

Universidade Estadual do Norte do Paraná

Repositório Institucional UENP

<https://repositorio.uenp.edu.br>

Programa de Pós-Graduação em Agronomia

Dissertações

2016-09-27

Volatilidade de herbicidas em duas condições ambientais controladas

Pires, José Luis Mailkut

Universidade Estadual do Norte do Paraná

PIRES, José Luis Mailkut. Volatilidade de herbicidas em duas condições ambientais controladas. Orientador: Rone Batista de Oliveira. 2016. 33 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Campus Luiz Meneghel, Universidade Estadual do Norte do Paraná, Bandeirantes, 2016.

<https://repositorio.uenp.edu.br/handle/123456789/471>

Baixado de Repositório Institucional UENP



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE DO PARANÁ
CAMPUS LUIZ MENEGHEL
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

JOSÉ LUIS MAILKUT PIRES

VOLATILIDADE DE HERBICIDAS EM DUAS CONDIÇÕES
AMBIENTAIS CONTROLADAS

BANDEIRANTES, PR - BRASIL

2016

JOSÉ LUIS MAILKUT PIRES

**VOLATILIDADE DE HERBICIDAS EM DUAS CONDIÇÕES
AMBIENTAIS CONTROLADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia para obtenção do título de Mestre da Universidade Estadual do Norte do Paraná, *Campus* Luiz Meneghel.

Orientador: Prof. Dr. Rone Batista de Oliveira

BANDEIRANTES, PR - BRASIL

2016

Catálogo na publicação elaborada pela Biblioteca Central do Campus Luiz Meneghel da Universidade Estadual do Norte do Paraná.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Pires, José Luis Maikut.

Volatilidade de herbicidas em duas condições ambientais controladas / José Luis Maikut Pires - Bandeirantes, 2016.

33 f.

Orientador: Rone Batista de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Norte do Paraná, 2016.

Inclui bibliografia.

1. ABNT - Tese. 2. Métodos experimentais - Tese. 3. Tecnologia de aplicação - Tese. 4. Umidade relativa do ar - Tese. I. Oliveira, Rone Batista de. II. Universidade Estadual do Norte do Paraná. III. Título.

JOSÉ LUIS MAILKUT PIRES

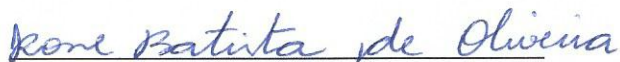
**VOLATILIDADE DE HERBICIDAS EM DUAS CONDIÇÕES
AMBIENTAIS CONTROLADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia para obtenção do título de Mestre da Universidade Estadual do Norte do Paraná, *Campus Luiz Meneghel*.

Aprovado em: 27/09/2016

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Rone Batista de Oliveira	UENP
Prof. Dr. Luis Guilherme Sachs	UENP
Prof. Dr. Otávio Jorge Grigoli Abi-Saab	UEL
Prof. Dr. Marco Antonio Gandolfo	UENP
Prof. Dr. Ulisses Rocha Antuniassi	UNESP


Prof. Dr. Rone Batista de Oliveira
Orientador
Universidade Estadual Norte do Paraná,
Campus Luiz Meneghel

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelos ensinamentos e pela coragem de sempre seguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rone Batista de Oliveira, pela oportunidade, orientação, colaboração, ensinamentos e pela amizade.

Ao professor Dr. Luis Guilherme Sachs pela amizade, pelos bons momentos compartilhados, pela disponibilidade de cooperação no trabalho e pelos conhecimentos transmitidos.

À Universidade Estadual do Norte do Paraná, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Sanidade Vegetal, pela oportunidade.

À minha esposa Jecimére Ferreira Maikut Pires, pela paciência nos momentos difíceis e por acreditar que somos capazes de conquistar tudo aquilo que nos propomos.

À toda minha família, por estarem sempre do meu lado, me apoiando e me incentivando em meus estudos.

À todos que direta ou indiretamente me auxiliaram nesse trabalho.

“A persistência é o caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

PIRES, José Luis Maillut. **Volatilidade de herbicidas em duas condições ambientais controladas** 2016. 33 f. Dissertação de Mestrado em Agronomia - Universidade Estadual do Norte do Paraná, *Campus Luiz Meneghel*, Bandeirantes, PR, 2016.

RESUMO

O processo de volatilidade pode reduzir a eficiência de controle de plantas daninhas por herbicidas, e causar contaminação ambiental e fito intoxicação de culturas sensíveis, sendo que as condições ambientais no momento das aplicações podem influenciar neste processo. O objetivo desta pesquisa foi avaliar o efeito de duas condições controladas de umidade relativa do ar na volatilidade de herbicidas. O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, com cinco repetições. Foi avaliada a volatilidade dos herbicidas 2,4-D, Trifluralina, Haloxifop-P metil ester, Glyphosate e Clomazona em sete tempos (1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h e 7h após a deposição), em duas condições de umidade relativa do ar 47 e 70% ($\pm 2\%$) e temperatura 25 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A volatilidade foi determinada conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas-ABNT (NBR 13238:2014) e expressa em percentual de material volatilizado. Os resultados indicaram que a volatilidade aumenta ao longo do tempo e se estabilizou para todos os herbicidas após três horas da deposição. Na metodologia de determinação da volatilidade de herbicidas será necessário a indicação da umidade relativa do ar, pois com a elevação de 47% para 70% houve redução da volatilidade da Trifluralina. A volatilidade foi decrescente para os herbicidas Haloxifop > Glyphosate > 2,4-D > Trifluralina = Clomazona.

Palavras-chave: ABNT, Métodos experimentais, Tecnologia de aplicação, Umidade relativa do ar.

PIRES, José Luis Mailkut. **Herbicide volatility in two controlled environmental conditions**. 2016. 33 f. (Dissertation) Master's degree in Agronomy - Universidade Estadual do Norte do Paraná, *Campus* Luiz Meneghel, Bandeirantes, PR, 2016.

ABSTRACT

The volatility process can reduce weed control efficiency by herbicides and cause environmental contamination, as well, phytotoxication on sensitive crops, once environmental conditions at the moment of application can influence this process. The aim of this study was to evaluate the effect of two controlled conditions of relative humidity in the volatility of herbicides. The experiment was conducted in a completely randomized design with five repetitions. The volatility of the herbicides 2,4-D, Trifluralin, Haloxyfop-P methyl ester, Glyphosate and Clomazone was evaluated in seven moments (1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h and 7h after deposition), in two relative humidity conditions of the air 47 and 70% ($\pm 2\%$) and temperature 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Volatility was determined according to Brazilian Association of Technical Standards-ABNT (NBR 13238:2014) and expressed as a percentage of volatilized material. Results indicated that volatility increases over the time and it was stabilized for all the herbicides after three hours of deposition. The indication of the relative air humidity will be necessary to the methodology of volatility determination of the herbicides, once with the rise of 47% to 70% there was a reduction at volatility of trifluralin. Volatility was decreasing for the herbicides Haloxyfop > Glyphosate > 2,4-D > Trifluralin = Clomazone.

Keywords: ABNT, Experimental methods, Spray technology, Relative humidity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Conjunto de equipamentos montados para realização de ensaio de volatilidade de produtos químicos.	18
Figura 3.2 Câmara climática com controle de temperatura e umidade relativa do ar em pesquisa de volatilidade de herbicidas.....	19
Figura 4.1 Volatilidade de herbicidas em função do tempo e da umidade relativa do ar (47 e 70%) na temperatura constante de 25°C.....	21
Figura 4.2 Percentual de substâncias voláteis e não voláteis dos herbicidas.....	23
Figura 4.1 Pressão de vapor do ingrediente ativo (fabricantes) e volatilidade dos herbicidas em função da umidade relativa do ar (47 e 70%) na temperatura constante de 25°C.....	24

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO DE LITERATURA	10
2.1 Aplicação de agrotóxicos.....	10
2.2 Volatilidade de agrotóxicos	11
2.3 Fatores que interferem na volatilidade.....	13
2.3.1 Propriedades dos agrotóxicos.....	13
2.3.2 Condições ambientais	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5 CONCLUSÃO.....	25
REFERÊNCIAS	26

1. INTRODUÇÃO

O uso inadequado de agrotóxicos pode ocasionar perdas indesejadas que podem promover a contaminação de alimentos, do ar, recursos hídricos e efeitos negativos à saúde e segurança do ser humano, animais e outros (Ozkan, 2000; Xu et al., 2010), além de maior desperdício de produtos e potencial de danos à culturas adjacentes sensíveis. Neste aspecto, a volatilização representa um processo importante no deslocamento de agrotóxicos para o ambiente (Schreiber et al., 2015).

A volatilidade ocorre quando o herbicida é depositado na área desejada mas evapora para atmosfera em forma gasosa, movendo-se para fora do local alvo da aplicação (Mueller, 2015) e pode ser influenciada diretamente pelas condições ambientais, como a temperatura, vento e umidade relativa do ar (Schreiber, 2012) e pelas propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos (Jury et al., 1984; Yaron, 1989).

A exposição de plantas sensíveis à herbicidas pode causar alterações morfológicas, redução do crescimento, afetando tanto o desenvolvimento vegetativo quanto reprodutivo (Auch et al., 1978). Estas anomalias podem diminuir a produtividade, restringindo o rendimento de componentes produtivos (Kelley et al., 2005).

O uso de bioindicadores é uma das técnicas utilizadas para relatar um possível problema de contaminação dos ecossistemas por volatilidade, principalmente devido ao baixo custo e facilidade para executar as pesquisas (Nunes et al., 2009). Técnicas laboratoriais também podem auxiliar no entendimento do risco potencial de perdas por volatilidade, além de permitir melhor comparações devido o controle das condições de ensaios e redução do efeito do grande número de variáveis envolvidas em estudos de campo, que podem tornar difícil a interpretação dos resultados.

A Associação Brasileira de Normas técnicas - ABNT (NBR 13238:2014), prescreve um procedimento para determinação da volatilidade de agrotóxicos em temperatura constante de 25°C, porém não faz nenhuma referência ou orientação sobre as condições necessárias de umidade relativa do ar. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o efeito de duas condições controladas de umidade relativa do ar na volatilidade de herbicidas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Os agrotóxicos são usados na agricultura com a finalidade de reduzir a incidência de agentes de danos em culturas agrícolas a níveis economicamente aceitáveis, de modo que pragas, doenças e plantas daninhas não causem prejuízos significativos à qualidade nem à produtividade das culturas (Chaim et al., 1999). Embora existam diversas técnicas de controle disponíveis no mercado, como por exemplo, o advento das culturas transgênicas, resistentes à pragas, o controle químico ainda é o principal método usado para manter os agentes de danos às culturas à níveis economicamente aceitáveis (De Amarante Junior et al., 2002). Estimativas afirmam que sem o uso de agrotóxicos a produção mundial de alimentos seria reduzida em 40% a 45% e o custo da alimentação seria elevado em 50% a 75% (Carvalho, 2005; Costa, 2009). No entanto, quando utilizados inadequadamente, os agrotóxicos podem causar danos ambientais, à saúde humana e animal (Xu et al., 2010). Portanto, é imprescindível o uso de técnicas que aumentem a eficiência em seu uso.

2.1 Aplicação de Agrotóxicos

Existem vários métodos para aplicação de agrotóxicos, que podem ser agrupados em aplicações por via sólida, líquida e gasosa sendo a mais utilizada a via líquida, que pode ser feita na forma de gotas (pulverização), na forma de filete líquido (rega ou injeção) ou então na forma de gotas com tamanho bastante reduzido (nebulização) (Ramos et al., 2008).

Após a aplicação do agrotóxico, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino de agrotóxicos no ambiente pode ser controlado por processos de retenção (sorção, absorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte (deriva, volatilidade, lixiviação e carreamento superficial), e por interações desses processos (Spadotto et al., 2004). Parte do produto aplicado pode não atingir o alvo desejado representando uma forma de perda, a deriva, que pode causar redução na eficiência do tratamento fitossanitário e contaminação ambiental (Souza et al., 2011). O desvio das partículas de pulverização durante o trajeto até atingir o alvo ou a perda após o

contato com o alvo pode estar relacionado à velocidade do vento, tamanho de gotas, temperatura e umidade relativa do ar (Silva, 1999).

As perdas por deriva além de prejuízos, devido ao desperdício de produto que não atinge o alvo e danos a culturas adjacentes sensíveis, podem causar contaminação de alimentos, do ar, recursos hídricos e efeitos prejudiciais à saúde e segurança do ser humano, rebanhos bovinos e outras criações (Ozkan, 2000).

O agrotóxico pode ser transportado para fora da área alvo na forma de gotas ou vapor e as perdas por vapor podem ocorrer durante a trajetória das gotas da ponta de pulverização ao alvo ou mesmo após sua deposição no alvo, sendo essas perdas dependentes da pressão de vapor e das características físicas e químicas do agrotóxico (Miller, 2004). A deriva por volatilidade representa uma importante fonte de perda de agrotóxicos para o ambiente (Taylor et al., 1990).

2.2 Volatilidade de agrotóxicos

A volatilidade consiste na mudança de estado físico, de líquido ou sólido para vapor, de moléculas químicas presentes no solo ou da superfície das plantas para a atmosfera (Bedos et al., 2002). A volatilidade de agrotóxicos depositados em plantas, no solo ou na água pode ser transportado para atmosfera e se depositar em alvos bem distantes do local de aplicação. (Van Jaarsveld et al., 1999). O que pode afetar a eficiência do tratamento fitossanitário e contaminar o meio ambiente. Por isso, é extremamente importante compreender os fatores que afetam a volatilidade dos agrotóxicos a fim de minimizar prejuízos aos agricultores e ao meio ambiente.

A dispersão de resíduos na atmosfera envolve dois processos distintos, a evaporação e/ou sublimação das moléculas químicas no ar dos resíduos presentes no solo e na superfície das plantas e o segundo é a dispersão do vapor sobrejacente presente na atmosfera por difusão e turbulência, sendo que os dois processos são distintos e também controlados por diferentes fatores químicos e ambientais (Taylor et al., 1990). O risco ambiental da emissão desses compostos é função de suas propriedades físicas e químicas, das características de cada meio e das condições climáticas (Watanabe et al., 2006).

O transporte e deposição da aplicação de agrotóxicos podem ser limitados a curtas distâncias ou podem estender-se por deriva eólica de partículas

adsorvidas ao solo e também pela volatilidade destas da superfície do solo e das plantas para a atmosfera, podendo ser transportados e redepositadas em regiões não alvo, tais como lagos e rios (McConnell et al., 1998; Alegria et al., 1999), onde podem criar condições tóxicas para as espécies de plantas sensíveis ou animais (Sparling et al., 2001; Jin-Clark et al., 2002).

Durante a década de 1970, uma série de estudos inovadores revelaram que a volatilidade era uma rota importante para dissipação de inseticidas clorados, como Dieldrin, Heptachloro, Lindane e Chlordane (Caro et al., 1971; Spencer et al., 1980). Foram observadas perdas acumuladas de volatilidade para compostos altamente voláteis, tais como Trifluralina e Lindane, que se aproximaram a 90% no prazo de uma semana após a aplicação (Taylor et al., 1990). Já experimentos de campo demonstraram que agrotóxicos aplicados à superfície do solo em pousio resultaram em volatilidade inicial proporcional à pressão de vapor do químico puro (Glotfelty et al., 1984). Para o herbicida Atrazina foi relatada volatilidade de apenas 2% do aplicado após um período de mais de três semanas (Taylor et al., 1990). Em outro estudo, com Atrazina e Metolachlor perdas em solo descoberto foram de 3,6 e 6,5%, respectivamente, após 21 dias (Rice et al., 2002).

A perda de agrotóxicos por volatilidade é um dos principais processos de dispersão de alguns compostos, podendo chegar a 90% da quantidade aplicada (Bedos et al., 2002). Os principais parâmetros que interferem na volatilidade de agrotóxicos são as condições ambientais e as propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos (Jury et al., 1984; Yaron, 1989).

A volatilização de herbicidas pode fazer com que essas substâncias atinjam plantas sensíveis, podendo causar alterações morfológicas, redução do crescimento, afetando tanto o desenvolvimento vegetativo quanto reprodutivo (Auch et al., 1978). Estas anomalias podem diminuir a produtividade, restringindo o rendimento de componentes produtivos (Kelley et al., 2005).

2.3 Fatores que interferem na volatilidade

2.3.1 Propriedades dos agrotóxicos

A pressão de vapor de um agrotóxico expressa a facilidade com que as moléculas volatilizam em função da temperatura, sendo utilizada para a determinação da volatilidade potencial do composto (Barbera, 1976), pois há uma correlação entre a taxa de volatilidade na superfície aplicada e a pressão de vapor do produto. (Farmer et al., 1972; Glotfelty et al., 1984). Agrotóxicos com alta pressão de vapor são mais voláteis, e pode mover-se fora do local pulverizado e causar danos às plantas suscetíveis (Fishel, 2014).

De forma geral, agrotóxicos com valores de pressão de vapor maior que 1,33 Pa são classificados como muito voláteis a temperatura ambiente; entre 0,013 e 0,13 Pa medianamente voláteis; entre $1,33 \cdot 10^{-5}$ e $1,33 \cdot 10^{-3}$, pouco voláteis e menores que $1,33 \cdot 10^{-6}$ não voláteis (Silva et al., 2004). Os herbicidas do grupo dos Thiocarbamatos (clomazone, trifluralin) e Ésteres de cadeia curta como dos Ácidos fenóis (2,4-D éster) são exemplos de moléculas que possuem alta pressão de vapor e conseqüentemente, alto potencial de volatilidade (Zimdahl, 1999). A volatilidade em condições de campo para produtos fitossanitários com pressões de vapor entre $5 \cdot 10^{-3}$ Pa e $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, pode representar até 22,6% do total dos processos de perdas para o meio ambiente (Ferrari et al., 2003).

No entanto, a pressão de vapor quando analisada de forma isolada nem sempre representa o potencial de volatilidade, pois a pressão de vapor de uma molécula pode variar com mudanças na conformação da molécula (isomeria) e/ou com a introdução de grupos funcionais, modificando assim o comportamento desta no ambiente, como exemplos temos a diferença entre os isômeros o,p'-DDT e p,p'-DDT, com pressões de vapor de $7,33 \cdot 10^{-4}$ e $9,73 \cdot 10^{-5}$ Pa a 30°C, respectivamente. A Atrazine possui pressão de vapor de $3,86 \cdot 10^{-5}$ Pa a 30°C, porém quando o grupo etano é substituído por um grupo isopropil (Propazine), a pressão de vapor diminui para $3,8 \cdot 10^{-6}$ Pa a 30°C diminuindo assim seu potencial de volatilidade (Guenzi et al., 1974).

O coeficiente de partição (constante da Lei de Henry - KH) indica o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução, levando em conta a massa molecular, a solubilidade e a pressão de vapor. Quando um produto químico tem alta solubilidade em água comparado à sua pressão de vapor, o composto se

dissolverá principalmente em água. Quando a pressão de vapor é relativamente alta com relação a sua solubilidade em água, a constante da Lei de Henry também é alta e o químico terá tendência de se encontrar na fase vapor, ou seja, preferencialmente no ar (Pessoa, 2004).

A constante da Lei de Henry (K_H) é a relação da pressão parcial do soluto no ar em equilíbrio com a concentração na água – expressa em $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$ ou em $\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$, e descreve a partição do agrotóxico entre o ar e a água que é essencialmente um balanço das solubilidades do agrotóxico entre o ar e a água (Suntio et al., 1988; Shiu et al., 1990). A constante da lei de Henry vai definir a tendência de um agrotóxico em volatilizar da solução para o ar, pois quanto mais alto o valor para esta constante maior a volatilidade. A molécula apresenta baixa volatilidade se K_H menor que $10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{mol}^{-1}$; volatilidade média entre 10^{-7} e 10^{-5} ; entre 10^{-5} e 10^{-3} , volatilidade é moderada, e acima de 10^{-3} , volatilidade é alta (Lyman et al., 1982).

Em alguns compostos orgânicos hidrofóbicos, o K_H pode ser alterado pela concentração de carbono orgânico dissolvido em águas (David et al., 2000). A taxa de volatilidade varia de acordo com a temperatura, testes com três bifenóis clorados e seis hidrocarbonetos demonstram que com a elevação de 10°C na temperatura dobra o K_H das substâncias (Hulscher et al., 1992).

Além disso, a solubilidade do agrotóxico também interfere em sua volatilidade. Quanto menos solúvel a molécula de agrotóxico é em água (apolar), mais exposta estará, tanto na superfície da água como na do solo. Para agrotóxicos apolares, só haverá redução na taxa de volatilidade se os índices de matéria orgânica do solo forem bastante altos. No caso de agrotóxicos polares, a volatilidade é menor, pela maior solubilidade em água. Herbicidas com alta pressão de vapor, mas com alta solubilidade em água, apresentam menores perdas por volatilidade quando comparados aos de alta pressão de vapor, mas de baixa solubilidade (Zimdahl, 1999).

Além disso a formulação do agrotóxico também interfere na volatilidade. Ao avaliar a volatilidade de diferentes formulações do herbicida clomazone utilizando espécies bioindicadoras em caixas de vidro hermeticamente fechadas, foi observado que, entre as formulações, o Gamit 360 CS (concentrado emulsionável) causou menor fitotoxicidade às espécies bioindicadoras, em comparação com as formulações de Gamit 500 EC (emulsionado concentrado) e Gamit Star (Schreiber et al., 2015).

2.3.2 Condições ambientais

A volatilidade dos agrotóxicos pode ser influenciada diretamente pelas condições ambientais, na superfície das plantas ou do solo, ocorrendo mudança no comportamento das moléculas, principalmente por fatores como a temperatura, vento e umidade relativa do ar (Schreiber, 2012). Condições climáticas e microclimáticas não ideais, no momento da aplicação, pode causar perdas de 80 a 90% do agrotóxico por volatilidade, em poucos dias após a aplicação (Spadotto et al., 2010).

A temperatura do ar pode influenciar diretamente na partição das moléculas para a fase vapor e atmosfera, dessa maneira, a volatilidade pode ser influenciada tanto pela temperatura do ar quanto do solo, pois altera a pressão de vapor dos agrotóxicos (Cousins et al., 1999). Maiores perdas por volatilidade de uma molécula podem ser observadas em um clima tropical comparado com o temperado (Lavorenti, 1996).

A temperatura atua sobre a volatilidade através do seu efeito sobre a circulação dos produtos químicos para a superfície do solo por difusão, fluxo de massa na água evaporando, ou por seu efeito sobre o conteúdo de água no solo e também alterando o equilíbrio de sorção e dessorção. Na maioria dos casos, ocorrendo o aumento da temperatura, irá aumentar também a taxa de volatilidade, e em temperaturas baixas pode ocorrer a mudança da fase vapor para a partícula, ou seja, podem ficar retidas no solo as moléculas orgânicas (Cousins et al., 1999).

No entanto, em alguns casos, a volatilidade pode ser inversamente proporcional à temperatura ambiente. A volatilidade de 2,4-D em aplicações realizadas pela manhã é cerca de 10 a 30% maior do que aplicação realizada no final da tarde. Sendo possível observar que as mudanças no horário de aplicação dos agrotóxicos podem ser aconselháveis, visto que podem minimizar as perdas do produto (Costa, 2015).

A umidade relativa do ar também interfere no processo de volatilidade. A baixa umidade relativa do ar aumenta a perda de água no solo, afetando os produtos químicos que são transportados para a superfície do solo antes da evaporação da água (Schreiber, 2012). Condições ambientais como temperaturas elevadas, céu ensolarado, baixa umidade do ar e presença de ventos, pode aumentar a taxa de volatilidade de um produto, em comparação a condições de baixas temperaturas, céu encoberto, ausência de ventos e umidade elevadas.

A volatilidade do herbicida Terbutryn em dois tipos de solos (arenoso e argiloso), em duas temperaturas (25 e 15 °C), em câmara de volatilidade durante 50 dias, foi de 6% no solo arenoso e de 3% no solo argiloso a 25°C, sendo que a volatilidade reduziu em 1% em ambos os solos com a redução da temperatura para 15°C (Alvarez-Benedi et al., 1999).

A volatilidade dos agrotóxicos é mais rápida em condições de solo úmido do que seco. Avaliações de produtos químicos sobre diferentes condições de umidade demonstraram que a volatilidade no solo úmido em relação ao solo seco aumenta devido ao aumento da pressão de vapor proporcionada pelo deslocamento do agrotóxico da superfície do solo pela água (Spencer et al., 1973). Quando a superfície do solo está saturada com uma camada molecular de água, a densidade de vapor de um composto, fracamente polar, no conteúdo de ar do solo aumenta consideravelmente, adicionalmente o conteúdo de água influencia na tendência de um composto em deixar seu sítio de sorção (Cousins et al., 1999).

Em experimento realizado em câmara de volatilidade, Cherif e Wortham (1997) descobriram que após 26 dias, 11% do Lindane inicialmente adsorvido, havia volatilizado de um solo úmido quando comparado a 0,8% em solo seco. O aumento da volatilidade com o aumento da umidade do solo pode ser uma consequência da diminuição no número de sítios de sorção disponíveis na matriz do solo ou devido ao fato de que esses sítios não estavam acessíveis, pois a presença de uma película de água para moléculas de agrotóxicos que tem baixa solubilidade em água dificulta a sorção (Bedos et al., 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa consistiu na determinação da volatilidade de herbicidas, utilizando a normativa da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 13238:2014) em duas condições de umidade relativa do ar e temperatura constante de 25° C. O ensaio foi realizado no Núcleo de Investigação em Tecnologia de Aplicação de Agroquímicos e Máquinas Agrícolas (NITEC), da Universidade Estadual do Norte do Paraná (UENP), *Campus* Luiz Meneghel, em Bandeirantes, PR.

O delineamento foi inteiramente casualizado, com cinco repetições. As condições do ambiente foram de umidade relativa do ar de 47% e 70% e temperatura constante de 25°C. Os herbicidas utilizados foram: 2,4-D (2,4-D Nortox[®] e DMA 806BR[®]), Trifluralina (Premerlin 600 EC[®]), Haloxyfop-R metil ester (Verdict R[®]), Glyphosate (Roundup Original[®]), Clomazona (Gamit 500[®] CE). Os tratamentos foram dispostos em esquema de parcelas subdivididas, sendo que nas parcelas foram distribuídos os herbicidas em cada condição de umidade relativa do ar e nas subparcelas os tempos de avaliação (1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 6h e 7h).

Em cada unidade experimental, 10 g de carvão ativo, marca Quimidrol, (granulometria de 1,4 µm a 2,8 µm) foi seco em estufa de ventilação forçada (100°C ±2°C) até obtenção de massa constante, e colocado em um béquer com capacidade de 250 mL e 65 mm de diâmetro interno. Em seguida, um papel filtro, marca Whatmam, de papel de celulose com 55 mm de diâmetro, gramatura de 100 g m⁻², espessura de 0,2 mm, superfície rugosa, teor de cinzas de 0,06%, retenção de partículas de 2,5 µm e velocidade de filtração de 100 mL 250 s⁻¹ foi fixado por um clipe ao centro de uma placa de petri e a massa do conjunto (papel filtro, clipe e placa de petri) foi mensurada em balança analítica (precisão de 0,1 mg). Em seguida, 0,20 mL de produto puro (sem diluição em água) foi transferido para o papel filtro usando uma micropipeta e foi determinado a massa inicial do conjunto. A placa de petri (com o papel filtro fixado) voltada para baixo foi colocada em cima do béquer contendo o carvão ativado (Figura 3.1), e mantido em ambiente com temperatura de 25°C (±2°C) e umidade de 47 ou 70% (±2%).

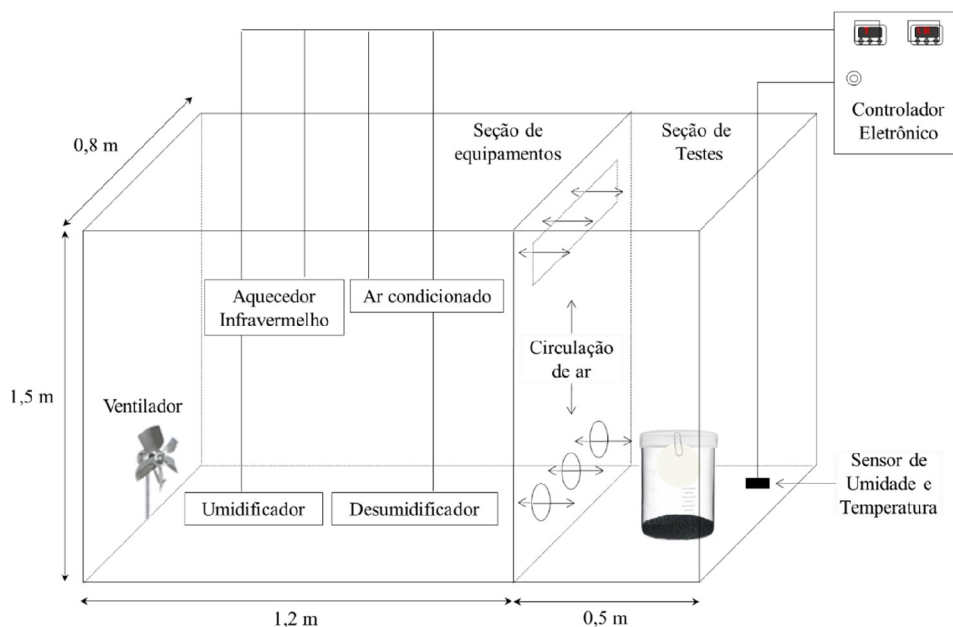
Figura 3. 1 Conjunto de materiais montados para realização do ensaio de volatilidade de produtos químicos.



Fonte: o próprio autor

Para controle da temperatura e umidade relativa do ar foi usada uma câmara climática (Figura 3.2) equipada com umidificador, desumidificador, ar condicionado e aquecedor infravermelho, conectados a um sensor de temperatura e umidade (sensível a variações $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ou $\pm 0,5\%$) posicionado na seção de testes da câmara climática que ao detectar variação em relação à temperatura e umidade relativa do ar estipuladas para o teste, aciona automaticamente os equipamentos necessários à manutenção das condições climáticas constantes (Oliveira et al., 2015).

Figura 3. 2 Câmara climática com controle de temperatura e umidade relativa do ar em pesquisa de volatilidade de herbicidas.



Fonte: adaptado de Oliveira et al., 2015.

Depois de transferir o produto para o papel filtro, a massa do conjunto de testes montado foi determinada em intervalos de uma hora, durante sete horas. Para a pesagem da massa, o conjunto era retirado da câmara climática, sendo mensurada também a temperatura e umidade relativa do ar ambiente (exterior da câmara) no momento da leitura, e então, retornava para a câmara. Para determinar a massa da amostra de produto ao longo do tempo, foi feita a subtração da massa do conjunto com a amostra de produto pela massa do conjunto sem a adição da amostra de produto. A volatilidade da amostra foi calculada conforme a equação 3.1 (NBR 13238:2014).

$$V_h = \frac{M_i - M_h \cdot 100}{M_i} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Em que:

V_h : volatilidade (% g g⁻¹)

M_i : massa inicial da amostra (g)

M_h : massa da amostra em determinado horário (g)

Para determinar a relação entre a percentagem substâncias voláteis e não voláteis dos herbicidas, a massa seca foi determinada pelo método gravimétrico através da secagem de uma amostra de 20 mL colocada sobre placa de petri e mantida em estufa de ventilação forçada a 105°C até obtenção de massa constante da amostra, por três pesagens consecutivas (Matsuoka et al., 2003), que neste trabalho ocorreu às 72 horas.

As médias de volatilidade dos herbicidas nas duas condições climáticas ao longo do tempo foram comparados por intervalo de confiança a 5% de probabilidade (IC95%).

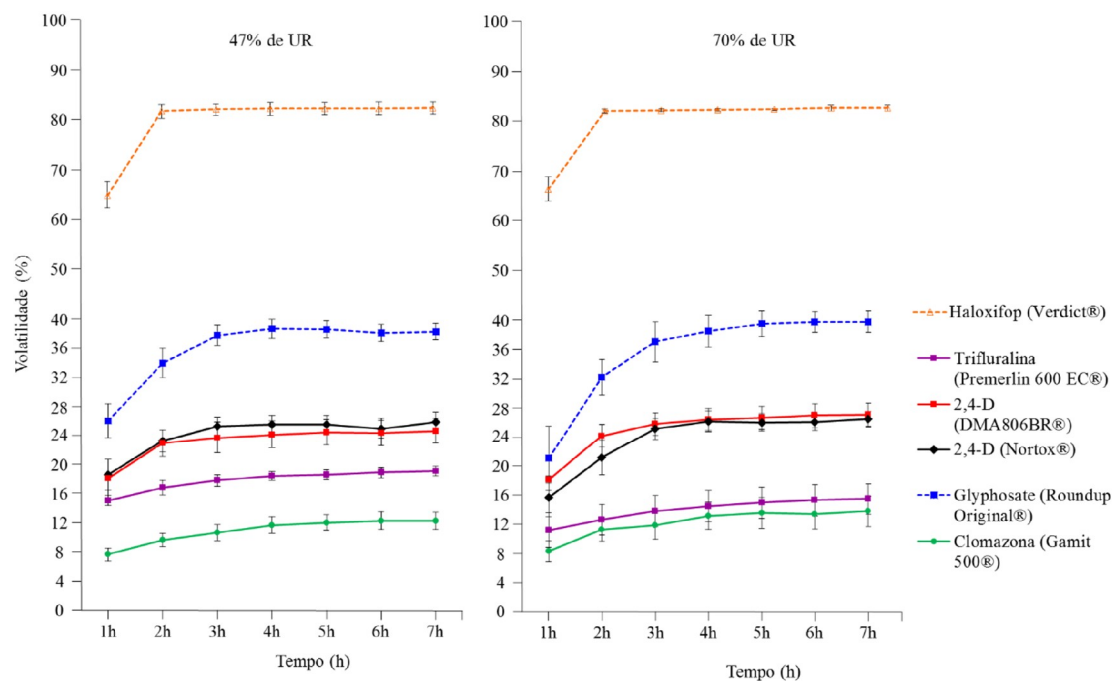
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A volatilidade dos herbicidas foi influenciada pelo tempo de avaliação e pelas condições de umidade relativa do ar. A volatilidade dos herbicidas foi mais intensa nas primeiras três horas de avaliação, se estabilizando após esse período (Figura 4.1). No entanto, o período de volatilidade pode ser bem maior dependendo das condições ambientais, o herbicida Dicamba, por exemplo, pode volatilizar durante um período de tempo de até 12 horas, quando a temperatura é elevada (20 a 30°C) e a movimentação do ar lenta (Behrens et al., 2007).

O herbicida Haloxifope foi o que apresentou maior volatilidade, com 80% do herbicida duas horas após a deposição. Em seguida, o Glyphosate, com 36 % de volatilidade, três horas após a deposição.

Figura 4.2 Volatilidade de herbicidas em função do tempo e da umidade relativa do ar (47 e 70%) na temperatura constante de 25°C.

Os pontos indicam as médias e as barras verticais indicam diferença mínima significativa por intervalo de confiança (IC95%). UR: umidade relativa do ar.



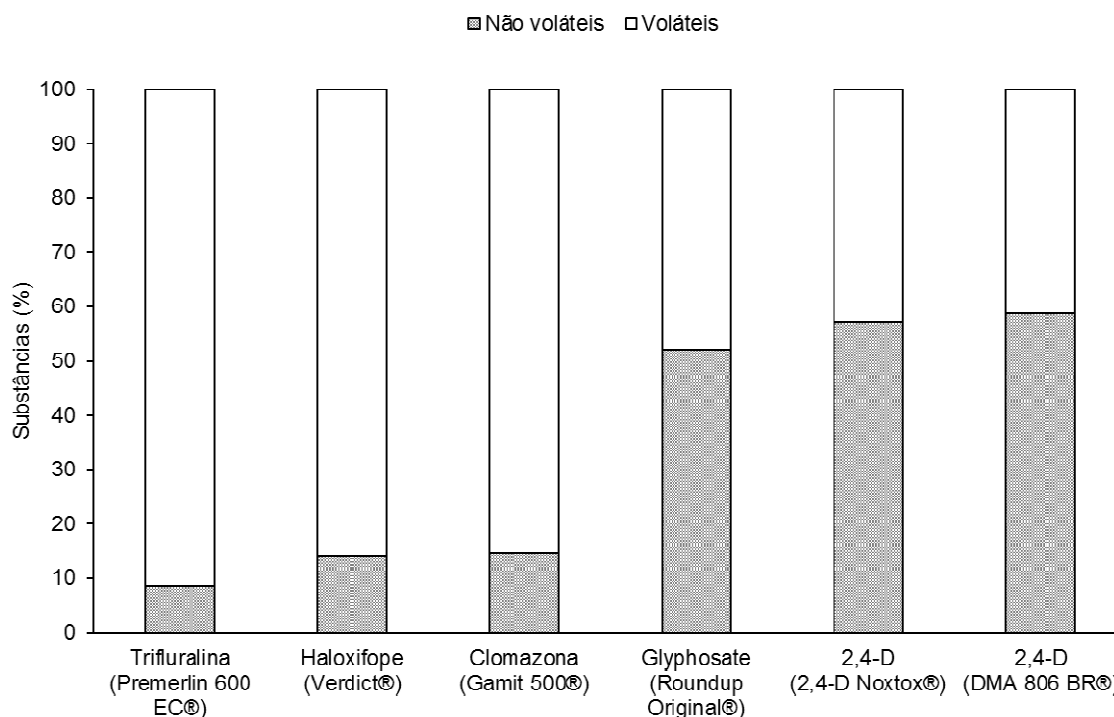
As duas marcas comerciais de 2,4-D apresentaram volatilidade semelhantes, com cerca de 24% de volatilidade entre três e quatro horas após a deposição. Plantas de algodão expostas à voláteis de 2,4-D por 48 h apresentaram fito intoxicação de 63, 57, 48, 29, 13, e 2% em distâncias de 1,5, 3, 6, 12, 24 e 48 m, do local de aplicação. As formulações colina de 2,4-D foram menos voláteis e prejudiciais para a algodão do que a formulação éster (Sosnoskie et al., 2015).

Volatilidade e deriva são problemas comumente associados com herbicidas inibidores de auxina (Sciombato et al., 2004), no entanto qualquer herbicida pode causar tais danos. O glyphosate por exemplo, herbicida mais usado na agricultura atualmente, apresentou 12% a mais de volatilidade em comparação ao herbicida 2,4-D de ambas marcas comerciais.

Os dois herbicidas menos voláteis foram a Clomazona e a Trifluralina, que atingiram no máximo 19% de volatilidade. No entanto, mesmo com baixos índices de volatilidade, comparado aos demais herbicidas avaliados, essa quantidade do herbicida volatilizado é capaz de causar danos de fito intoxicação em culturas sensíveis. A volatilidade de calda do herbicida Clomazona, por exemplo, pode causar danos de 80% de fito intoxicação na cultura do sorgo, 60% na cultura do milho e 50% na cultura do arroz (Schermeri et al., 2013).

A umidade relativa do ar influenciou no processo de volatilidade de maneira distinta dependendo do herbicida. A elevação da umidade de 47 para 70% reduziu a volatilidade do herbicida Trifluralina em 16%, este apresentou altos teores de substâncias voláteis em comparação às não voláteis (Figura 4.2). A umidade relativa do ar não influenciou na volatilidade dos demais herbicidas.

Figura 4.2 Percentual de substâncias voláteis e não voláteis dos herbicidas.

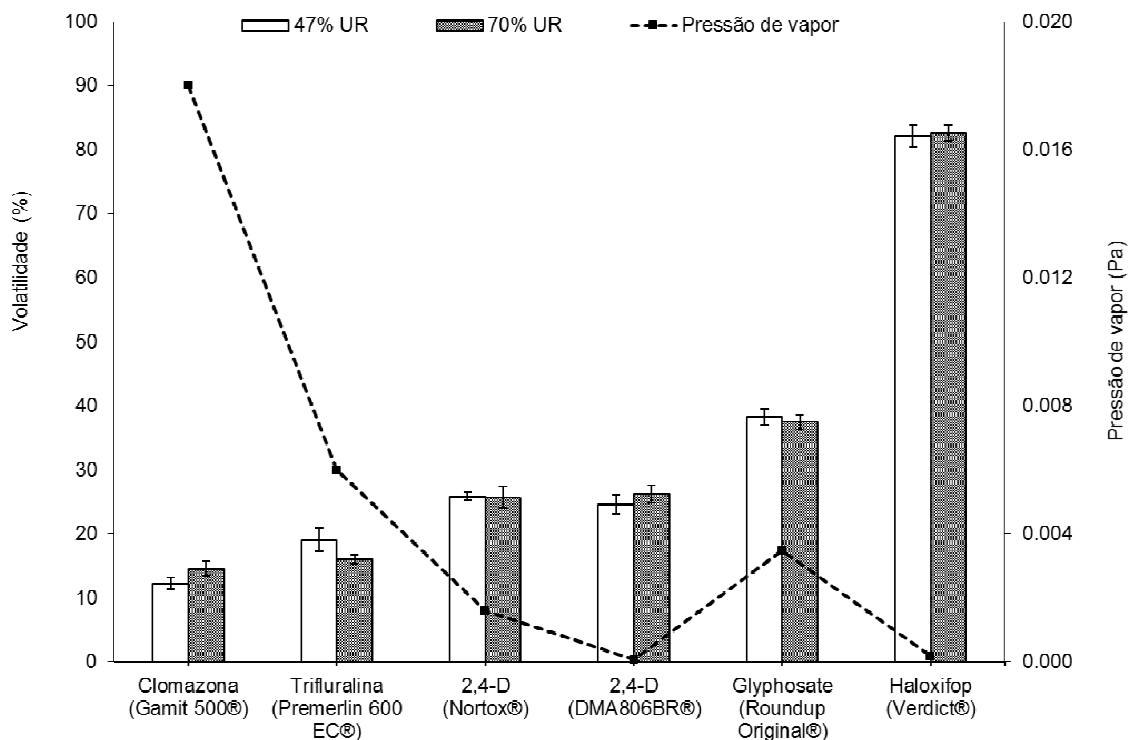


A maior taxa de volatilidade do Haloxifope em relação aos demais herbicidas pode estar relacionado à sua alta pressão vapor, que é 2,2 vezes maior que a pressão de vapor da Trifluralina, segunda maior pressão de vapor (Figura 4.3).

Não foi possível estabelecer uma relação entre a pressão de vapor fornecida pelos fabricantes e a volatilidade dos herbicidas. No entanto, vale ressaltar que os dados fornecidos pelo fabricante, correspondem à pressão de vapor do ingrediente ativo puro e não do produto comercial. Possivelmente, ao volatilizar, os ingredientes inertes sejam uma via de transporte para o ingrediente ativo para locais não alvo.

Figura 4.3 Pressão de vapor do ingrediente ativo (fabricantes) e volatilidade dos herbicidas em função da umidade relativa do ar (47 e 70%) na temperatura constante de 25°C.

Barras verticais indicam diferença mínima significativa por intervalo de confiança (IC95%). UR: umidade relativa do ar.



Conhecer o efeito da umidade relativa do ar na volatilidade de herbicidas é uma informação essencial à escolha do melhor momento para realizar a aplicação de caldas de agrotóxicos, principalmente quando há presença de culturas sensíveis nas proximidades do local onde será realizada a aplicação.

Além disso, saber que a umidade relativa do ar influencia na volatilidade de herbicidas permite fazer questionamentos sobre a adequação da metodologia usada, para isso as condições de temperatura e umidade devem ser analisadas ao comparar pesquisas que usaram condições ambientais distintas.

5 CONCLUSÃO

A umidade relativa do ar influencia na metodologia de determinação da volatilidade de herbicidas, pois com a elevação de 47% para 70% a volatilidade da Trifluralina foi reduzida.

É necessário a indicação ou orientação da umidade relativa do ar na determinação da volatilidade, pois esta pode alterar o resultado obtido com a metodologia de determinação de volatilização.

A volatilidade é crescente ao longo do tempo e se estabilizou para todos os herbicidas em três horas após a deposição e foi decrescente para os herbicidas Haloxyfope > Glyphosate > 2,4-D > Trifluralina = Clomazona.

REFERÊNCIAS

- ALEGRIA, H.A.; SHAW, T.J. Rain deposition of atrazine and trifluralin in coastal waters of the South Atlantic Bight. **Environment Science & Technological**. v.33, n.6, p.850-856, 1999.
- ALVAREZ-BENEDI, J.; TABERNERO, M.T.; ATIENZA, J.; BOLADO, S. A coupled model representing volatilization and sorption of soil incorporated herbicides. **Chemosphere**. v.38, n.7, p.1583–1593, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13238: Agrotóxico e afins - determinação de volatilidade. Rio de Janeiro, 2014.
- AUCH, D.E.; ARNOLD, W.E. Dicamba use and injury on soybeans (*Glycine max*) in South Dakota. **Weed Science**. v. 26, n. 5, p. 471–475, 1978.
- BARBERA, C. **Pesticidas agrícolas**. Barcelona, Espanha: Omega, 1976.
- BEDOS, C.; CELLIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E.; GABRIELLE, B. Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. **Agronomie**, v. 22, n. 1, p. 21-33, 2002.
- BEHRENS, M.R.; MUTLU, N., CHAKRABORTY, S.; DUMITRU, R.; JIANG, W.Z.; LAVALLEE, B.J.; HERMAN, P.L.; CLEMENTE, T.E.; WEEKS, D. P. Dicamba resistance: enlarging and preserving biotechnology-based weed management strategies. **Science**, v.316, n.5828, p.1185–1188, 2007.
- CARO, J.H.; TAYLOR, A.W. Pathways of loss of dieldrin from soils under field conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.19, n.2, p.379-384, 1971.
- CARVALHO, W. P. A. **Estudo Comparativo entre Métodos de Amostragem de Gotas para Determinação de Faixa de Deposição nas Aplicações de Produtos Líquidos**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho” (UNESP). Botucatu, 2005.
- CHAIM, A.; CASTRO, V.L; CORRALES, F.; GALVÃO, J.A.H.; CABRAL, O.M.R. Método para monitorar perdas na aplicação de agrotóxicos na cultura do tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília-DF, v.34, n.5, p.741-747, 1999.

CHAIM, A.; VALARINI, P.J.; PIO, L.C. Avaliação de perdas na pulverização de agrotóxicos na cultura do feijão. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 10, jan/dez, p.13-22, 2000.

CHERIF, S.; WORTHAM, H.A new laboratory protocol to monitor the volatilization of pesticides from soils. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. v.68, n.2, p.199-212, 1997.

COSTA, D.I. **Eficiência e qualidade das aplicações de fungicidas, por vias terrestre e aérea, no controle de doenças foliares e no rendimento de grãos de soja e milho**. Dissertação (Doutorado em Agronomia) – Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo, 2009.

COSTA, Daniel Gomes da; CAMPOS, Tácio Mauro Pereira de; LANGENBACH, Tomaz. **Caracterização de solos tropicais com diferentes texturas para estudos de volatilização do herbicida 2,4-D**. 2015. Dissertação (Mestrado)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2015

COUSINS, I.T.; BECK, A.J.; JONES, K.C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. **Science of the Total Environment**. v.228, n.1, p.5-24, 1999.

DAVID, M.D.; FENDINGER, N.J.; HAND, V.C. Determination of henry's law constants for organosilicones in actual and simulated wastewater. **Environment Science Technological**. v.34, n.21, p.4554-4559, 2000.

DE AMARANTE JUNIOR, O.P.; DOS SANTOS, T.C.R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M. L. Glyphosate: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

FARMER, W.J.; MARTIN, J.P.; SPENCER W.F.; IGUE, K. Volatility of organochlorine insecticides from soil: I. Effect of concentration, temperature, air aflow rate, and vapor pressure. **Soil Science Society of America Productions**. v.36, n.3, p. 443-447, 1972.

FERRARI, F.; TREVISAN, M.; CAPRI, E. Predicting and measuring environmental concentration of pesticides in air after soil application. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 5, p. 1623-1633, 2003.

FISHEL, F.M. Pesticide Characteristics. This document is PI-166, one of a series of the Agronomy Department, UF/IFAS Extension. Original publication date July 2008. Revised April 2014. Reviewed April 2014.

GLOTFELTY, D.E.; TAYLOR, A.W.; TURNER, B.C.; ZOLLER, W.H. Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.32, n.3, p.639-643, 1984.

GUENZI, W. D.; BEARD, W. E. Volatilization of pesticides. In: Guenzi, W.D. (Ed.). Pesticides in soil and water. **Soil Science Society America**, 1974. p.107-122.

HULSCHER, T. E. M.; VELDE, L. E. V. D.; BRUGGEMAN, W. A. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated, biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.11, n.11, p.1595-1603, 1992.

JIN-CLARK, Y.; LYDY, M.J.; ZHU, K.Y. Effects of atrazine and cyanazine on chlorpyrifos toxicity in *Chironomus tentans* (Diptera: *Chironomidae*). **Environment Toxicology and Chemistry**. v.21, n.3, p.598-603, 2002.

JURY, W.A.; SPENCER, W.F.; FARMER, W.J. Behavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. **Journal of Environment Quality**. v.13, n.4, p.567-572, 1984.

KELLEY, K.B.; WAX, L. M., HAGER, A. G.; RIECHERS, D. E. Soybean response to plant growth regulator herbicides is affected by other post emergence herbicides. **Weed Science**. v.53, n.1, p.101-112, 2005.

LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no meio ambiente. **Anais...** Workshop de biodegradação. Embrapa. Campinas, p.14-16, 1996.

LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. New York: McGraw- Hill, Inc. **American Chemical Society**. p.752, 1982.

MATSUOKA, M.; MENDES, I. C.; LOUREIRO, M. F. Biomassa microbiana e atividade enzimática em solos sob vegetação nativa e sistemas agrícolas anuais e perenes na região de Primavera do Leste (MT). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 3, p. 425-433, 2003.

MCCONNELL, L. L.; LENOIR, J. S.; DATTA, S.; SEIBER, J. N. Wet deposition of current-use pesticides in the Sierra Nevada mountain range, California, USA. **Environment Toxicological Chemosphere**. v.17, n.10, p.1908-1916, 1998.

MILLER, P.C.H. **Reducing the risk of drift from boom sprayers**. In: RAETANO, C.G.; ANTUNIASSI, U.R. Qualidade em tecnologia de aplicação. Botucatu-SP: Fepaf, p.110-124, 2004.

MUELLER, T. C. Methods to measure herbicide volatility. **Weed Science**, v. 63, n. sp1, p. 116-120, 2015.

NUNES, A.L.; VIDAL, R.A. Seleção de plantas quantificadoras de herbicidas residuais. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.19, n.1, p.19-28, 2009.

OLIVEIRA, R.B. de, DARIO, G., ALVES, K.A., GANDOLFO, M.A. Influence of the glyphosate formulations on wettability and evaporation time of droplets on different targets. **Planta daninha**, v.33, n.3, p.599-606, 2015.

OZKAN, E. H. 2000. **Reducing Spray Drift**. Bulletin 816-00. Ohio State University Extension, Columbus, Ohio. Disponível em: <http://ohioline.osu.edu/b816/b816_13.html> Acesso em: 20, maio, 2016.

PESSOA, M.C.P.Y. Software AGROSCORE - Apoio a avaliação de tendências de transporte de princípios ativos de agrotóxicos. Jaguariúna: **Embrapa Meio Ambiente, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. v.26, p.24, 2004.

RAETANO, C.G.; BAUER, F.C. Deposição e perdas da calda em feijoeiro em aplicação com assistência de ar na barra pulverizadora. **Bragantia**, v.63, n.2, p.309-315, 2004.

RAMOS, H.H.; PIO, L.C. Conceitos básicos de aplicação de agrotóxico. In: ZAMBOLINI, L.; CONCEIÇÃO, M.Z.; SANTIAGO, T. **O que os engenheiros agrônomos devem saber para orientar o uso de agrotóxico**. Viçosa-SP: UFV, 2008. p. 155-157.

RICE, C.P.; NOCHETTO, C.B.; ZARA, P. Volatilization of trifluralin, atrazine, metolachlor, chlorpyrifos, alpha-endosulfan, and betaendosulfan from freshly tilled soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v.50, n.14, p.4009-4017, 2002.

SCHERNERI, A.; DE AVILAI, F.S.L.A.; MOURAI, D.D.S.; HELGUEIRAI, D.B. Plantas indicadoras de clomazone na fase vapor. **Ciência Rural**, v.43, n.10, p. 1817-1823, 2013.

SCHREIBER, F. **Volatilidade de clomazone e ocorrência de agrotóxicos e hormônios esteróides na água potável e da chuva de regiões orizícolas do Sul do Brasil**. 2012. Tese (Mestrado em Agronomia), Pelotas, 2012.

SCHREIBER, F.; AVILA, L. A.; SCHERNER, A.; GEHRKE, V. R.; AGOSTINETTO, D. Volatility of different formulations of clomazone herbicide. **Planta Daninha**, v.33, n.2, p.315-321, 2015.

SCIUMBATO, A. S.; CHANDLER, J. M.; SENSEMAN, S.A.; BOVEY, R.W.; SMITH, K.L. Determining Exposure to Auxin-Like Herbicides. II. Practical Application to Quantify Volatility 1. **Weed technology**, v. 18, n. 4, p. 1135-1142, 2004.

SHIU, W. Y.; MA, K. C; SEIBER, J. N.; WAUCHOPE, R. D. Solubilidade of pesticide chemicals in water. Part I: environmental physical chemistry. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.116, p.1-11, 1990.

SILVA, C.M.M.D.S.; FAY, E.F. Agrotóxicos e meio ambiente. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p.400, 2004.

SILVA, O.C. Tecnologia de aplicação de fungicidas. In: CANTERI, M.G.; PRIA, M.D.; SILVA, O.C. (Eds.) Principais doenças fungicas do feijoeiro. Ponta Grossa-PR: UEPG, p.127-137, 1999.

SOSNOSKIE, L.M.; CULPEPPER, A. S.; BRAXTON, L. B.; RICHBURG, J. S. Evaluating the volatility of three formulations of 2,4-D when applied in the field. **Weed Technology**, v.29, n.2, p.177-184, 2015.

SOUZA, L.A.; DA CUNHA, J.P.A.R.; PAVANIN, L.A. Eficácia e perda do herbicida 2,4-D amina aplicado com diferentes volumes de calda e pontas de pulverização. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v.29, n.esp., p.1149-1156, 2011.

SPADOTTO, C. A., SCORZA JUNIOR, R. P., DORES, E. D. C., GEBLER, L., MORAES, D. D. C. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos – Campinas: **Embrapa Monitoramento por Satélite**, 2010.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; LUCHINI, L.C., DE ANDRÉA, M.M.
Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações.
Embrapa Meio Ambiente. Documentos, dez, 2004.

SPARLING, D.W.; FELLERS, G.M.; MCCONNELL, L.L. Pesticides and amphibian population declines in California, USA. **Environment Toxicological Chemosphere**. v.20, n.7, p.1591-1595, 2001.

SPENCER, W. F.; CLATH M. M. Pesticide volatilization as related to water loss from soil. **Journal of Environment Quality**, v.2, n.2, p.284-289, 1973.

SPENCER, W.F.; FARMER, W.J., Assessment of the vapor behavior of toxic organic chemicals. In: Hague, R. **Dynamics, Exposure, and Hazardous Assessments of Toxic Chemicals in the Environment**. Ed.; Ann Arbor Sci.: Ann Arbor, MI, 1980. p.143-161.

SUNTIO, L. R.; SHIU, W. Y.; MACKAY, D.; SEIBER, J. N.; GLOTFELTY, D. Critical reviews of Henry'law constants for pesticides. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.103, p.1-59, 1988.

TAYLOR, A.W.; SPENCER, W.F. Volatilization and vapor transport processes. In: CHENG, H. H. **Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling**. Ed. SSSA Book Series: Soil Science Society of America, n.2, 1990. p. 213-270.

VAN JAARSVELD, J.H.A.; VAN PUL, W.A.J. Modeling of atmospheric transport and deposition of pesticides. In: **Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment**. Springer Netherlands, 1999. p. 167-182.

WATANABE, H.; KAKEGAWA, Y.; VU, S.H. Evaluation of the management practice for controlling herbicide runoff from paddy fields using intermitent and spilloverirrigation schemes. **Paddy Water Environment**. v.4, n.1, p.21-28, 2006.

XU, L.; ZHU, H.; OZKAN, H. E.; BAGLEY, W. E.; DERKSEN, R. C.; KRAUSE, C. R. Adjuvant effects on evaporation time and wetted area of droplets on waxy leaves. **Transactions of ASABE**, v. 53, n. 1, p. 13-20, 2010.

YARON, B. General principles of pesticides movement to groundwater. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. v.26, n.3-4, p. 275-297, 1989.

ZIMDAHL, R. L. **Fundamentals of weed science**. San Diego: Academic Press, p.586, 1999.