Diclorometano de grau LC da Macron, Metanol de grau HPLC da J.T.Baker e Hexano (95% n-Hexano) de grau LC da Macron. A resina XAD-2 da SKC, referência 226-58, 140 mg x 270 mg.

2.2.2 Equipamentos

Cromatógrafo líquido da marca Shimadzu, modelo LC-10AD, capacidade de pressão de 10 a 400 kgf/cm², com detector UV-VIS, modelo SPD-10A VP e controlador de sistema com capacidade de armazenamento de dados, modelo CBM-20^a. Coluna Luna C18, 5 μ m, 100 Å, 150 mm x 4,6 mm, marca Phenomenex, referência 00f-4252-e0. Evaporador Turbo Vap 500 da Biotage. A fase móvel utilizada foi MeOH:H₂O (75:25) com fluxo de 1 ml.min⁻¹. O volume de injeção foi de 20 μ l (isocrática) e detector UV operado em 230 nm.

2.2.3 Procedimento de extração das amostras

Diversas técnicas analíticas são disponíveis para análises de agrotóxicos em matrizes ambientais e, no caso de compostos fenoxiacéticos, usualmente é escolhido o HPLC, visto que analisa diretamente os contaminantes orgânicos sem a necessidade da derivatização (Kashyap *et al*, 2005; Moret *et al*, 2005; Silva *et al*, 2007).

O método de extração foi baseado no trabalho de Dos Santos *et al* (2011). A amostra foi colocada num vial de 12 ml, no qual foi adicionado 8 ml da mistura de solventes n-hexano:DCM (1:1). A solução foi agitada por 30 segundos no vortex e submetida a 15 minutos no ultrassom. O extrato foi recolhido e reservado em um vial de 40 ml. A extração da resina foi repetida duas vezes, totalizando 24 ml de solução. Desta solução foi retirada uma alíquota de 2 ml e levada à secar no Turbo Vap. A solução foi ressuspensa a 1 ml de MeOH e 20 μ l foi injetada no cromatógrafo.

2.2.4 Validação do método

Foram realizados testes de repetitividade, reprodutibilidade, recuperação, linearidade, limite de detecção do equipamento e do método para garantir a confiabilidade nos resultados obtidos referentes as amostras de campo.

Foram feitas três curvas de calibração em três dias diferentes, com 7 níveis de concentração, 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 10,0; 20,0 e 30,0 μ g.ml⁻¹. A partir do ajuste linear para as curvas de calibração, foram obtidos $R^2 > 0,99$. O limite de quantificação ficou em 0,1 μ g.ml⁻¹ e o limite de detecção do método apresentou-se em

0,05 µg.ml⁻¹.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas do mesmo. Foram realizadas extrações em triplicata com quatro concentrações distintas. Os percentuais de recuperação variaram de 70,8 a 99,9% (Tabela 1), atendendo ao intervalo aceitável entre 70 e 120% (Ribani *et al*, 2004).

Tabela 1. Média da recuperação de quatro concentrações de 2,4-D em testes de recuperação.

2,4-D (µg ml ⁻¹)	Recuperação amostra 1 (%)	Recuperação amostra 2 (%)	Recuperação amostra 3 (%)
1,0	73,8	71,7	70,8
8,0	75,8	77,6	76,7
20,0	88,7	99,9	96,7
30,0	92,2	92,0	96,9

2.3 Volatilização no campo

2.3.1 Experimento com placas Petri

Para a determinação da perda de volatilização por vento foi feito um experimento para definir a volatilização total através do balanço de massa, aplicando a solução do herbicida em placas de vidro. O balanço de massa é composto da volatilização medida pela somatória (funil, XAD-2 e PUF, produto volátil de degradação do 2,4-D e perda lateral pelos ventos), mais parcela extraível e não extraível do solo. As variáveis que não são possíveis de quantificar são o resíduo não extraível do solo e a perda por ação dos ventos. Eliminando o solo do sistema, o balanço de massa se restringe apenas a soma da volatilização no XAD-2, no PUF e na extração das vidrarias (superfície dos funis e nas placas Petri), o que permite determinar aproximadamente a perda. Sabendo a concentração aplicada nas placas menos o valor analisado de 2,4-D na vidraria, no XAD-2 e no PUF, pode-se determinar a perda pelos ventos.

2.3.2 Experimento com os solos

Devido a falta de estudos similares, o trabalho é inovador e, por isto a metodologia precisou ser desenvolvida.

Após a coleta dos solos, as amostras foram compactadas em microcosmos com suas respectivas densidade *in situ* de 1,46 e 1,32

g/cm³, e inseridas em colunas de PVC com diâmetro interno de 15 centímetros. A aplicação do herbicida se deu na superfície dos solos e a distribuição dos microcosmos foi feita em suportes de madeira (Figura 1). Foram moldadas 4 réplicas para cada solo (3 amostras contaminadas e 1 amostra sem aplicação do herbicida) e, portanto, construídos 8 microcosmos. As duas amostras sem a aplicação do herbicida foram posicionadas a 100 metros de distância das demais para evitar a contaminação pelo ar.

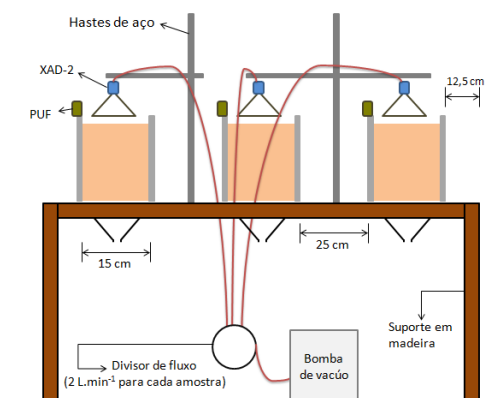


Figura 1. Distribuição dos microcosmos em campo

A aplicação do 2,4-D foi feita de acordo com a quantidade agrônômica maior indicada pelo MAPA (2014), ou seja, a dose do produto de 7% e volume de calda de 250 L.ha⁻¹. Para evitar perdas por deriva o 2,4-D foi aplicado por gotejamento homogêneo no solo com seringa Hamilton (*i.e.* 12,43 mg de 2,4-D).

Por ser um sistema aberto é necessário determinar a perda pelos ventos laterais e para isto se posicionou espumas de poliuretano (PUF). Para garantir o sistema aberto e evitar a obstrução lateral das correntes laterais no entorno do microcosmo, o PUF foi colocado somente em uma direção.

No experimento utilizou-se cartuchos de XAD-2 e espumas de poliuretano (PUF) como sorventes para coleta de materiais gasoso e aerossol. O XAD-2 é o sorvente mais utilizado e recomendado para este tipo de amostragem por apresentar alta eficiência de dessorção do composto (Aulagnier *et al*, 2008). Para absorver as partículas volatilizadas nos microcosmos foi instalada uma coifa de vidro que foi afixada por uma mangueira de silicone a um XAD-2 conectado a uma bomba de vácuo regulada a

um fluxo de ar de 2 L.min^{-1} (Figura 2).

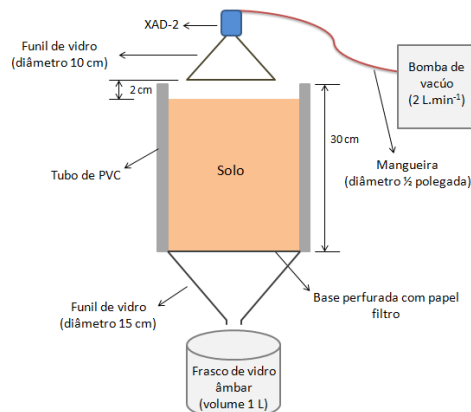


Figura 2. Esquema do microcosmo durante experimento

Para abordar a redução da volatilização do 2,4-D através do manejo do horário de aplicação, a programação de campo foi dividida em duas campanhas de amostragem. Uma foi realizada às 7 horas da manhã e a outra às 17 horas da tarde, sendo que ambos os experimentos tiveram duração de 24 horas, entre os dias 23/10/2014 e 25/10/2014.

O experimento foi realizado em Tinguá, a pleno sol, sem qualquer tipo de sombreamento, ao lado de uma Estação Meteorológica Automatizada (EMA), modelo Campbell SCI (2008, Campbell do Brasil Ltda), que permite armazenar a coleta de dados meteorológicos em intervalos de 5 minutos.

3 RESULTADOS

A partir da análise morfoscópica, o solo coluvionar 1 possui feldspatos alterados de coloração creme e baixo teor de quartzo. Os grãos de quartzo são angulosos e não polidos, em sua maioria, indicando ausência de transporte. É notável a quantidade de concreções de argila com quartzo. Notam-se também concreções de óxido de ferro com argila e ausência de mica. O solo é bem graduado, com o predomínio de material argiloso.

O solo 2 é caracterizado como um solo residual jovem, constituído basicamente pela biotita alterada com argila, poucos grãos de quartzo e pelo óxido de manganês. O material é proveniente do migmatito e sua coloração avermelhada é consequência da alteração da

biotita associada ao óxido de ferro. Os pacotes de mica intemperizam ao longo dos planos bazais, liberando o ferro e, então, as partículas de argila cimentam pelo óxido de ferro.

Os resultados das características físico-químicas de ambos os solos foram apresentados na Tabela 2. Nos solos predominam as frações finas, diferenciando-se pela predominância de argila ou de silte. O solo 1 apresentou um índice de atividade baixo, e o solo 2 não apresentou plasticidade.

Ao observar as curvas de retenção do solo 1 e do solo 2 nas Figuras 3 e 4 pode-se notar que o solo 1 retém mais a umidade quando a sucção média varia, que o solo 2.

Tabela 2. Características físico-químicas dos solos.

	Solo 1	Solo 2
Granulometria	Pedregulho (%)	1,4
	Areia Grossa (%)	15,2
	Areia Média (%)	15,3
	Areia Fina (%)	6,6
	Silte (%)	9,8
	Argila (%)	51,7
	Limite de Liquidez (%)	71,6
	Limite de Plasticidade (%)	33,8
	Índice de Atividade	0,63
	Teor de Umidade Natural (%)	25,3
	Porosidade (%)	55,99
	Densidade <i>in situ</i> (g/cm ³)	1,46
	Teor de Matéria Orgânica (%)	0,74
	pH	3,89

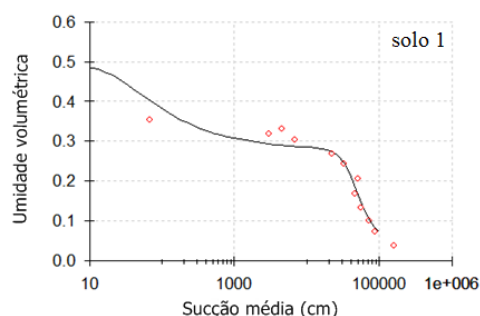


Figura 3. Curva de retenção do solo 1

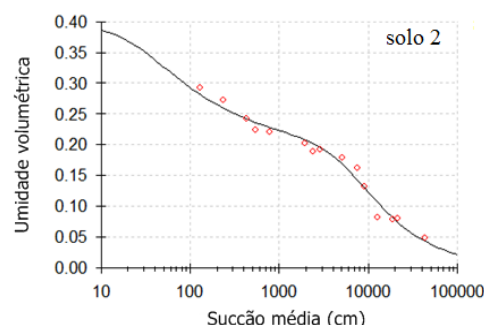


Figura 4. Curva de retenção do solo 2

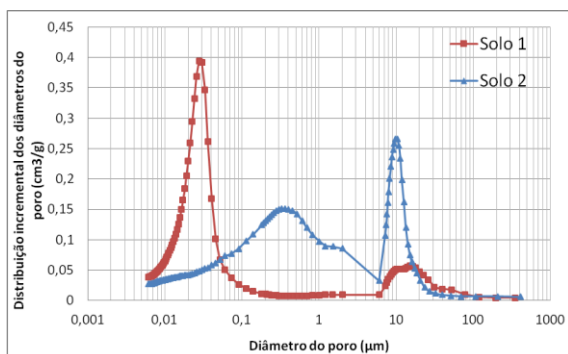


Figura 5. Ensaio de porosimetria de mercúrio dos solos

Os resultados do experimento de determinação da perda de volatilização pelo vento estão apresentados na Tabela 3. Utilizando os valores médios, no experimento iniciado pela manhã, 4,50% do herbicida foi quantificado no PUF, XAD-2, funil e placa de Petri, enquanto 11,40% foi a perda não detectável pelos ventos com eficiência da

determinação de volatilização de 39,47%. No experimento que iniciou no final da tarde, tal perda chega a 17,19% com eficiência de 12,45%, conforme também apresentado na Tabela 3.

O resultado do experimento de volatilização no campo com os solos foi apresentado na Tabela 4. Nesta tabela, as siglas das amostras indicam o tipo de solo (solo 1 ou solo 2) e o período (manhã ou tarde) em que o experimento foi iniciado. Os cromatogramas obtidos mostraram com regularidade um pico não identificado que aparece a 11,5 minutos na corrida cromatográfica, conforme apresentado na Figura 6. Este composto sugere um possível metabólito do herbicida que pode ter sofrido fotodegradação.

Tabela 3. Análise de 2,4-D em diferentes controles de experimento de balanço de massa sem solos. Os valores estão expressos em % do valor adicionado na placa de Petri.

Amostras	Manhã (1) (%)	Manhã (2) (%)	Média (%)	Tarde (1) (%)	Tarde (2) (%)	Média (%)
Funil	1,00	1,06	1,03	0,94	0,98	0,96
XAD-2	1,27	1,31	1,29	1,19	1,18	1,18
PUF	1,03	3,32	2,18	-	-	-
Placa Petri	76,68	91,51	84,10	85,94	75,40	80,67
Balanço de Massa	-	-	88,60	-	-	82,81
Perda	-	-	11,40	-	-	17,19
Eficiência da determinação de volatilização ($E = \text{volatilização} \times 100 / \text{Perda}$)	-	-	39,47	-	-	12,45

*volatilização medida = funil+XAD+PUF

Tabela 4. Recuperação do 2,4-D nas amostras de campo nas matrizes XAD-2 e PUF

Amostras	XAD-2		PUF		XAD-2 + PUF	
	Recuperação (%)	Média (%)	Recuperação (%)	Média (%)	Recuperação (%)	Média (%)
S1M(1)	0,52	0,42	< LQ	1,25	0,52	1,67
S1M(2)	0,18		1,25		1,43	
S1M(3)	0,58		< LQ		0,58	
S1T(1)	0,36	0,36	0,67	0,99	1,03	1,35
S1T(2)	0,33		< LQ		0,33	
S1T(3)	0,38		1,32		1,70	
S2M(1)	0,71	0,40	< LQ	1,52	0,71	1,92
S2M(2)	0,20		1,35		1,55	
S2M(3)	0,30		1,69		1,99	
S2T(1)	0,05	0,37	1,33	1,32	1,38	1,69
S2T(2)	0,45		< LQ		0,45	
S2T(3)	0,59		1,32		1,91	

Na literatura, autores identificaram diversos metabólitos provenientes da exposição solar ao 2,4-D, como por exemplo Holt *et al.* (2012). As

análises das “amostras controle” não apresentaram nenhum pico no tempo de 1,3 minuto, no tempo de retenção do 2,4-D,

indicando que não houve contaminação aérea.

Os resultados da Tabela 4 mostram que os valores medidos no PUF são bastante superiores que os do XAD-2. Na comparação entre aplicação nos dois horários, os valores de volatilização de manhã são maiores entre 9 e 30% em relação a aplicação da tarde. Se corrigirmos os valores menores de 1,35% e maior de 1,92% pela eficiência da medida de volatilização da manhã de 39,47% (Tabela 3), teremos os valores de 3,38 e 4,80% de volatilização de 2,4-D.



Figura 6. Composto não identificado em 11,5 minutos de corrida cromatográfica de uma amostra de campo

4 DISCUSSÃO

Nos sistemas abertos há uma grande perda de produtos voláteis decorrente dos ventos, o que foi facilmente observado nos dois experimentos apresentados. Os ventos são oscilantes chegando a valores de $2,3 \text{ m s}^{-1}$, o que resultou na quantidade de resíduos captada no XAD-2 de até 3 vezes menor que os valores medidos no PUF. Isto mostra que a capacidade de sucção do sistema passando pelo XAD é inferior do que a perda por vento.

Na experiência com as placas de Petri para a determinação da perda da volatilização pelo vento, verificou-se que o 2,4-D retido no funil é semelhante ao que foi medido no XAD-2 (Tabela 3). A comparação dos valores do XAD-2 com os PUFs fica prejudicada pela perda das amostras do experimento da tarde. A discrepância entre os valores de repetição na parte da manhã sugere que a posição dos PUF's foram diferentes em relação ao vento, captando valores distintos de produtos voláteis. Isto aponta a necessidade de aprimoramento

técnico no posicionamento dos PUF's para maior eficiência e homogeneidade na captação dos produtos voláteis.

Os resultados do balanço de massa dos resíduos que foram encontrados nas placas de Petri mostram uma diferença de 10 a 15% entre as repetições nos dois casos. Estes dados estão próximos a eficiência determinada na tabela 1 e, nesta os valores menores tem eficiência também menor, como foi observado no caso do XAD-2 e funil. O balanço de massas mostrou no primeiro experimento 11,40% como perda, enquanto que, no segundo experimento, este valor foi de 17,19%. No experimento II a perda medida seria menor se fosse corrigido pela eficiência de extração do 2,4-D do PUF's. Em ambos os experimentos não foram considerados os valores dos metabólitos volatilizados, o que também reduziria as perdas. Se forem considerados a soma de todos os valores volatilizados incluindo a perda, chegamos aos valores de 15,90% e 19,33% de volatilização.

Os valores obtidos na Tabela 4 também são muito maiores quando comparados aos resultados obtidos por Langenbach *et al.* (2000) em sistema fechado e com sombreamento, em que os valores não ultrapassam de 2% em 60 dias. A comparação deste sistema fechado com o aberto, durante apenas 24 horas de exposição sugere que os fatores climáticos, sobretudo o vento, são importantes na volatilização.

Os experimentos com sucessão de exposição de aplicação de agrotóxicos pela manhã (dia/noite) mostraram uma tendência maior de volatilização quando comparados aos experimentos com aplicação no final da tarde (noite/dia). Estes dados da Tabela 4 mostram que a mudança no horário de aplicação dos agrotóxicos é aconselhável, visto que minimizam as perdas do produto para o ar. A redução de volatilização deve-se possivelmente a fatores de ligação dos pesticidas ao solo. As características físico-químicas dos pesticidas determinam a “partição preferencial”, ou seja, em que parcela do solo o pesticida ficará retida preferencialmente (Langenbach, 2013). Neste contexto, a polaridade da molécula ou a predominância de cargas será determinante. Por ser hidrofílico, o 2,4-D poderá ficar associado à água do solo. A solubilidade é um fator de grande importância na mobilidade do herbicida

no solo e, neste caso, a umidade favorece a volatilização conforme a lei de Henry.

Como a mica possui cargas elétricas superficiais e capacidade de reter ânions e cátions, a tendência do solo 2 era de apresentar a menor volatilização, o que não foi observado. O mesmo acontece com o teor de matéria orgânica (M.O). O solo 1 apresenta menos da metade do teor de M.O no solo 2, o que deveria permitir maior volatilização no solo 1, uma vez que matéria orgânica pode ser o local de ligações ou afinidades químicas com os pesticidas permitindo sua adsorção com redução da biodisponibilidade e mobilidade no solo.

A análise do pH também parece não ser determinante, uma vez que a dissociação no solo 2 é menor e, portanto, deveria apresentar menor volatilização.

Além das características químicas que determinam a ligação pesticida-solo, os resultados diferentes da aplicação diurna ou noturna do 2,4-D no mesmo solo envolvem outras características geotécnicas determinantes. O solo 1 retém mais a umidade do que o solo 2, quando a sucção média varia (Figuras 3 e 4). Por ter maior força de sucção e reter mais água, o solo 1 fica menos disponível ao processo descrito por Glotfelty *et al* (1984) de maior volatilização na sucessão chuva/calor, ocasionando menor volatilização (PUF+XAD).

Em relação à porosidade (Figura 5), o solo 2 apresenta a maior presença de macroporos e o maior valor de porosidade média, o que pode ter influenciado na maior volatilização, uma vez que a maior presença de vazios implica no maior armazenamento de água livre, e consequentemente, maior evaporação quando o solo for submetido a altas temperaturas. Estes dados corroboram com a hipótese que a água no solo é um fator da maior importância na volatilização.

5 CONCLUSÕES

Em ambos os solos a volatilização com a aplicação do 2,4-D realizada durante a manhã foi maior quando comparado com a aplicação no final da tarde. Estes dados mostram que a mudança no horário de aplicação dos agrotóxicos é aconselhável, visto que podem

minimizar as perdas do produto para o ar.

A volatilização do 2,4-D sempre está associada a maior umidade do solo, que é o fator preponderante para a volatilização de herbicidas, sendo que o parâmetro mais importante neste estudo foi a capacidade de retenção de água e a porosidade. Não foram observadas as influências da mineralogia, do teor de matéria orgânica e do pH dos solos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido dentro de um Projeto PRONEX financiado pelo CNPq e FAPERJ. A CAPES e a PUC-Rio também contribuíram de forma essencial para a viabilização da complementação das investigações efetuadas.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2013). Reportagem: seminário volta a discutir mercado de agrotóxicos em 2012, 11 abr. 2012. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/menu+-+noticias+anos/2012+noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>>. Acesso 09 dez. 2013.
- Aulagnier, F.; Poissant, L.; Brunet, D.; Beauvais, C.; Pilote, M.; Deblois, C.; Dassylva, N. (2008). Pesticides measured in air and precipitation in the Yamaska Basin (Québec): Occurrence and concentrations in 2004. *Science of the Total Environment* v. 394, p. 338-348.
- Bedos, C.; Cellier, P.; Calvet, B.; Barriuso, E.; Gabrielle, B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomic* (22): 21-33, 2002.
- Carlsen, S.C.; Spliid, N.H.; Svensmark, B. (2006). Drift of 10 herbicides after tractor spray application. *Chemosphere*, v. 64, n. 5, p. 787-794.
- Correia, F.V.; Macrae, A.; Guilherme, L.R.; Langenbach, T. (2007). Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. *Chemosphere*, n. 67, p. 847-854.
- Dos Santos, L.G.; Lourencetti, C.; Pinto, A.A.; Pignati, W.A.; Dores, E.F. (2011). Validation and application of an analytical method for determining pesticides in the gas phase of ambient air. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, v.46:2, p. 150-162.
- Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), (1997). *Manual de métodos de análise*

- de solo. ed 2. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 212 p.
- Gish, T.J.; Prueger, J.H.; Daughtry, C.S.; Kustas, W.P.; Mckee, L.G.; Russ, A.L.; Hatfield, J.L. (2011). Comparison of field-scale herbicide runoff and volatilization losses: an eight-year field. *Journal of Environmental Quality*, v. 40(5), p. 1432-42.
- Glotfelty, D.E.; Taylor, A.W.; Turner, B.C.; Zoller, W.H. Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. *J. Agric. Food Chem.*, 32 (3), 638-643, 1984.
- Holt, E.; Weber, R.; Stevenson, G.; Gaus, C. (2012). Formation of dioxins during exposure of pesticide formulations to sunlight. *Chemosphere* v. 88, p. 364–370.
- Kashyap, S.M.; Pandya, G.H.; Kondawar, V.K.; Gabhane, S.S. (2005). Rapid analysis of 2,4-D in soil samples by modified Soxhlet apparatus using HPLC with UV detection. *Journal of Chromatographic Science*, V. 43.
- Langenbach, T. Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). (2013). In: Patil, Y.B.; Rao, P. (Eds.), *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches*. InTech, p. 406.
- Langenbach, T.; Schroll, R.; Paim, S. (2000). Fate and distribution of ¹⁴C-atrazine in a tropical oxisoil. *Chemosphere*, v. 40, p. 449-455.
- Langenbach, T.; Schroll, R.; Paim, S. (2001). Fate of the herbicide ¹⁴C-terbuthylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. *Chemosphere*, v. 45, p. 387-398.
- Lopes, M. B. L (2006). *Influência da Sucção na Resistência ao Cisalhamento de um Solo Residual de Filito de Belo Horizonte, MG*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, 176 p.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), (2014). Consulta de Produtos Formulados. Disponível em <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso 04 jan. 2014.
- Moret, S.; Sanchez, J.M.; Salvado, V.; Hidalgo, M. (2005). The evaluation of different sorbents for the preconcentration of phenoxyacetic acid herbicides and their metabolites from soils. *Journal of Chromatography A*, v. 1099, p. 55–63.
- Prueger, J. H.; Gish, T.J.; McConnell, L.L.; Mckee, L.G.; Hatfield, J.L.; Kustas, W.P. (2005). Solar radiation, relative humidity, and soil water effects on Metolachlor volatilization. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 14.
- Ribani, M.; Bottoliii, C.B.G.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; Melo, L.F.C. (2004). Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780.
- Silva, T.M.; Stets, M.I.; Mazzetto, A.M.; Andrade, F.D.; Pileggi, S.A.V.; Fávero, P.R.; Cantú, M.D.; Carrilho, E.; Carneiro, P.I.B.; Pileggi, M. (2007). Degradation of 2,4-D herbicide by microorganisms isolated from brazilian contaminated soil. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 38, p. 522-525.
- Toxicology Data Network (TOXNET), (2015). Toxnet Database. Disponível em <<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/94-75-7>>. Acesso 28 out. 2015.
- Wolters, A. (2003). *Pesticide volatilization from soil and plant surfaces: measurements at different scales versus model predictions*. 142 f. Dissertação - Universidade Técnica da Renânia do Norte-Vestfália em Aachen.
- Yates, S.R.; Wang, D.; Papiernik, S.K.; Gan, J. (2002). Predicting pesticide volatilization from soils. *Environmetrics*, v. 13, p. 569–578.