

AValiação DO TRANSPORTE DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO ATRAVÉS DE UM LISÍMETRO

Daniel Macedo Neto, Sandro Froehner* e Karina Scrupa Machado

Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 21/3/12; aceito em 12/6/12; publicado na web em 10/8/12

ASSESSMENT OF TRANSPORT OF 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID USING A LYSIMETER. The objective of this study was to evaluate the transport of one of the most toxic and best-selling herbicides in Brazil. The active ingredient 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was applied onto the surface of a tank-type lysimeter, filled with undisturbed soil, in Curitiba, Parana State. Samples of infiltration and runoff water were obtained during rain simulations. The concentrations of the active ingredient 2,4-D showed a rapid decrease in the environment, with mass losses of 29.12% by infiltration and 0.87% by runoff.

Keywords: lysimeter; transport; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.

INTRODUÇÃO

Os altos índices de produção agrícola atingidos no Brasil demandam o uso intenso de agrotóxicos de variadas composições químicas. Com constante abertura de novas fronteiras, a agricultura intensiva praticada no país vem batendo recordes de produção que, paralelamente, refletem num crescente volume de agrotóxicos comercializados em território brasileiro.¹ Segundo estatísticas, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos no mundo e o grupo dos herbicidas é o mais comercializado mundialmente.^{1,2} No Brasil, 127 mil toneladas desse grupo foram comercializadas em 2009, sendo os ingredientes ativos glifosato e ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) os mais comercializados oficialmente.³

Primeiro herbicida seletivo desenvolvido ainda nos anos 1940, o 2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$) é largamente utilizado para aplicação na pré- ou pós-emergência de plantas infestantes em cultivos de trigo, soja, milho, arroz, cana-de-açúcar e pastagens.³ As formulações na forma de sal são absorvidas pelo sistema radicular das plantas e aquelas na forma de éster são absorvidas pelas folhas. Em ambos os casos, o 2,4-D flui pelo xilema e floema das plantas.⁴

Atribui-se ao 2,4-D a classificação toxicológica máxima (Classe I) que, em animais, se refere à DL_{50} (dose letal que elimina 50% de uma população) por via oral entre 0-50 mg kg^{-1} ; por via dérmica entre 0-200 mg kg^{-1} ; CL_{50} (concentração letal que elimina 50% de uma população) por via respiratória entre 0-0,2 mg L^{-1} e irritação para pele e olhos classificada como severa.^{5,6} Em mamíferos o 2,4-D pode atacar o fígado, o sistema nervoso central e o coração; no ser humano, uma inalação prolongada pode gerar efeitos agudos como tonturas, tosse, fraqueza e até perda temporária de coordenação muscular,^{4,6,7} já que os efeitos principais e mais recorrentes decorrem da manipulação inadequada do produto, que pode gerar irritação na pele e nos olhos.⁶

Quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA), parâmetro que leva em consideração bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade e os potenciais mutagênico, teratogênico e carcinogênico, o 2,4-D é considerado perigoso³ (Classe III), numa classificação que vai de I (máximo PPA) a IV (mínimo PPA). Apresenta tempo de meia-vida de 4,6 a 17,2 dias no solo e de 4,5 a 7 dias na água,⁸ solubilidade em água de 23,18 g L^{-1} e $pK_a = 2,6$.^{7,10} É avaliado como altamente transportável e muito tóxico para organismos aquáticos. É pouco tóxico para organismos do solo, aves e abelhas.^{3,7}

Processos de transporte como a infiltração e o escoamento superficial, principalmente se induzidos por chuvas que ocorrem logo após a aplicação de agrotóxicos, podem acarretar em riscos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.¹¹ Devido às dificuldades de avaliação do transporte de pesticidas, os lisímetros podem ser uma alternativa para entendimento desse transporte no ambiente.¹² Lisímetros do tipo tanque são estruturas que isolam um volume de solo entre a superfície e certa profundidade, permitindo o seu uso em estudos hidrológicos, geoquímicos e ecológicos.¹² O comportamento de alguns ingredientes ativos usados como agrotóxicos já foi investigado utilizando lisímetros em diversos tipos de solos e regiões brasileiras.^{2,13-15} No entanto, o comportamento ambiental é muito dependente do tipo de solo em que o agrotóxico foi aplicado, sendo isso fator determinante para avaliação do transporte e destino.¹¹ Este trabalho teve como objetivo avaliar o transporte do ingrediente ativo 2,4-D por infiltração e escoamento superficial induzidos pela simulação de chuvas sobre lisímetro gravimétrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Experimento em lisímetro

O lisímetro utilizado está localizado na cidade de Curitiba, no campus Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, no ponto de coordenadas 25°26'53" de latitude Sul e 49°13'52" de longitude Oeste (UTM 677.848 L 7.184.231 S). Foi construído em julho de 2009 e encontra-se instalado na altitude aproximada de 925 m em solo estruturado (não deformado), classificado como Latossolo Vermelho Amarelo, de textura argilosa a média.¹⁶ Segundo a classificação de Köppen, o clima é o Cfb, subtropical úmido, mesotérmico, com verões frescos, geadas frequentes no inverno, sem estação seca, com temperatura média do mês mais quente inferior a 22 °C e do mês mais frio inferior a 18 °C. A precipitação média no local é de 1.400 a 1.600 mm ano⁻¹.¹⁷

A composição granulométrica do solo do lisímetro foi determinada pelo método da pipeta,¹⁸ resultando em 38% para silte e 31% para argila, o que configura uma textura média ao longo do perfil. O teor de carbono orgânico, obtido pelo método de Walkley Black,^{19,20} foi de 1,15%. A capacidade de troca catiônica (CTC) de 23,27 cmol L^{-1} e o pH = 4,0 foram obtidos segundo metodologia da Embrapa.¹⁸

O lisímetro gravimétrico utilizado possui área de 1 m², paredes em acrílico com 10 mm de espessura, volume de solo indeformado de 1 m³. A superfície encontra-se na horizontal e possui delimitação

*e-mail: froehner@ufpr.br

nas laterais por uma pequena mureta, que impede o escoamento superficial do entorno para dentro do tanque e do tanque para fora. O fechamento lateral do tanque impede também ganhos ou perdas por escoamento subterrâneo horizontal.¹² Sobre o lisímetro foi instalado um simulador de chuva composto por reservatórios de água, gerador, bomba e dispersor com aspecto de chuveiro de movimento pendular.

Quando da execução do experimento, a superfície do lisímetro encontrava-se coberta por gramíneas com sistema radicular de pequena penetração, que cobrem grande parte do campus. Não havia registros de aplicações prévias de herbicidas na área. O solo superficial foi parcialmente revolvido durante as simulações, para representar o manejo do solo para cultivo.

Sobre a área superficial do lisímetro foi aplicado o herbicida DMA 806 BR®, fabricado pela Dow Agrosiences Industrial, adaptado à concentração de 4,03 g L⁻¹ (ou 200 L ha⁻¹). A aplicação do volume de 250 mL do herbicida foi cuidadosamente realizada no dia 08/07/10, em fim de tarde com solo úmido.

Na manhã seguinte, 15 h após a aplicação do herbicida, uma precipitação com intensidade de 45 mm h⁻¹ foi simulada por 90 min sobre a superfície do lisímetro, gerando vazões de infiltração que foram amostradas a cada 10 min. Foram coletadas 10 amostras com volume de 1 L cada, não havendo geração de escoamento superficial. Após 38 h da aplicação do herbicida à base de 2,4-D, uma nova precipitação com intensidade de 45 mm h⁻¹ foi simulada por 60 min sobre a superfície do lisímetro. O mesmo procedimento amostral foi repetido, obtendo-se 7 amostras de água de infiltração; novamente não houve geração de escoamento superficial. Na 3ª simulação, realizada 46 h após a aplicação do herbicida, o sistema de bombeamento da precipitação foi ajustado para gerar uma intensidade pluviométrica de 115 mm h⁻¹, durante 75 min. Essa mudança na configuração do experimento permitiu a obtenção de amostras tanto de infiltração como de escoamento superficial.

O tempo de enchimento das garrafas (com amostras) bem como o volume coletado (1 L por amostra) foram registrados visando aferir as vazões de escoamento superficial e de infiltração. As vazões foram calculadas pela razão entre o volume coletado e o tempo de enchimento de cada amostra. No período entre coletas, a água de infiltração e escoamento superficial era descartada.

Determinação quantitativa do 2,4-D

Seguiu-se o procedimento descrito na literatura para extração e quantificação do 2,4-D.²¹ Resumidamente, o procedimento de análise consistiu na filtração em papel filtro quantitativo, seguido de filtração em membrana de nitrato de celulose 0,45 µm. Em seguida, passou-se à extração do ingrediente ativo em colunas de extração em fase sólida do tipo SPE C18, da marca Agilent, sendo utilizado 1 L de amostra. O composto ativo adsorvido na coluna foi eluído com metanol (10 mL); o solvente foi evaporado até à secura e o resíduo foi redissolvido em acetonitrila.

Para a análise cromatográfica foi utilizada a técnica de cromatografia em fase líquida de alta eficiência, sendo empregado um equipamento da marca Shimadzu®, modelo Prominence LC20A, equipado com coluna C-18, 5 µm, de 25 cm, da marca Thermo Scientific®. O comprimento de onda de máxima absorção foi 230 nm, utilizando-se como solventes acetonitrila e água ultrapura acidificada com ácido fosfórico a pH 3,0, compondo uma fase móvel de 65 e 35%, respectivamente. A vazão de leitura empregada foi de 1,4 mL min⁻¹ e para as condições utilizadas o tempo de retenção foi de cerca de 3,0 min.

A curva analítica foi obtida através de soluções padrão com concentrações de 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹, gerando coeficiente de correlação $r = 0,9809$. Testes de recuperação foram conduzidos gerando rendimentos de extração entre 80 e 110%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aferição de vazões

O experimento realizado revelou, primeiramente, dificuldade em gerar escoamento superficial a partir de precipitações da ordem de 45 mm h⁻¹, mesmo com 90 min ininterruptos de precipitação. Somente na 3ª simulação, quando o equipamento permitiu simular uma chuva de 115 mm h⁻¹ durante 75 min, é que o escoamento superficial foi gerado. A configuração do lisímetro com coletores distintos para água de infiltração e de escoamento superficial permitiu aferir as vazões a partir do registro do volume e do tempo de coleta de algumas amostras (Figura 1).

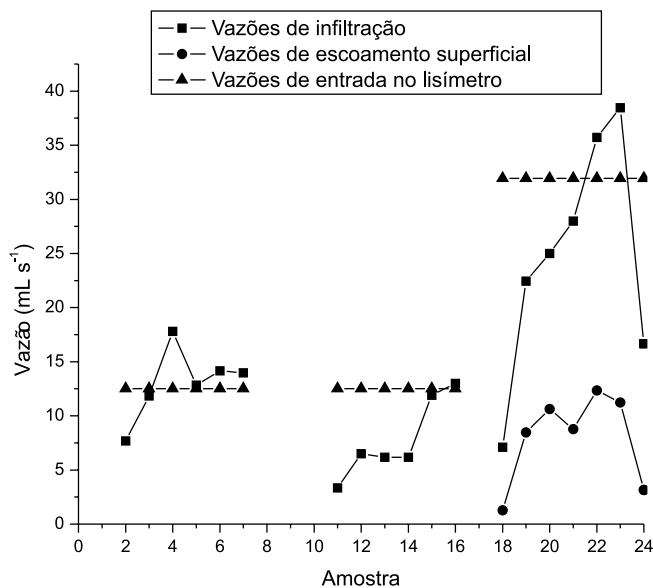


Figura 1. Vazões medidas durante as simulações: 1ª simulação – amostras 2 a 7; 2ª simulação – amostras 11 a 16; 3ª simulação – amostras 18 a 24

Na 3ª simulação, com uma precipitação de intensidade maior, foi possível ultrapassar a capacidade de infiltração do solo gerando escoamento superficial e podendo, assim, compará-lo às vazões de infiltração.

Considerando que o intervalo entre coletas de amostras foi de 10 min, pode-se considerar o eixo x como representante do tempo. Dessa forma pôde-se verificar comportamento crescente em termos de vazões até atingir um pico; a partir daí a curva apresenta comportamento decrescente. Isso pôde ser observado na 1ª e 3ª simulações, onde o número de amostras foi suficiente para registrar esse comportamento.

Outras constatações notórias foram a diminuição da magnitude dos picos da 1ª para a 2ª simulação, devido à condição de início do experimento em solo mais seco (1ª simulação) e continuidade em solo mais úmido (2ª simulação) e, a diferença entre as vazões de escoamento superficial e infiltração quando ambas foram geradas. Observou-se que a magnitude das vazões de escoamento superficial é bem menor que a de infiltração, e que, temporalmente, a infiltração precedeu o escoamento superficial em 54 min quando da realização da 3ª simulação de precipitação, conforme demonstra resumidamente a Tabela 1.

As informações da Tabela 1 evidenciam que o residual de água retido nos interstícios do solo aumentou o tempo para início da infiltração. Isto é evidente entre a 1ª e 2ª simulações, onde o intervalo de tempo entre elas não foi suficiente para secar o volume de solo contido no lisímetro; ou seja, com maior conteúdo inicial de água no solo, o tempo para coleta da 1ª amostra de infiltração após o início

Tabela 1. Medições do tempo para início da coleta de amostras de infiltração e de escoamento superficial

Simulação	Início da Simulação (início da chuva)	Tempo para a 1ª coleta de infiltração	Tempo para a 1ª coleta de escoamento superficial
1ª (08/07/10)	9:15 h	0:16 h	-
2ª (09/07/10)	8:29 h	0:29 h	-
3ª (09/07/10)	16:47 h	0:08 h	1:02 h

da simulação aumentou de 16 para 29 min, demonstrando que o solo mais úmido apresenta menor capacidade inicial de infiltração, devido à diminuição dos efeitos de capilaridade.²²

Com relação ao escoamento superficial, foi necessário 1 h e 2 min para se superar a capacidade de infiltração do solo o que, sob uma intensidade pluviométrica constante de 115 mm h⁻¹ sobre a área de 1 m² do lisímetro, correspondeu ao volume de 118,83 L de precipitação.

Concentrações de 2,4-D

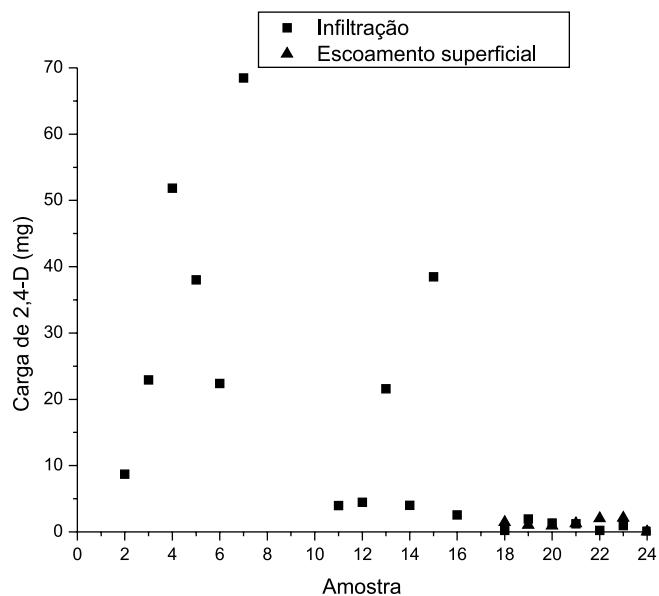
A variação das concentrações do herbicida 2,4-D durante a realização do experimento é apresentada na Tabela 2. De modo geral, pôde-se observar a dissipação (decaimento) do herbicida durante as três precipitações simuladas, com notório decréscimo das concentrações da 1ª para a 3ª simulação. Os valores medidos nas amostras apresentaram ordem de grandeza muito menor em relação à concentração inicial aplicada de 4,03 g L⁻¹ (concentração da calda).

Em termos das médias, para amostras obtidas de água infiltrada, os valores de concentração de 2,4-D encontrados foram de 3,34; 2,30 e 0,19 mg L⁻¹ para a 1ª, 2ª e 3ª simulações, respectivamente; ou seja, 0,082; 0,057 e 0,004%, respectivamente, em relação à concentração inicial aplicada. Para o conjunto de amostras de escoamento superficial, obtidas somente na 3ª simulação, a concentração média foi de 0,12 mg L⁻¹ – 0,003% em relação à concentração inicial.

Balanco de massa do 2,4-D

A Figura 2 mostra as cargas de 2,4-D medidas durante a realização do experimento, obtidas pelo produto entre a concentração na amostra, a vazão e o tempo de amostragem, sendo expressas em unidade de massa. Para a composição do balanço de massa (entradas x saídas) o

lisímetro foi considerado o volume de controle; a entrada foi a aplicação inicial e única de 2,4-D realizada no dia 08/07/10 e as saídas foram as cargas de infiltração e escoamento superficial decorrentes das precipitações simuladas. Através das cargas acumuladas de infiltração e escoamento superficial foi possível fechar o balanço de massa.²

**Figura 2.** Cargas de 2,4-D obtidas por infiltração e escoamento superficial durante a realização do experimento em lisímetro

É possível notar um comportamento oscilatório para as cargas transportadas por infiltração nas três simulações, com picos mais notórios na 1ª e 2ª simulações, onde as cargas máximas foram de 68,48 e 38,48 mg, respectivamente. A oscilação com menor magnitude também foi percebida no transporte por escoamento superficial, onde a carga máxima foi de 2,09 mg no intervalo de 10 min. A carga acumulada permite verificar o quanto foi transportado em relação à massa inicial de 1.007,5 mg do herbicida aplicado (Figura 3).

A Figura 3 mostra que ao final do experimento, 293,47 mg foram transportadas por infiltração e 8,77 mg foram transportadas por escoamento superficial. Em termos percentuais, 29,12 e 0,87% do total de 2,4-D aplicado foram dissipados para o ambiente por infiltração e escoamento superficial, respectivamente, totalizando 29,99%

Tabela 2. Concentrações de 2,4-D detectadas em amostras de infiltração e escoamento superficial

Tempo em relação ao início da simulação de chuvas (min)	Concentração de 2,4-D (mg L ⁻¹)*			
	1ª Simulação (infiltração)	2ª Simulação (infiltração)	3ª Simulação (infiltração)	3ª Simulação (escoamento superficial)
10	-	-	0,317 ± 0,003	-
20	0,015 ± 0,004	-	0,384 ± 0,004	-
30	1,886 ± 0,002	1,984 ± 0,003	0,209 ± 0,003	-
40	3,223 ± 0,002	1,152 ± 0,002	0,234 ± 0,005	-
50	4,855 ± 0,005	5,833 ± 0,004	0,032 ± 0,002	-
60	4,936 ± 0,002	1,087 ± 0,003	0,139 ± 0,003	0,342 ± 0,004
70	2,638 ± 0,004	5,392 ± 0,006	0,032 ± 0,002	0,076 ± 0,005
80	8,172 ± 0,002	0,326 ± 0,005	-	0,062 ± 0,005
90	2,641 ± 0,002	0,371 ± 0,005	-	0,074 ± 0,003
100	4,295 ± 0,003	-	-	0,095 ± 0,003
120	0,753 ± 0,002	-	-	0,091 ± 0,003

* médias das amostras em triplicata ± desvio padrão.

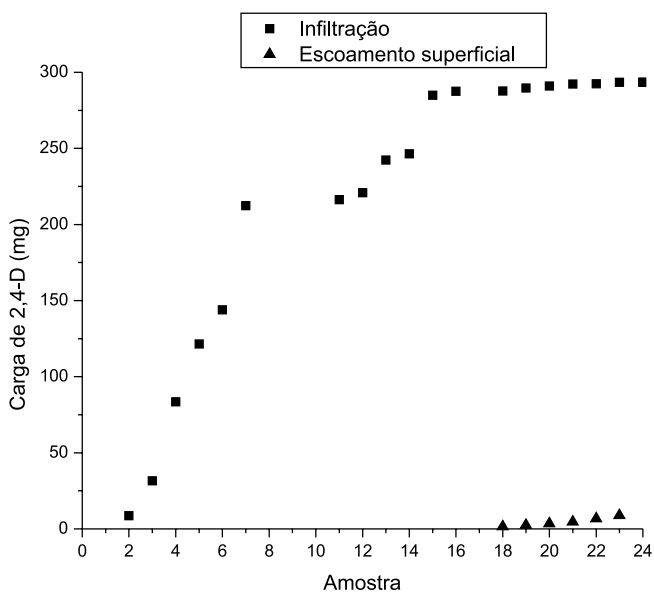


Figura 3. Cargas acumuladas de 2,4-D obtidas por infiltração e escoamento superficial durante a realização do experimento em lisímetro

transferidos para o ambiente. Conforme ilustra a Figura 4, 70% da massa do pesticida não foram encontradas nos processos de infiltração e escoamento superficial. Especula-se que esse percentual majoritário pode ter participado de processos de transformação ou retenção.^{7,23}

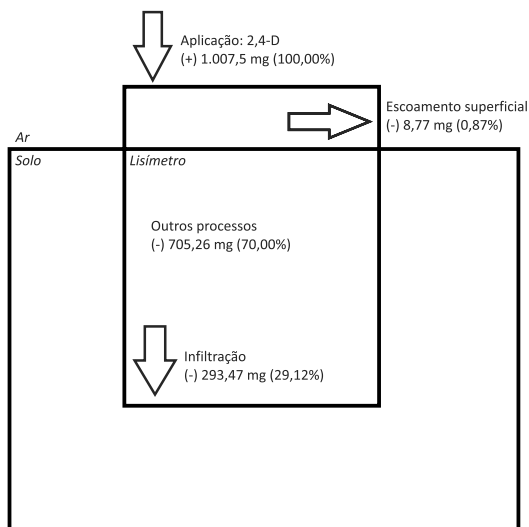


Figura 4. Balanço de massa para o 2,4-D no experimento em lisímetro

A hipótese de transformação biótica (biodegradação) deve ser considerada mesmo frente ao curto intervalo de tempo analisado por este experimento. A biodegradação do 2,4-D é considerada rápida e metade da dose aplicada pode ser degradada por microrganismos em até 10 dias.²⁴ A retenção na fração orgânica do solo também deve ser considerada, mesmo frente aos baixos valores de constante de adsorção à matéria orgânica que o 2,4-D apresenta.^{7,8,25,26} Sabe-se que esse herbicida adsorve preferencialmente na fração orgânica do solo e que a adsorção, ainda que baixa se comparada a outros pesticidas, é maior em solos com maior teor de carbono orgânico e menor pH.^{7,25} A literatura cita como fraca a adsorção do 2,4-D na fase mineral do solo, especialmente nas argilas.⁷ Isso ocorre porque as cargas negativas dos colóides do solo repelem as moléculas do herbicida, também negativas quando este se encontra em solução aquosa.²⁷

Analisando somente o transporte por infiltração, pôde-se notar que 21,07% da massa do 2,4-D já foi transportado logo na 1ª precipitação, 7,45% foi transportado na 2ª e apenas 0,60% na última chuva simulada. Isso sugere ação do transporte preferencial e o forte efeito dissipador de chuvas que ocorrem logo após a aplicação do 2,4-D.

Num experimento semelhante, utilizando glifosato,² resultados da mesma ordem de grandeza foram encontrados após a simulação de três chuvas. Em relação às cargas totais, o transporte por infiltração e escoamento superficial obtido para o 2,4-D foi de 29,12 e 0,87%, respectivamente, enquanto que o experimento com glifosato encontrou 15,4 e 1,7% para infiltração e escoamento superficial, respectivamente.² Destaca-se que os experimentos apesar de apresentarem metodologias experimentais semelhantes e resultados de mesma ordem de grandeza, não são perfeitamente comparáveis, pois foram conduzidos em tipos de solo diferentes, com ingredientes ativos diferentes e metodologias analíticas também diferentes.

Em experimento com chuvas reais (não simuladas) sobre lisímetros, foram encontradas perdas máximas por lixiviação de 6% para o inseticida Carbofuran, valor bem menor que o encontrado com chuvas simuladas.¹⁵ Contudo, chuvas de variadas intensidades após a aplicação de agrotóxicos podem ocorrer e tais ocorrências implicam em riscos ao ambiente, além de prejuízos financeiros ao produtor rural.

A extrapolação dos resultados obtidos em lisímetros para áreas de bacias hidrográficas certamente forneceria estimativas superestimadas para o transporte dos ingredientes ativos estudados. A literatura apresenta estimativas de perdas por escoamento superficial em áreas agrícolas com valores na ordem de 0,001 a 1,0% do total aplicado, além de perdas por infiltração da ordem de 5%.²⁸

Em relação aos experimentos com agrotóxicos em lisímetros, cabe ainda destacar que embora as perdas em relação à carga aplicada tenham sido maiores no transporte por infiltração, o experimento realizado com glifosato,² ao gerar três eventos de escoamento superficial e três de infiltração, mostrou que as concentrações maiores foram encontradas no transporte por escoamento superficial. Resultado semelhante foi obtido em pesquisa na Bacia do Rio Itajaí, revelando o importante papel atenuador do solo ao realizar uma filtragem para a manutenção da qualidade das águas subterrâneas.⁹

Outro fator relevante é a contribuição da vazão no arraste das moléculas dos herbicidas. Como as cargas foram calculadas pelo produto entre concentração, vazão e tempo de amostragem, é de se esperar que as vazões contribuam significativamente na quantidade de massa transportada. Isso ocorreu no experimento com o 2,4-D, ou seja, cargas maiores foram transportadas para águas subterrâneas porque as vazões de infiltração foram maiores que as de escoamento superficial.

CONCLUSÕES

A simulação de três chuvas sobre lisímetro gravimétrico após a aplicação de herbicida à base de 2,4-D permitiu a dissipação para o ambiente de 29,99% da massa inicial aplicada. Por meio das cargas transportadas, mostrou-se que, sob a ação do transporte preferencial, grande parte da massa do 2,4-D foi dissipada já na 1ª chuva simulada.

Do total de massa aplicada, 29,12% foram dissipados por infiltração e 0,87% por escoamento superficial. Um percentual majoritário da massa do herbicida pode ter participado de processos de retenção ou transformação, tendo o solo como reservatório final. As hipóteses de transformação biótica (biodegradação) e de retenção na fração orgânica do solo devem ser consideradas, mesmo frente ao curto intervalo de tempo analisado neste experimento e aos baixos valores de constante de adsorção pela matéria orgânica que o 2,4-D apresenta se comparado a outros pesticidas.

Mostrou-se que, nas condições do experimento realizado, o

transporte preferencial gerado por precipitações agiu no carregamento do herbicida 2,4-D, tanto por infiltração como por escoamento superficial.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. A. Pinheiro e ao colega V. Kaufmann pela parceria na realização do experimento em lisímetro. Ao Prof. C. Fernandes pela ajuda na discussão dos resultados.

REFERÊNCIAS

1. www.andef.com.br/home, acessada em Janeiro 2012.
2. Queiroz, G. M. P.; Silva, M. R.; Bianco, R. J. F.; Pinheiro, A.; Kaufmann, V.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 190.
3. http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf, acessada em Janeiro 2012.
4. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDAS/dh_058c/0901b8038058c62a.pdf?filepath=br/pdfs/noreg/013-05107.pdf&fromPage=GetDoc, acessada em Janeiro 2012.
5. <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/bdea3b804745780e857bd53fbc4c6735/D27++24-D.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>, acessada em Janeiro 2012.
6. Kamrin, M. A.; *Pesticide profiles – toxicity, environmental impact and fate*, CRC Press LLC: Michigan, 1997.
7. Vieira, E. M.; Prado, A. G. S.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 305.
8. Pinheiro, A.; Moraes, J. C. S.; Silva, M. R.; *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2011**, *15*, 533.
9. Pinheiro, A.; Silva M.; Kraisch, R.; *Revista de Gestão de Água da América Latina* **2010**, *7*, 17.
10. Tomlin, C.; *The Pesticide Manual: Incorporating the Agrochemicals Handbook*, 10th ed., British Crop Protection Council: Surrey, 1994.
11. Garcia, C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005.
12. <http://www.lysimeter.at>, acessada em Julho 2011.
13. Matallo, M. B.; Luchini, L. C.; Gomes, M. A. F.; Spadotto, C. A.; Cerdeira, A. L.; Marin, G. C.; *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **2003**, *13*, 83.
14. Castro, N. R. A.; Rigitano, R. L. O.; Lima, J. M.; Guerreiro, M. C.; *Cienc. Agrotecnol.* **2008**, *32*, 1818.
15. Martins, E. L.; Weber, O. L. S.; Dores, E. G. C.; Spadotto, C. A.; Barbosa, I. A.; *XLVI Congresso Brasileiro de Química*, Salvador, Brasil, 2006.
16. <http://mapas.ibge.gov.br/solos/viewer.htm>, acessada em Abril 2011.
17. <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=595>, acessada em Maio 2012.
18. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de Métodos de Análise de Solo*, 2^a ed., CNPS: Rio de Janeiro, 1997.
19. Nelson, D. W.; Sommers, L. E. Em *Methods of Soil Analysis – Chemical and Microbiological Properties*; Page, A. L.; Miller, R. H.; Keeney, D. R., eds.; Soil Science Society of America: Madison, 1982, chap. 29.
20. Segnini, A.; Santos, L. M.; Silva, W. T. L.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 94.
21. Amarante Jr, O. P.; Brito, N. M.; Santos, T. C. R.; Nunes, G. S.; Ribeiro, M. L.; *Talanta* **2003**, *60*, 115.
22. Spohr, R. B.; Carlesso, R.; Gallárreta, C. G.; Préchac, F. G.; Petillo, M. G.; *Cienc. Rural* **2009**, *39*, 74.
23. Prata, F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
24. Boivin, A.; Amellal, S.; Schiavon M.; Genuchten, M. T.; *Environ. Pollut.* **2005**, *138*, 92.
25. Ismail, B. S.; Sameni, M.; Halimah, M.; *Asian J. Agric. Res.* **2009**, *3*, 67.
26. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/2-4-d-2-4-dichlorophenoxyacetic-acid.cfm>, acessada em Junho 2011.
27. Grover, R.; Smith, A. E.; *Can. J. Soil Sci.* **1974**, *54*, 179.
28. http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_58.pdf, acessada em Janeiro 2012.