

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LAÍS ZACHEU DE PAULA

ESTUDOS ELETROANALÍTICOS PARA
CARACTERIZAÇÃO DO HERBICIDA SULFENTRAZONE

DOURADOS
2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LAÍS ZACHEU DE PAULA

ESTUDOS ELETROANALÍTICOS PARA
CARACTERIZAÇÃO DO HERBICIDA SULFENTRAZONE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Industrial da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como requisito para a obtenção do título de graduado em Química Industrial, sob orientação do Professor Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

DOURADOS
2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci – QUÍMICA/UEMS (Orientador)

Prof.^a Me. Erica Amorim da Silva – QUÍMICA/UEMS

Prof.^a Me. Raquel de Oliveira Silva – QUÍMICA/UEMS

Dourados, 07 de Julho de 2016.

P347e Paula, Laís Zacheu de

Estudos eletroanalíticos para caracterização do herbicida sulfentrazo/ Laís Zacheu de Paula. – Dourados, MS: UEMS, 2016.

90 f.

Monografia (Graduação) – Química Industrial –
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2016.

Orientadora: Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci.

1. Titulação potenciométrica 2. Degradação 3. pK_a 4.
Sulfentrazone.

CDD 23.ed. - 632.954

AGRADECIMENTO

Quero agradecer a minha família pelo apoio e a educação que me deram durante a minha vida, sem eles eu não teria conseguido nem a metades das minhas vitórias.

Gostaria de agradecer ao meu orientador professor Rogério que me possibilitou ter mais experiência em laboratório, e a todas colegas de trabalho do Cinam, especialmente a Erica Amorim e Simone Andrade. Todos contribuíram significativamente, tanto no vínculo de amizades quanto ao trabalho em equipe.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	ii
AGRADECIMENTO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS	xi
RESUMO	xiv
1 CAPÍTULO	15
1 Introdução	15
1.1 Considerações Gerais	15
1.2 Objetivos	18
2 CAPÍTULO	19
2 Desenvolvimento	19
2.1 Metodologia	19
2.1.1 Reagentes	19
2.1.1.1 Amostras	19
2.1.2 Equipamentos	19
2.1.2.1 Tratamento dos dados	20
2.1.3 Preparo e padronização de soluções de NaOH	20
2.1.4 Titulação potenciométrica de SFZ em formulação comercial do herbicida	20
2.1.5 Purificação do sulfentrazone	20
2.1.6 Titulação potenciométrica em solução etanólica para determinação do teor de SFZ presente no material purificado	21
2.1.7 Determinação por titulação potenciométrica dos valores de pK_a para SFZ em misturas binárias de solventes água/acetonitrila	21

2.2 Resultados e discussão	22
2.2.1 Padronização do NaOH 0,0100 mol/L	22
2.2.2 Procedimentos de extração e purificação de SFZ usando a formulação da amostra A comercial do Boral 500SC[®]	23
2.2.2.1 Titulação da formulação comercial de herbicida	23
2.2.2.2 Purificação do sulfentrazone	24
2.2.2.2.1 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 1	25
2.2.2.2.2 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 2 a 70°C.	26
2.2.2.2.3 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 3	28
2.2.3 Procedimentos de extração e purificação de SFZ usando a amostra B da formulação comercial do Boral 500SC[®]	28
2.2.3.1 Purificação do sulfentrazone	28
2.2.3.2 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 4	28
2.2.3.3 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 4	29
2.2.3.4 Dados gerais das titulações para determinação do teor de sulfentrazone	30
2.2.3.5 Determinação dos valores de pK_a de sulfentrazone em misturas de solventes binárias acetonitrila/água por titulações potenciométricas	31
3 CAPÍTULO	37
3 Conclusões	37
REFERENCIAS	38
ANEXO	40

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** Fórmula Estrutural da molécula de Sulfentrazone. **15**
- FIGURA 2** Curva representativa da titulação potenciométrica de padronização de solução de hidróxido de sódio 0,01045 mol/L usando padrão primário biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Condições: massa de padrão 0,0306g. **23**
- FIGURA 3** Curva característica da titulação potenciométrica da formulação comercial de herbicida diluída em água com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,9553 mol/L. Condições: titulação 1 da Tabela 3, volume titulado de 50,00 mL da amostra diluída, decorrente da diluição de 10,00 mL da formulação Boral 500SC[®] com água destilada em um balão de 250,0 mL. **24**
- FIGURA 4** Fluxograma do processo de extração e purificação do SFZ a partir da formulação comercial. **25**
- FIGURA 5** Curva da titulação potenciométrica de 0,0505 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01045 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 1 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC[®]. **26**
- FIGURA 6** Curva da titulação potenciométrica de 0,0503 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,00872 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 2 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC[®]. **27**
- FIGURA 7** Curva da titulação potenciométrica de 0,0510 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (10% ACN: 90% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 3 mostrada na Tabela 10, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação. **32**
- FIGURA 8** Dependência do pK_a em função da porcentagem em volume de ACN na mistura ACN/água. **35**
- FIGURA 9** Dependência do pK_a com a fração molar de ACN na mistura ACN/água. **36**

- FIGURA 10** Curva da titulação potenciométrica de 0,0311 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,00948 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 3 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC[®]. **40**
- FIGURA 11** Curva da titulação potenciométrica de 0,0512 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01008 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 4 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC[®]. **40**
- FIGURA 12** Curva da titulação potenciométrica de 0,0514 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,00934 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 4 usando a amostra B da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC[®]. **41**
- FIGURA 13** Curva da titulação potenciométrica de 0,0510 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (20% ACN: 80% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 3 mostrada na Tabela 11, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação. **41**
- FIGURA 14** Curva da titulação potenciométrica de 0,0508 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (30% ACN: 70% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 1 mostrada na Tabela 12, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação. **42**
- FIGURA 15** Curva da titulação potenciométrica de 0,0508 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (40% ACN: 60% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 1 mostrada na Tabela 13, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação. **42**

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Dados da padronização do NaOH 0,0100 mol/L e suas respectivas concentrações, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR).	22
TABELA 2	Dados de titulações potenciométricas para determinação da concentração de sulfentrazone (SFZ) em formulação comercial BORAL 500SC®.	23
TABELA 3	Titulação do sulfentrazone purificado da amostra A da formulação com a concentração de NaOH 0,01045 mol/L.	25
TABELA 4	Titulação do sulfentrazone purificado da amostra A da formulação com a concentração de NaOH 0,00872 mol/L.	27
TABELA 5	Titulação do sulfentrazone purificado da amostra A da formulação com a concentração de NaOH 0,00948 mol/L.	28
TABELA 6	Titulação do sulfentrazone purificado da amostra B da formulação com a concentração de NaOH 0,01008 mol/L.	29
TABELA 7	Titulação do sulfentrazone purificado da amostra B da formulação com a concentração de NaOH 0,00934 mol/L.	29
TABELA 8	Dados gerais das titulações para determinação do teor de sulfentrazone no material purificado em diversos procedimentos de extração e purificação.	30
TABELA 9	Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 10% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.	31
TABELA 10	Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 20% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.	32
TABELA 11	Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 30% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.	33
TABELA 12	Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 40% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.	33
TABELA 13	Valores médios e desvio padrão determinados de pK _a para sulfentrazone em função da porcentagem de acetonitrila em volume,	34

%ACN (v/v) ou da fração molar de acetonitrila, X_{ACN} , na mistura acetonitrila/água.

LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
DP	Desvio padrão
DPR	Desvio padrão relativo
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
K_H	Constante da Lei de Henry
K_{OW}	Coefficiente de partição n-octanol-água
NaOH	Hidróxido de Sódio
P	Pressão de vapor
pH	Potencial hidrogeniônico
pK_a	Logaritmo negativo da constante de ionização ácida
pK_b	Logaritmo negativo da constante de ionização básica
SFZ	Sulfentrazone
S_w	Solubilidades em água
V_{eq}	Volume de equivalência

RESUMO

O estudo desta pesquisa está relacionado à molécula de sulfentrazone (SFZ), princípio ativo da formulação de herbicida muito usado na cultura de cana de açúcar. A cana de açúcar é uma das principais fontes econômicas do Centro Oeste do Brasil, e com o aumento de áreas cultivadas, tem-se o aumento do consumo do herbicida. A concentração do SFZ em soluções aquosas pode ser determinada por meio de titulações potenciométricas registrando a variação do pH usando especificamente o eletrodo de vidro como eletrodo indicador. A partir da análise e tratamento dos dados de curvas de pH versus volume da solução titulante (base forte) é possível determinar o valor de pK_a de um ácido fraco como o SFZ. A concentração de SFZ em formulação comercial de herbicida foi determinada como sendo de 492,8 g/L por titulação potenciométrica de neutralização usando eletrodo de vidro universal. Esse valor concorda com o valor rotulado pelo fabricante da formulação (500 g/L). A otimização de um processo de extração e purificação de SFZ de formulação comercial de herbicida foi desenvolvida com sucesso em duas amostras (A e B) de lotes diferentes. O teor de SFZ no material obtido pelo processo de extração e purificação foi determinado por titulação potenciométrica do material dissolvido em mistura água/etanol (50/50%, v/v) usando eletrodo de vidro para medidas de pH em meio alcoólico. A análise da influência da temperatura de secagem no processo de purificação do SFZ aplicada a amostra A indicou uma queda na porcentagem do teor de SFZ quando exposto a 70 °C, apresentando teor de 85,85% (m/m). Usando temperatura de secagem de 60 °C idêntica à da etapa inicial de extração, o teor de SFZ extraído da formulação foi determinado por titulação potenciométrica com o eletrodo combinado, sendo para a amostra A de 93,23 %. Adotando as condições adequadas do procedimento de extração e purificação para a amostra B, o teor de SFZ no material purificado foi de 97,54%. Para o estudo da determinação do pK_a em soluções binárias água/acetonitrila, foi usado o material obtido a partir do processo de purificação do herbicida aplicado a uma amostra B de formulação. O valor de pK_a a 25,0 °C de 6,50 foi determinado por extrapolação em água pura usando correlação polinomial de segunda ordem obtida pelo gráfico de pK_a versus a porcentagem em volume de acetonitrila na mistura. A partir da correlação linear do gráfico de pK_a versus fração molar de acetetonitrila, obteve-se o pK_a de 6,47.

PALAVRAS-CHAVE: Titulação potenciométrica, degradação, pK_a e sulfentrazone.

1 CAPÍTULO

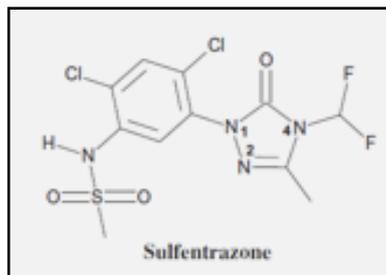
1 Introdução

1.1 Considerações Gerais

A cana de açúcar destaca-se como uma das principais fontes econômicas agrícolas da região Centro Oeste do Brasil, apresentando uma contínua expansão no Estado de Mato Grosso do Sul. De acordo com os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2015), o estado apresenta a quarta posição tanto em área cultivada pela cana de açúcar (677,9 mil hectares), quanto na sua produção (7,5%). Com o aumento de área cultivada, tem-se uma maior preocupação com a eficiência no controle de plantas daninhas. Tal fato leva o controle químico a se tornar predominante, por meio da eficiência do produto e de seu baixo custo (BLANCO, 2003).

Esta proposta de pesquisa foca-se em estudos relacionados a molécula de sulfentrazone, princípio ativo de formulação de um herbicida muito usado na cana de açúcar para controle das plantas daninhas. O sulfentrazone (SFZ) pertence ao grupo das triazolonas (ANVISA) e corresponde a substância metano-sulfonanilida,2',4'-dicloro-5'-(4-difluorometil-4,5-di-hidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il) apresentada na Figura 1. No Brasil, o SFZ é o princípio ativo do herbicida com nome comercial de Boral 500SC[®] comercializado pela FMC Química do Brasil. O uso abusivo do pesticida pode levar a consequências de saúde pública e ambientais (RICHARDSON, 1998), possuindo uma ação prolongada no solo proporcional à sua dose. Foi determinado por Blanco et al., 2003, que o SFZ, em dose de 0,6 kg ha⁻¹, tem persistência de 601 dias após o tratamento (DAT).

Figura 1 - Fórmula Estrutural da molécula de Sulfentrazone.



Cada pesticida possui uma série específica de propriedades físico-químicas, em virtude do número de átomos que os compõem e do tipo do arranjo estrutural. As principais

propriedades físico-químicas relacionadas a comportamento ambiental são: constante de ionização ácida (pK_a) ou básica (pK_b), solubilidade em água (S_w), pressão de vapor (P), constante da lei de Henry (K_H), coeficiente de partição n-octanol-água (K_{OH}) (LAVORENTI et al., 2003).

Em estudos de comportamento de pesticidas no solo, os valores das constantes de ionização ácido/base (K_a ou K_b) são convertidos em pK_a ou pK_b ($pK = -\log K$), e representam o comportamento dessas moléculas com caráter ácido fraco ou básico fraco, respectivamente, quanto a tendência de se ionizarem em água. Os valores dessas constantes são importantes pois definem a faixa de pH do qual o pesticida irá ionizar-se. Quando o pH do meio (água do solo) apresentar duas ou mais unidades superiores ao pK_a do pesticida, verifica-se que 99% das moléculas estarão na forma aniônica, apresentando maior mobilidades no perfil do solo. A importância do conhecimento dos valores de pK_a é que quando se efetua a calagem do solo para elevar o pH pode-se aumentar a ionização dos pesticidas ácidos, ocasionando a predisposição desses à lixiviação para lençol freático (LAVORENTI et al., 2003).

Os dados do comportamento ácido-base do sulfentrazone são escassos na literatura. Um único estudo descreve que o sulfentrazone possui constante de ionização ácida (pK_a) igual a 6,56 a 20 °C, valor determinado por espectrofotometria de absorção na região do UV (KRAMER, 1994). Considerando esse valor de pK_a , quando presente em solos com pH abaixo de 6,56, o sulfentrazone encontra-se, predominantemente, na forma de moléculas neutras e em solos que possuem valores de pH acima de 6,56 encontra-se na forma de sua base conjugada, como ânions (MARTINEZ et al., 2008).

Grey et al. (2000) caracterizaram a molécula de sulfentrazone quanto a padrões de carga relativas ou presença de regiões de carga positiva ou negativa em termos de densidade eletrônica através de técnicas gráficas tridimensionais (modelagem computacional). Os gráficos obtidos demonstraram que o sulfentrazone, por meio de forças atrativas de London van der Waals ou mais fracas, tiveram um potencial para adsorção aniônica e catiônica. Esses autores confirmaram o comportamento de ácido fraco usando titulações potenciométricas com bases pela conversão da forma neutra ácida para a forma aniônica. Determinaram ainda, a sorção e mobilidade do herbicida em solos utilizando as técnicas de resina de troca iônica e eletroforese em gel.

Considerando a quantidade limitada de dados de pK_a para o sulfentrazone, este projeto teve o principal objetivo determinar o valor de pK_a do sulfentrazone pela técnica de potenciométrica.

A técnica de potenciometria tem sido utilizada para localizar o ponto final em titulações como as de neutralização. Os métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável da corrente. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodo de membrana seletivas a íons como as de vidro para íons hidroxônio, sendo estritamente sensíveis a eles, representando uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes (SKOOG, 2010 A). Em termos de confiabilidade analítica, as titulações potenciométricas são mais adequadas que as titulações que empregam indicadores químicos visuais, por envolver medidas instrumentais do potencial de um eletrodo indicador adequado em função do volume do titulante (SKOOG, 2010 A).

Além de precisa, a potenciometria tem boa reprodutibilidade para medidas de pH, devido a excelente resposta do eletrodo de vidro com facilidade de automatização das medições experimentais, em muitos solventes puros e binários (DEMIRALAY, 2012). Nesta proposta, o eletrodo de vidro que apresenta membrana sensível a atividade de íons hidroxônios será utilizado em titulações de neutralização para determinação da concentração do SFZ em formulação comercial de herbicida e material sólido contendo esse pesticida. Por meio da análise das curvas de titulação também serão determinados os valores de pK_a para sulfentrazone. Por questões econômicas, foi aplicado e aperfeiçoado o método de extração e purificação do SFZ a partir de formulação comercial originalmente proposto por Oliveira (2014) para se obter quantidades de massa apreciáveis de sulfentrazone utilizadas nas titulações para determinação do pK_a .

1.2 Objetivos

Aperfeiçoar e verificar a reprodutibilidade de procedimento de extração e purificação de sulfentrazone a partir de formulação comercial do herbicida.

Determinar o teor de sulfentrazone em material sólido obtido pelo procedimento de purificação usando titulações potenciométricas de neutralização com eletrodo de vidro.

Determinar os valores de pK_a para sulfentrazone em misturas binárias de água/acetonitrila usando dados de titulações potenciométricas.

2 CAPÍTULO

2 Desenvolvimento

2.1 Metodologia

2.1.1 Reagentes

- Acetonitrila HPLC (CH₃CN), J.T. Baker[®], 99,99% (m/v), d: 0,786 g.cm⁻¹;
- Álcool Etilico P.A. (CH₃CH₂OH), Dinâmica[®], 96% (m/v), d: 0,789 g.cm⁻¹;
- Biftalato de Potássio P.A (C₈H₅KO₄), VETEC[®], 99,95 - 100,05% (m/m);
- BORAL 500SC[®] (sulfentrazone), FMC[®], 50% (m/v);
- Hidróxido de Sódio micro pérolas P.A. (NaOH), VETEC[®], 98% (m/m);

2.1.1.1 Amostras

A formulação comercial utilizada foi Boral 500SC[®] da FMC Química do Brasil. Para os estudos das análises foram utilizadas duas amostras da formulação, uma adquirida em dezembro de 2012 em lojas de insumos agrícolas (amostra A), e outra em fevereiro de 2015 por doação de um representante comercial da FMC (amostra B).

2.1.2 Equipamentos

Um pHmetro (TECNAL – pHmetro Tec – 03 MP) foi utilizado para as titulações de padronização do hidróxido de sódio e do sulfentrazone presente em amostras de formulação e material sólido obtido pelo processo de extração e purificação.

Para as titulações, utilizou-se o agitador HANNA instruments MAGNETIC STIRRER HI 190M, bureta de 10 mL VIDROLABOR[®], 20 mL LABORGLAS[®] e de 25 mL QUIMEX, o eletrodo combinado Sensoglass[®] para medida de pH em soluções alcólicas com solução interna de 2 mol/L de cloreto de lítio em etanol e o eletrodo de vidro convencional para medidas de pH com solução interna de 3 mol/L de cloreto de potássio. Para a calibração dos eletrodos utilizam-se soluções de pH 4,00 (hidrogenoftalato de potássio 0,05 mol/L) e do pH 7,00 (solução fosfato de potássio monobásico, KH₂PO₄ e fosfato de sódio bifásico, Na₂HPO₄).

Para pesagem das amostras e reagentes, utilizou-se a balança analítica Sartorius.

Para o processo de secagem, utilizou-se a estufa à vácuo Nova Ètica acoplada a bomba de vácuo Quimis Q – 355B para gerar vácuo.

Uma chapa aquecedora Nova Ètica mod – 208 foi usada para aquecer soluções.

2.1.2.1 Tratamento dos dados

O teor de sulfentrazone no material analisado foi determinada por tratamento das curvas de pH versus volume para a obtenção de valores de pK_a e a porcentagem do SFZ na amostra purificada, sendo os volumes de equivalência determinados com auxílio do programa Curtipot²⁹, versão 3.6.1 para MS-EXCEL (CURTIPOT).

2.1.3 Preparo e padronização de soluções de NaOH

Uma massa de hidróxido de sódio (NaOH) foi pesada em balança analítica e em seguida diluída em 2 litros de água destilada. Posteriormente, aquecida até fervura, com o intuito da retirada do dióxido de carbono, e vedada após o seu esfriamento a temperatura ambiente.

Para efetuar a padronização do hidróxido de sódio, pesou-se em uma balança analítica 1,2268 g de biftalato de potássio e posteriormente a massa foi solubilizada sob constante agitação magnética com quantidade suficiente de água destilada, até o cobrimento da junção líquida (diafragma de pino cerâmico) do eletrodo de vidro. E para a titulação, utilizou-se a bureta de 25 mL.

2.1.4 Titulação potenciométrica de SFZ em formulação comercial do herbicida

Para realização da titulação, adicionou-se 10 mL do Boral 500SC[®] em um balão de 250 mL diluindo-se com água destilada. Em seguida, pipetou-se 50,00 mL da solução de amostra diluída, a qual foi titulada com hidróxido de sódio 1 mol/L.

2.1.5 Purificação do sulfentrazone

Pipetou-se 25 mL do herbicida Boral 500SC[®] e transferiu-o para um béquer de 100 mL, adicionou-se o mesmo volume de água destilada e homogeneizou com o auxílio de um bastão de vidro. A seguir, na capela realizou-se com auxílio da chapa aquecedora o aquecimento da solução preparada até 60 °C mantendo essa temperatura por 1 hora. Esta etapa é para realizar a “quebra da emulsão”, dividindo em duas fases a solução, precipitado (parte inferior) e sobrenadante (parte superior).

Para a etapa de filtração, primeiramente deve-se realizar a limpeza do funil com ácido nítrico diluído e deixar secar. Depois de seco procedeu-se a pesagem e anotou-se o valor obtido. Montou-se o sistema de filtração composto por um funil de placa sintetizada, tromba a vácuo e kitassato e conectou-se a tromba a vácuo na torneira. A seguir, verteu-se a solução no funil e lavou-se o béquer com água destilada apenas 1 vez, para retirar possíveis contaminantes, para que pudesse iniciar o processo de filtração e obter um produto sólido de coloração branca-amarelada.

Ajustou-se a temperatura, na estufa, para 60°C ou 70°C e conectou-se a bomba de vácuo para controle da pressão reduzida (vácuo), colocou-se o filtrado obtido na estufa e deixou evaporar o resíduo de água por 24 horas. Pesou-se novamente o funil de placa sintetizada para obter o rendimento do processo.

2.1.6 Titulação potenciométrica em solução etanólica para determinação do teor de SFZ presente no material purificado

Pesou-se 0,0506 g do sulfentrazone purificado, dissolveu-se em 25 mL de álcool etílico e 25 mL de água destilada sobe agitação magnética durante 5 minutos. Posteriormente, foi titulado com o hidróxido de sódio 0,0100 mol/L.

2.1.7 Determinação por titulação potenciométrica dos valores de pK_a para SFZ em misturas binárias de solventes água/acetonitrila

Pesaram-se massas de 0,0506 g do sulfentrazone purificado e dissolveram-se em 50,00 mL de soluções de acetonitrila/água de proporções de 10 %, 20 % 30% e 40 % (v/v), sob agitação magnética durante 5 minutos. Posteriormente, as soluções de SFZ foram tituladas usando uma bureta de 20,00 mL contendo solução padrão de hidróxido de sódio 0,01 mol/L.

2.2 Resultados e discussão

2.2.1 Padronização do NaOH 0,0100 mol/L

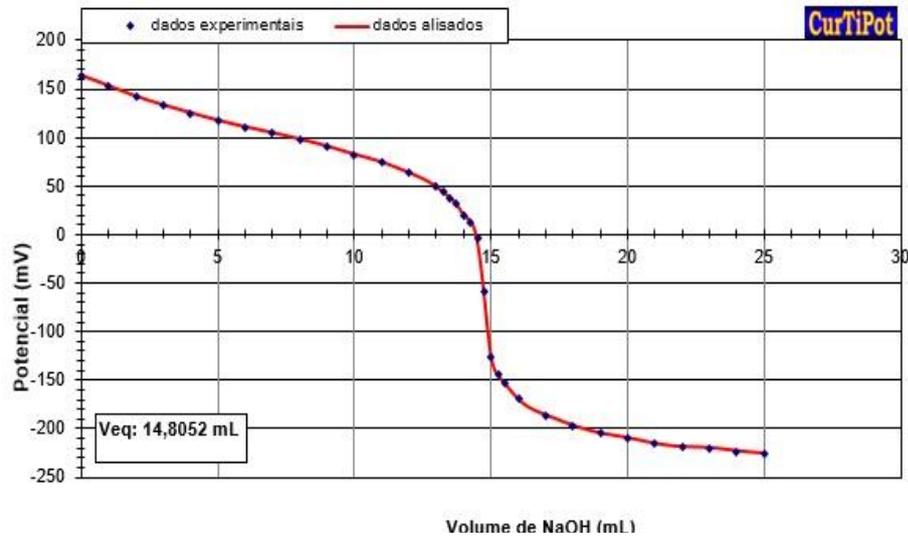
A fim de determinar com exatidão a concentração do hidróxido de sódio, realizou-se titulações com o padrão primário ácido biftalato de potássio cujos resultados são apresentados na Tabela 1. Os dados estão relacionados as médias aritméticas das concentrações do NaOH, massa de padrão e ao volume de equivalência (V_{eq}) das titulações, como apresentado na padronização de NaOH 0,01 mol/L. Esses dados são apresentados de maneira sucinta, afim de se obter a média da concentração, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR).

Tabela 1– Dados da padronização do NaOH 0,0100 mol/L e suas respectivas concentrações, desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (DPR).

Padronização	[NaOH] / mol L ⁻¹	DP / mol L ⁻¹	DPR (%)	N
1	0,01045	0,00021	2,048	4
2	0,00872	0,00015	1,740	4
3	0,00948	0,00011	1,189	4
4	0,01008	0,00015	1,465	3
5	0,00934	0,00003	0,362	3

A Figura 2 apresenta uma curva característica da titulação potenciométrica para a padronização (padronização 1 da Tabela 1) da solução de NaOH 0,01045 mol/L, em que o gráfico de potencial (mV) da cela (eletrodo de vidro combinado) versus volume de de NaOH (mL) adicionado é apresentado.

Figura 2 – Curva representativa da titulação potenciométrica de padronização de solução de hidróxido de sódio 0,01045 mol/L usando padrão primário biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Condições: massa de padrão 0,0306 g.



2.2.2 Procedimentos de extração e purificação de SFZ usando a formulação da amostra A comercial do Boral 500SC[®]

2.2.2.1 Titulação da formulação comercial de herbicida

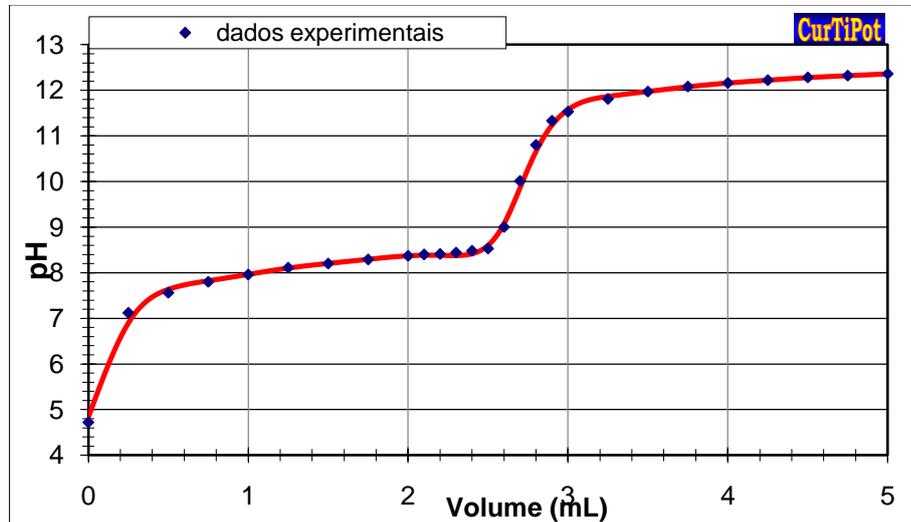
Com o intuito de determinar a concentração real de sulfentrazone presente na formulação comercial Boral 500SC[®], titulou-se como o descrito na metodologia item 2.1.5 e com a solução padronizada de NaOH descrito na seção 2.1.3. Esses dados são representados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados de titulações potenciométricas para determinação da concentração de sulfentrazone (SFZ) em formulação comercial BORAL 500SC[®].

Titulação	V _{eq} (mL)	[SFZ] (g/L)
1	2,6302	486,433
2	2,6667	493,183
3	2,6974	498,861

De acordo com a Tabela 2 foi possível obter a média aritmética da massa de sulfentrazone 492,8 g/L e desvio padrão de 6,2217g/L. A curva da titulação potenciométrica esta apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Curva característica da titulação potenciométrica da formulação comercial de herbicida diluída em água com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,9553 mol/L. Condições: titulação 1 da Tabela 3, volume titulado de 50,00 mL da amostra diluída, decorrente da diluição de 10,00 mL da formulação Boral 500SC[®] com água destilada em um balão de 250,0 mL.



Nota-se que a curva é condizente com a titulação de um ácido fraco (SFZ) com base forte (NaOH), devido ao efeito tamponante nos pontos iniciais da titulação com a formação de um sistema ácido fraco/sal de ácido fraco (SKOOG, 2010 B).

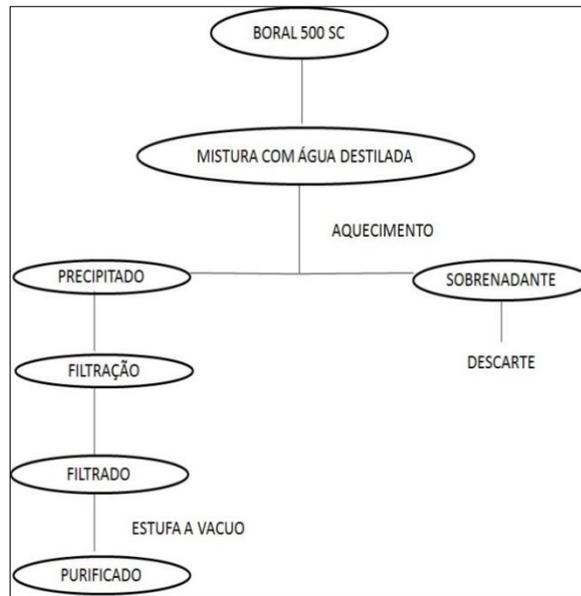
É possível observar na Figura 4 uma sigmoide com um ponto de inflexão, característica de um ácido monoprotico como do SFZ (SKOOG, 2010 B). Segundo Grey et al. (2000), no estudo de titulação do SFZ diluído em uma solução de 50% DMSO em água, foi obtida uma curva semelhante, com característica de um ácido monoprotico.

2.2.2.2 Purificação do sulfentrazone

O fluxograma da Figura 4 apresenta a partir da formulação comercial Boral 500SC[®], o procedimento de extração e purificação de SFZ.

A mistura de água destilada e formulação comercial é aquecida até o início de turvação da mistura, sob controle de temperatura, até a formação de um precipitado. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o precipitado formado é filtrado em um funil de placa sinterizada fixo em um sistema acoplado a bomba de vácuo. O sólido filtrado passa por um procedimento de secagem em uma estufa a vácuo, acondicionado em dessecador e denominado purificado.

Figura 4 – Fluxograma do processo de extração e purificação do SFZ a partir da formulação comercial.



Fonte: OLIVEIRA, 2014.

2.2.2.2.1 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 1

Realizaram-se as titulações com o SFZ purificado descrito na Tabela 3 de acordo com a metodologia 2.1.7 e com a solução padrão de NaOH (padronizado 1 da Tabela 1).

De acordo com a Tabela 3, obteve-se um teor médio de SFZ em porcentagem massa/massa no purificado de 92,65% com desvio padrão de 1,86%.

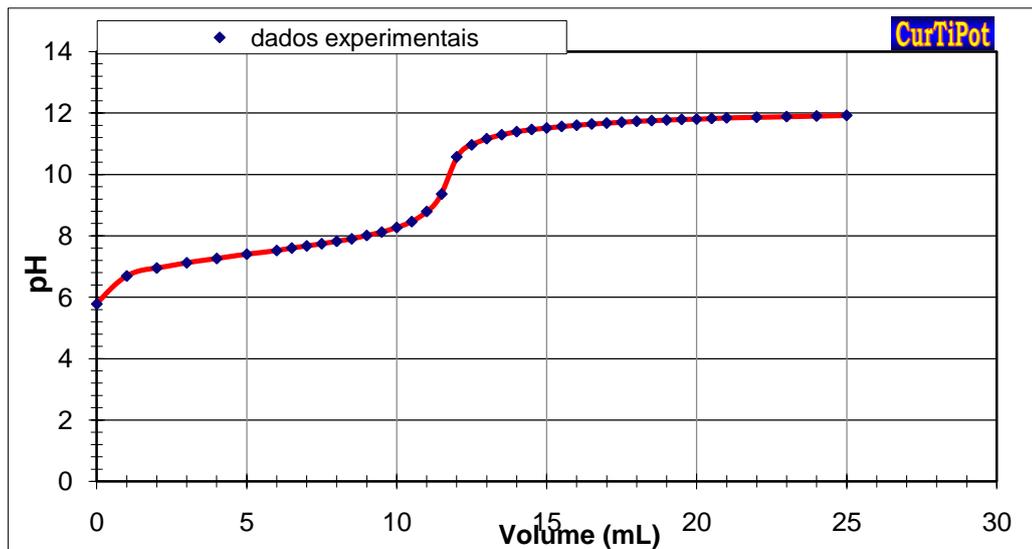
Tabela 3 – Titulação do sulfentrazone purificado da amostra A da formulação com a concentração de NaOH 0,01045 mol/L.

Titulações	Massa (g)	V _{eq} (mL)	%(m/m) de SFZ
1	0,0510	11,7103	92,90
2	0,0520	11,8531	92,23
3	0,0507	11,2434	89,73
4	0,0505	11,7289	93,97
5	0,0503	11,7431	94,46

A Figura 5 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente

água/etanol (50/50%, v/v) para determinação do teor de SFZ em %(m/m). A dissolução nesta mistura de solventes foi adotada para facilitar a dissolução completa do SFZ que não seria possível em água pura.

Figura 5 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0505 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01045 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 1 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC®.



Nota-se que a curva é condizente com a titulação de um ácido fraco (SFZ) com base forte (NaOH), devido ao efeito tamponante nos pontos iniciais da titulação com a formação de um sistema ácido fraco/sal de ácido fraco (SKOOG, 2010 A).

2.2.2.2.2 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 2 a 70 °C

Realizaram-se as titulações com o SFZ purificado descrito na Tabela 4 de acordo com a metodologia 2.1.6.4 com o NaOH (padronizado 2 da Tabela 1).

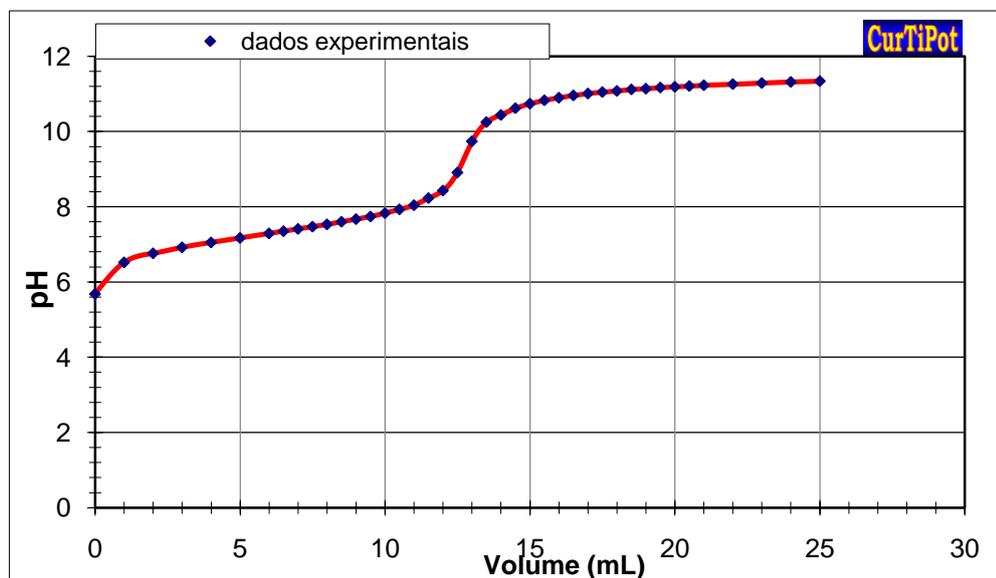
Tabela 4 – Titulação do sulfentrazone purificado da amostra A da formulação com a concentração de NaOH 0,00872 mol/L.

Titulações	Massa (g)	V _{eq} (mL)	SFZ %(m/m)
1	0,0503	12,7615	85,66
2	0,0505	12,7729	85,40
3	0,0499	12,7829	86,49

De acordo com a Tabela 4, obteve-se um teor médio de SFZ em porcentagem massa/massa no purificado de 85,85% com desvio padrão de 0,569%.

A Figura 6 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/etanol (50/50%, v/v) para determinação do teor de SFZ em %(m/m).

Figura 6 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0503 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,00872 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 2 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC®.



Nota-se que a curva é condizente com a titulação de um ácido fraco (SFZ) com base forte (NaOH), devido ao efeito tamponante nos pontos iniciais da titulação com a formação de um sistema ácido fraco/sal de ácido fraco (SKOOG, 2010 A).

2.2.2.2.3 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 3

Realizaram-se as titulações com o SFZ purificado descrito na Tabela 5 de acordo com a metodologia 2.1.7 com solução padrão de NaOH (padronizado 3 da Tabela 1).

Tabela 5 – Titulação do sulfentrazone purificado da amostra A da formulação com a concentração de NaOH 0,00948 mol/L.

Titulações	Massa (g)	V _{eq} (mL)	SFZ % (m/m)
1	0,0310	7,7646	91,94
2	0,0310	7,7539	91,81
3	0,0311	7,7563	91,54

De acordo com a Tabela 5, obteve-se um teor médio de SFZ em porcentagem massa/massa no purificado de 91,76% com desvio padrão de 0,20%.

A Figura 10 do anexo A1 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/etanol (50/50%, v/v) para determinação do teor de SFZ em % (m/m).

2.2.3 Procedimentos de extração e purificação de SFZ usando a amostra B da formulação comercial do Boral 500SC[®]

2.2.3.1 Purificação do sulfentrazone

Como o descrito no tópico 2.2.2.2, o procedimento de extração e purificação do sulfentrazone foi realizado a partir da formulação comercial Boral 500SC[®].

2.2.3.2 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 4

Realizaram-se as titulações com o SFZ purificado descrito na Tabela 6 de acordo com a metodologia 2.1.7 e com solução padrão de NaOH (padronização 4 da Tabela 1).

Tabela 6 – Titulação do sulfentrazone purificado na amostra B da formulação com a concentração de NaOH 0,01008 mol/L.

Titulações	Massa (g)	V _{eq} (mL)	SFZ %(m/m)
1	0,0510	12,7029	97,21
2	0,0506	12,7424	98,28
3	0,0509	12,7241	97,56
4	0,0512	12,7396	97,11

De acordo com a Tabela 6, obteve-se um teor médio de SFZ em porcentagem massa/massa no purificado de 97,54% com desvio padrão de 0,53%.

A Figura 11 no anexo A2 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/etanol (50/50%, v/v) para determinação do teor de SFZ em % (m/m). A dissolução nesta mistura de solventes foi adotada para facilitar a dissolução completa do SFZ que não seria possível em água pura.

2.2.3.3 Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 4

Realizaram-se as titulações com o SFZ purificado descrito na Tabela 7 de acordo com a metodologia 2.1.7 e com a solução padrão de NaOH (padronização 5 da Tabela 1).

Tabela 7 – Titulação do sulfentrazone purificado na amostra B da formulação com a concentração de NaOH 0,00934 mol/L.

Titulações	Massa (g)	V _{eq} (mL)	SFZ %(m/m)
1	0,0509	13,7779	97,89
2	0,0514	13,7946	97,05
3	0,0512	13,7868	97,38

De acordo com a Tabela 7, obteve-se um teor médio de SFZ em porcentagem massa/massa no purificado de 97,44% com desvio padrão de 0,42%.

A Figura 12 do anexo A3 representa uma curva de titulação potenciométrica como

solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/etanol (50/50%, v/v) para determinação do teor de SFZ em %(m/m).

2.2.3.4 Dados gerais das titulações para determinação do teor de sulfentrazone

Todos os dados das titulações para determinação do teor em porcentagem (massa/massa) de SFZ em material purificado obtidos pela repetição dos procedimentos de extração/purificação usando as amostras A e B da formulação estão representados na Tabela 8.

As amostras usadas neste estudo de formulação comercial do herbicida da marca Boral 500SC[®] são fabricadas e comercializadas no Brasil pela FMC. Essa formulação é do tipo suspensão concentrada contendo, segundo fabricante, 500g/L de sulfentrazone em conjunto de outros ingredientes como dimetilpolisiloxano (FMC, 2005) presente na amostra A de formulação estudada e etilenoglicol (FMC, 2015) presente na amostra B da formulação estudada.

Os procedimentos de extração/purificação do SFZ usando na amostra A da formulação de amostra com etapa de secagem em estufa a vácuo a 60 °C resultaram em teores de SFZ no material purificado de 91,8 a 92,7 % (m/m). Para a mesma amostra de formulação e usando secagem a 70 °C, o teor diminuiu para 85,9 % (m/m) indicando que a secagem deve-se ser realizada na temperatura de 60 °C a mesma usada para a precipitação.

Usando a amostra B, o teor de SFZ no material purificado foi significativamente maior variando entre 97,4 e 97,5% (m/m). Essa diferença pode ser relacionada a composição da amostra.

Tabela 8 – Dados gerais das titulações para determinação do teor de sulfentrazone no material purificado em diversos procedimentos de extração e purificação.

Amostra	Extração e purificação	Temp. de secagem (°C)	[NaOH] (mol/L)	% (m/m)	DP (%)	DPR (%)
A	1	60	0,01045	92,65	1,8563	2,00
	2	70	0,00872	85,85	0,5693	0,66
	3	60	0,00948	91,76	0,2040	0,22
B	4	60	0,01008	97,54	0,5297	0,54
	4	60	0,00934	97,44	0,4232	0,43

2.2.3.5 Determinação dos valores de pK_a de sulfentrazone em misturas de solventes binárias acetonitrila/água por titulações potenciométricas

O intuito das análises foi determinar o pK_a do SFZ em soluções binárias de acetonitrila/água em diferentes proporções e determinar por figuras de mérito o valor extrapolado de pK_a do SFZ em água. Realizaram-se as titulações com o SFZ purificado 4 descrito de acordo com a metodologia 2.1.8 com a solução de NaOH padronizada.

A Tabela 9 apresenta os dados das titulações potenciométricas do SFZ em solução de 10% (v/v) de acetonitrila.

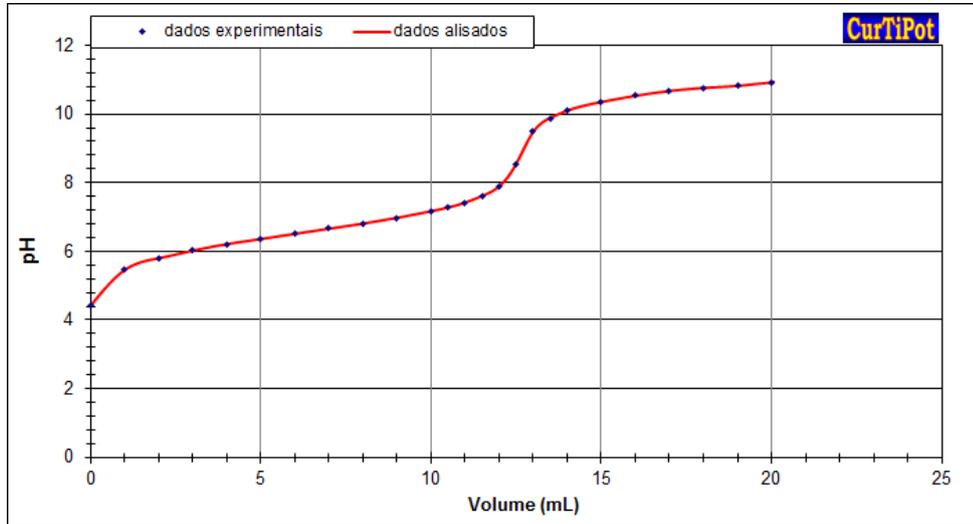
Tabela 9 – Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 10% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.

Titulação	Massa (g)	V_{eq} (mL)	pK_a
1	0,0508	12,3075	6,53 ₀₄
2	0,0511	12,6683	6,51 ₈₅
3	0,0510	12,6826	6,56 ₁₆
4	0,0510	12,2963	6,61 ₆₇

De acordo com a Tabela 9, obteve-se a média do pK_a de 6,56 com desvio padrão de 0,04.

A Figura 7 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/acetonitrila (90/10%, v/v) para determinação do pK_a . A dissolução nesta mistura de solventes foi adotada para facilitar a dissolução completa do SFZ que não seria possível em água pura.

Figura 7 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0510 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (10% ACN: 90% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 3 mostrada na Tabela 10, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação.



A Tabela 10 apresenta os dados das titulações potenciométrica do SFZ em solução de 20% (v/v) de acetonitrila.

Tabela 10 – Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 20% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.

Titulação	Massa (g)	V _{eq} (mL)	pK _a
1	0,0510	12,2706	6,64 ₈₂
2	0,0509	12,1923	6,65 ₄₅
3	0,0510	12,6683	6,65 ₃₇
4	0,0509	12,6543	6,61 ₈₃

De acordo com a Tabela 10, obteve-se a média do pK_a de 6,64 com desvio padrão de 0,02. A Figura 13 no anexo A4 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/acetonitrila (80/20%, v/v) para determinação do pK_a.

A Tabela 11 apresenta os dados das titulações potenciométrica do SFZ em solução de 30% (v/v) de acetonitrila.

Tabela 11 – Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 30% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.

Titulação	Massa (g)	V _{eq} (mL)	pK _a
1	0,0508	12,3711	6,78 ₅₆
2	0,0506	12,3513	6,78 ₆₂
3	0,0512	14,1939	6,79 ₂₂
4	0,0513	14,1983	6,76 ₉₅

De acordo com a Tabela 11, obteve-se a média do pK_a de 6,78 com desvio padrão de 0,01. A Figura 14 no anexo A5 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/acetonitrila (70/30%, v/v) para determinação do pK_a.

A Tabela 12 apresenta os dados das titulações potenciométrica do SFZ em solução de 40% (v/v) de acetonitrila.

Tabela 12 – Titulação do sulfentrazone purificado 4 dissolvido em 50,00 mL de mistura água/acetonitrila 40% (v/v) com a solução de NaOH 0,01008 mol/L.

Titulação	Massa (g)	V _{eq} (mL)	pK _a
1	0,0508	13,7764	6,84 ₄₇
2	0,0512	14,2050	6,91 ₀₄
3	0,0513	13,8917	6,90 ₃₆
4	0,0510	13,7258	7,00 ₃₂

De acordo com a Tabela 12, obteve-se a média do pK_a de 6,95 com desvio padrão de 0,05.

A Figura 15 no anexo A6 representa uma curva de titulação potenciométrica como solução padrão de NaOH de uma massa conhecida de sulfentrazone purificado dissolvida em mistura solvente água/acetonitrila (60/40%, v/v) para determinação do pK_a.

Os valores de pK_a do SFZ em soluções de misturas binárias de diferentes composições de acetonitrila/água (10, 20, 30 e 40% , v / v) estão apresentadas na Tabela 13. As médias e desvios padrão de pK_a foram calculadas a partir dos dados de titulações realizadas em quadruplicata.

Tabela 13 – Valores médios e desvio padrão determinados de pK_a para sulfentrazone em função da porcentagem de acetonitrila em volume, %ACN (v/v) ou da fração molar de acetonitrila, X_{ACN} , na mistura acetonitrila/água. Valores de desvio padrão estão apresentados entre parênteses.

% ACN (v/v)	X_{ACN}	pK_a
10	0,00085	6,55 ₆₈ (0,04 ₃₈₇)
20	0,00191	6,64 ₃₇ (0,01 ₇₁₅)
30	0,00327	6,78 ₃₄ (0,00 ₉₇₂)
40	0,00508	6,94 ₈₉ (0,04 ₉₅₁)

Usando os dados apresentados na Tabela 13, foram construídas figuras de mérito com finalidade de determinar por extrapolação o valor de pK_a para SFZ em água pura, ou seja, na ausência de adição de acetonitrila (ACN), condição que experimentalmente não é possível de se estabelecer devido à baixa solubilidade relativa do SFZ em água.

A Figura 8 apresenta o gráfico que correlaciona o valor de pK_a determinado com a porcentagem de ACN em volume na solução água/ACN. O gráfico de pK_a vs. %ACN (v/v) não apresenta evidente relação linear entre estes parâmetros. Portanto, a interpolação dos dados foi realizada para outros tipos de curva segundo modelos matemáticos.

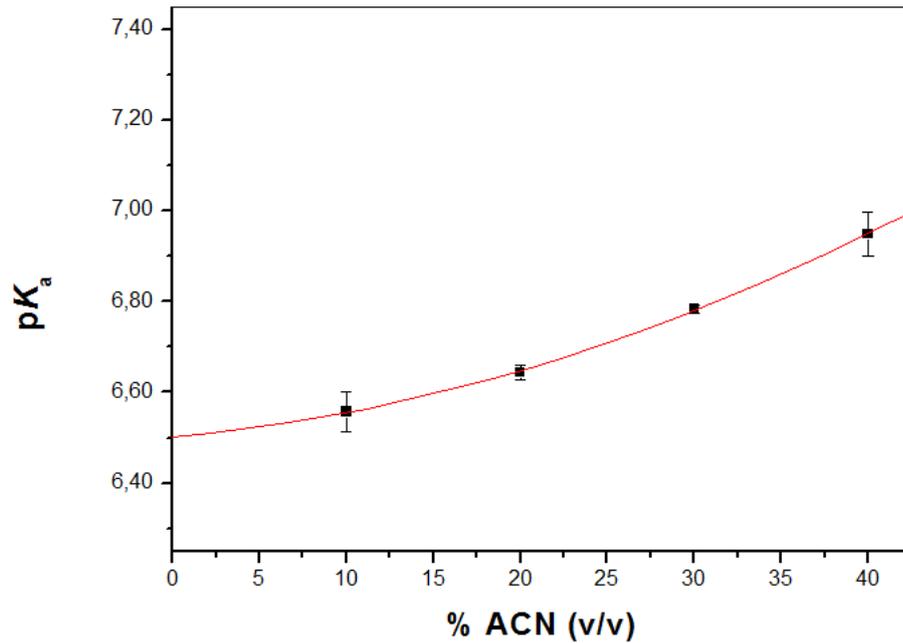
Usando regressão polinomial, foi constatado que o pK é dependente da %ACN (v/v) segundo um polinômio de 2ª ordem ($Y = A + B_1 * X + B_2 * X^2$) expresso pela equação matemática:

$$pK_a = 6,50249 + 0,00333 \%ACN (v/v) + 0,0001966 [\%ACN (v/v)]^2$$

Conforme pode ser visualizado na Figura 8, a interpolação dos dados usando o polinômio de 2ª ordem é bastante adequada e confirmada pelos valores de parâmetros estatísticos ($R^2 = 0,99959$; DP = 0,00604 e P = 0,02033 para n = 4)

Pela regressão polinomial de 2ª ordem, o valor extrapolado do pK_a para SFZ (ou seja, 0% de ACN (v/v) na Figura 14) é de $6,50_2 \pm 0,017$.

Figura 8 – Dependência do pK_a em função da porcentagem em volume de ACN na mistura ACN/água.



A Figura 9 apresenta o gráfico que correlaciona o valor de pK_a determinado com a fração molar de ACN (X_{ACN}) na mistura água/ACN. O gráfico de pK_a vs. X_{ACN} apresenta evidente relação linear entre estes parâmetros. Esta estratégia de correlação linear do pK_a com a X_{ACN} foi adotada por Demiralay e Yilmaz (2012) na determinação de pK_a de antiinflamatórios em água usando dados de pK_a obtidos em misturas binárias ACN/água.

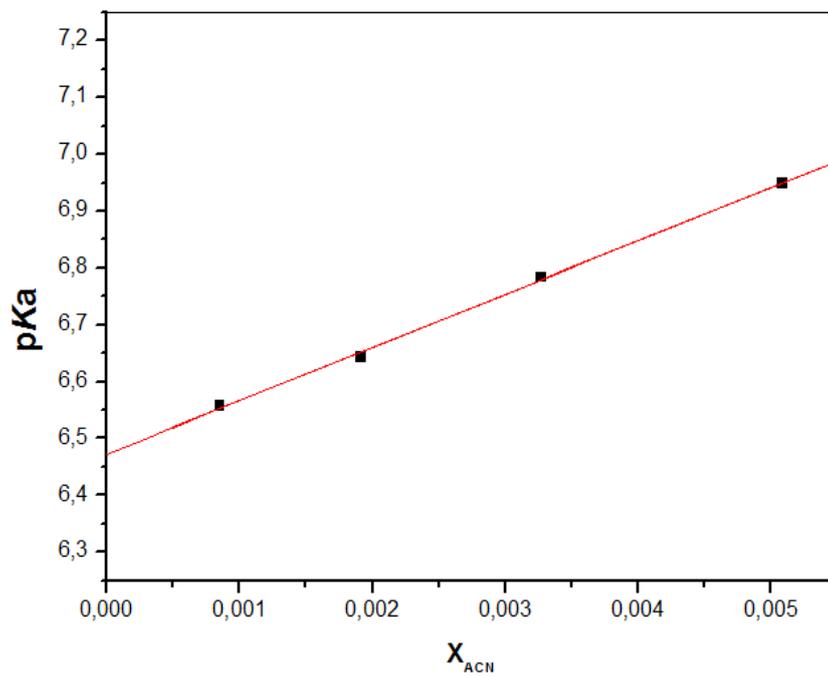
Usando regressão linear, foi constatado que o pK_a varia linearmente com a X_{ACN} segundo a equação matemática:

$$pK_a = 6,47264 + 93,75882 X_{ACN}$$

Conforme pode ser visualizado na Figura 9, a interpolação dos dados usando a regressão linear é bastante adequada e confirmada pelos valores de parâmetros estatísticos ($r = 0,99941$; $DP = 0,00723$ e $P = 0,000592393$ para $n = 4$).

Pela regressão linear, o valor extrapolado de pK_a para SFZ em água (ou seja, $X_{ACN} = 0$ na Figura 15) é de $6,47_3 \pm 0,007$.

Figura 9 – Dependência do pK_a com a fração molar de ACN na mistura ACN/água.



3 CAPÍTULO

3 Conclusões

A concentração de SFZ na amostra A da formulação de Boral 500SC[®] determinada por titulação potenciométrica foi de 492,8 g/L, bastante próxima do valor rotulado pelo fabricante (500 g/L).

A análise de temperatura no processo de purificação do SFZ da amostra A da formulação a 60 °C, nota-se um melhor desempenho quando comparado ao processo de purificação a 70 °C. Provavelmente, o material purificado quando exposto a temperaturas superiores a 60 °C pode sofrer um processo de degradação, diminuindo os valores do teor do SFZ.

Com o procedimento proposto de extração de SFZ da formulação comercial do Boral 500SC[®], obtiveram-se teores de SFZ no material purificado extraído da amostra A da formulação de até 93,23% e extraído da amostra B da formulação de 97,54%. Essa diferença pode ser justificada por possível degradação na amostra A da formulação, devido ao tempo prolongado do uso no decorrer dos estudos, já que na amostra B da formulação recém adquirida, apresentou dados mais significativos. Contudo, alterações dos componentes da formulação pelo fabricante podem ter ocorrido, embora não possíveis de confirmação pelas técnicas usadas neste estudo.

Para o estudo da determinação de pK_a em soluções binárias água/acetonitrila (ACN) a 25,0 °C, obtiveram-se valores extrapolados de pK_a em água pura de 6,50 usando correlação polinomial de ordem 2 obtida pelo gráfico de pK_a versus porcentagem em volume de ACN, e de 6,47 a partir da correlação linear do gráfico de pK_a versus fração molar de ACN. Os dados obtidos a temperatura de 25 °C por potenciometria foram bastante concordantes com o valor da literatura de 6,56 determinado para temperatura de 20 °C pela técnica de espectrofotometria.

REFERÊNCIAS

ANVISA, 2004. Índice Monográfico do Sulfentrazone. Disponível em <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[8489-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[8489-1-0].PDF)>. Acesso em 12 maio de 2016.

BLANCO, F. M. G. Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar. In: **Reunião Itinerante De Fitossanidade Do Instituto Biológico**, 9, 2003, Catanduva. *Anais*. [São Paulo]: Instituto Biológico, p. 83-89, 2003.

CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, agosto 2015** - Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília , 2013.

CURTIPOT. Disponível em:< <http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>>. Acesso em 30 de jul. de 2016.

DEMIRALAY, EBRU ÇUBUK; YILMAZ, HÜLYA. Potentiometric pKa Determination of Piroxicam and Tenoxicam in Acetonitrile-Water Binary Mixtures. **SDU Journal Of Science (e-journal)**, Isparta, v. 7, n. 1, p.34-44, abr. 2012.

FMC. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: Boral 500 SC**, 2005. Disponível em:< <https://www.fmcagricola.com.br/portal/produtos/pdf/Boral%20500%20SC%20-%20FISPQ.pdf>>. Acesso em 30 jul. 2016.

FMC. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: Boral 500 SC**, 2015. Disponível em: <https://www.fmcagricola.com.br/bula_geraPDFAprov.aspx?cod=1403>. Acesso em 28 març. 2016.

GREY, T. L.; WALKER, R. H.; WEHTJE, G. R.; ADAMS JR, J.; DAYAN, F. E.; WEETE, J. D.; HANCOCK, H. G.; KWON, O.. Behavior of Sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gel and cation saturated soils. **Weed Science**, v. 48, p. 239-247, 2000.

KRAMER, G. F., 1994. **Memorandum**. Office of Prevention , Pesticides and Toxic Substances. Washington, DC: Environmental Protection Agency (EPA). Disponível em < http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_25-Apr-94.pdf >. Acesso em 21 jan. 2015.

LAVORENTI, A., et al. **Comportamento de pesticidas em solos - Fundamentos**. Piracicaba: 2003.

MARTINEZ, C. O.; SILVA , C. M. M. S.; FAY, E. F.; ABAKERLI, R. B.; MAIA, A. H. N.; DURRANT, L. R.. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, n.47, p. 56-62, 2008.

OLIVEIRA, SIMONE LAILA ANDRADE DE. **ESTUDOS ELETROANALÍTICOS E ESPECTROSCÓPICOS DO HERBICIDA SULFENTRAZONE**. 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Recursos Naturais, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados, 2014.

RICHARDSON, M. Pesticides—friend or foe? *Water Sci. Technol.*, 37, 19-25, 1998.

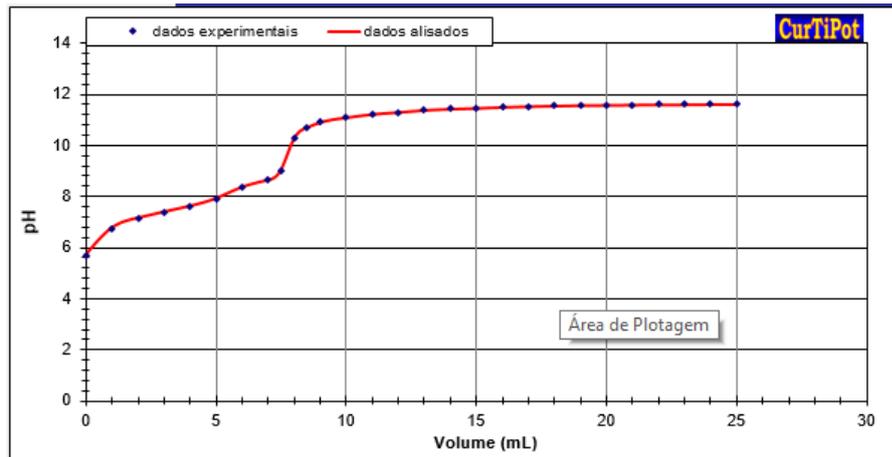
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**.8.ed. São Paulo – SP: Cengage Learning, p. 627 -666, 2010 A.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**.8.ed. São Paulo – SP: Cengage Learning, p. 350- 374, 2010 B.

ANEXO

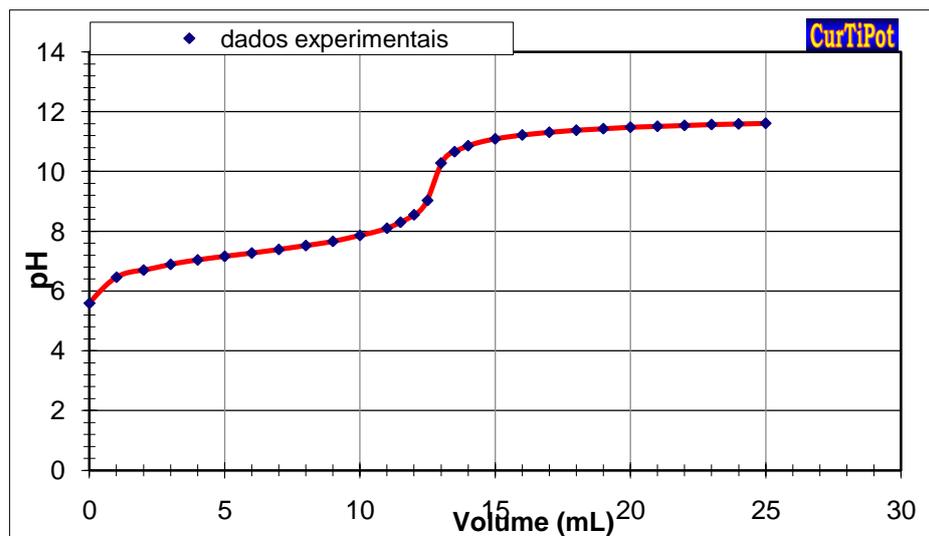
A1) Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 3

Figura 10 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0311 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,00948 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 3 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC®.



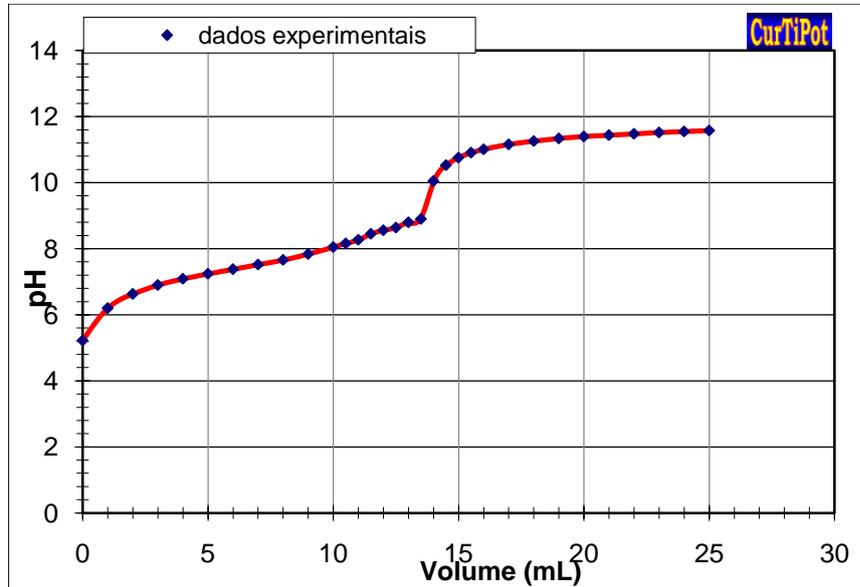
A2) Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 4

Figura 11 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0512 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01008 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 4 usando a amostra A da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC®.



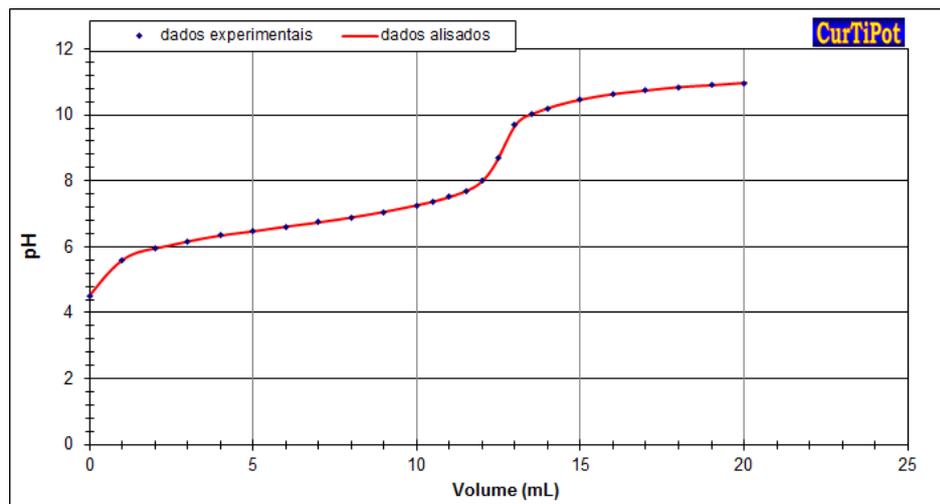
A3) Titulação potenciométrica do SFZ presente no material purificado 4

Figura 12 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0514 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura solvente água/etanol (50:50%, v/v) com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,00934 mol/L. Condições: material purificado obtido na purificação 4 usando a amostra B da formulação comercial de herbicida BORAL 500SC®.



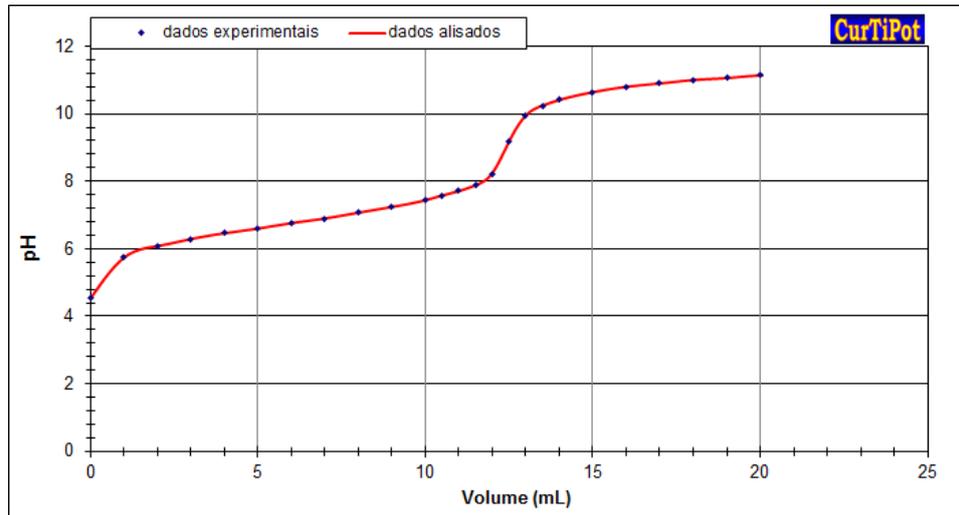
A4) Determinação dos valores de pK_a de sulfentrazone em misturas de solventes binárias acetonitrila/água por titulações potenciométricas

Figura 13 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0510 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (20% ACN: 80% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 3 mostrada na Tabela 11, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação.



A5) Determinação dos valores de pK_a de sulfentrazone em misturas de solventes binárias acetonitrila/água por titulações potenciométricas

Figura 14 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0508 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (30% ACN: 70% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 1 mostrada na Tabela 12, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação.



A6) Determinação dos valores de pK_a de sulfentrazone em misturas de solventes binárias acetonitrila/água por titulações potenciométricas

Figura 15 – Curva da titulação potenciométrica de 0,0508 g do material purificado dissolvido em 50,0 mL de mistura ACN/água (40% ACN: 60% água, v/v) com solução de hidróxido de sódio 0,01008 mol/L. Condições: titulação 1 mostrada na Tabela 13, material purificado obtido a partir da amostra B da formulação.

