DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO SULFENTRAZONE DE FORMULAÇÃO COMERCIAL DE HERBICIDA E DETERMINAÇÃO DE SUA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO (pK_a) POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

DEVELOPMENT OF SULFENTRAZONE EXTRACTION PROCEDURE FROM COMMERCIAL HERBICIDE FORMULATION AND DETERMINATION OF ITS IONIZATION CONSTANT (pK_a) BY POTENTIOMETRIC TITRATION

OLIVEIRA, Simone Laila Andrade¹, SILVA, Érica Amorim¹, PAULA, Laís Zacheu², CARDOSO, Claudia Andrea Lima^{1,2}, ARRUDA, Gilberto José^{1,2}, ANDRADE, Luis Humberto Cunha¹, FIORUCCI, Antonio Rogério^{1,2*}

¹Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais, Centro de Estudos em Recursos Naturais (CERNA), Rod. Dourados-Itahum, Km 12, C.P. 351, cep 79804-970, Dourados, MS, Brasil. (fone: +55 67 3902 2652)

²Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade Universitária de Dourados, Curso de Química Industrial, Rod. Dourados-Itahum, Km 12, C.P. 351, cep 79804-970, Dourados, MS, Brasil. (fone: +55 67 3902 2686).

* Autor correspondente
e-mail: arfiorucci@yahoo.com.br

Received 13 July 2017; received in revised form 14 November 2017; accepted 15 November 2017

RESUMO

O herbicida sulfentrazone (SFZ) é amplamente utilizado em culturas de soja e cana de açúcar, apesar de ser classificado como muito perigoso ao ambiente. Para minimizar entraves para o desenvolvimento de pesquisas com esse herbicida devido ao elevado custo de aquisição do seu padrão analítico e a disponibilidade de poucos distribuidores para aquisição do padrão no país, foi desenvolvido um procedimento de extração e purificação do SFZ a partir de uma formulação comercial de herbicida disponível no Brasil. Usando as condições experimentais mais adequadas estabelecidas para a execução do procedimento de extração, o teor de SFZ no sólido resultante após extração e secagem foi de 97,5 % (m/m), valor determinado por titulações potenciométricas ácido-base. Para caracterização do sólido obtido neste procedimento, o material foi investigado por análise térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) e por espectroscopia fotoacústica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-PAS) para confirmação da presença de grupos funcionais presentes na molécula de SFZ. A análise térmica do sólido resultante da extração indicou processos de fusão, degradação térmica e volatilização do SFZ durante seu aquecimento. Por meio das titulações potenciométricas do sólido purificado dissolvido em misturas binárias água /acetonitrila (ACN) foi possível determinar a constante de ionização ácida (pK_a) do SFZ em água a 25,0°C. Por este estudo, obteve-se valor extrapolado de pK_a em água de 6,45 a partir da correlação linear do gráfico de pK_a versus fração molar de ACN. O valor obtido a temperatura de 25,0°C por potenciometria neste estudo é bastante próximo do valor da literatura de 6,56 determinado a 20°C pela técnica de espectrofotometria. Contudo, o valor de pK_a para SFZ determinado por titulações potenciométricas de soluções diluídas das formulações comerciais foi bastante superior ao de 6,56, indicando que o grau de ionização do SFZ em condições de aplicação do herbicida possa ser bastante distinto na presença de possíveis adjuvantes presentes na formulação comercial do herbicida.

Palavras-chave: Aril triazolinonas; extração por ponto de névoa; constante de dissociação ácida

ABSTRACT

The herbicide sulfentrazone (SFZ) is widely used in soybean and sugarcane crops, although it is classified as very dangerous to the environment. To minimize barriers to the development of research with this herbicide due to the high cost of acquisition of its analytical standard and the availability of few distributors to acquire the standard in the country, a procedure of extraction and purification of SFZ was developed from a commercial herbicide formulation available in Brazil. Using the most suitable experimental

conditions established for the extraction procedure, the SFZ content in the resulting solid after extraction and drying was 97.5% (m/m), which value was determined by acid-base potentiometric titrations. To characterize the solid obtained in this procedure, the material was studied by thermal analysis (thermogravimetry and differential scanning calorimetry) and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS) to confirm the presence of functional groups present in the SFZ molecule. Thermal analysis of the solid resulting from the extraction indicated processes of melting, thermal degradation and volatilization of the SFZ during its heating. By potentiometric titrations of the purified solid dissolved in water/acetonitrile (ACN) binary mixtures, it was possible to determine the ionization constant (pK_a) of SFZ in water at 25.0°C. By this study, extrapolated value of pK_a in water is 6.45 obtained from the linear correlation of pK_a versus molar ACN fraction plot. The value obtained at 25.0 °C by potentiometry in this study is quite close to the literature value of 6.56 determined at 20 °C by the spectrophotometric technique. However, the pK_a value determined by potentiometric titrations of dilute solutions of the SFZ commercial formulations was much higher than that of 6.56, indicating that the degree of ionization of SFZ under herbicide application conditions can be quite distinct in the presence of possible adjuvants present in the commercial formulation of the herbicide.

Keywords: Aryl triazolinones; cloud point extraction; acid dissociation constant.

INTRODUÇÃO

O sulfentrazone, N-{2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-3-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]fenil}metanosulfonamida, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 1, pertence a classe química das ariltriazolinonas (Anvisa, 2016) e apresenta ampla utilização mundial como ingrediente ativo de herbicidas pré-emergentes, em culturas de soja e cana de açúcar, garantindo bons resultados no controle de ervas daninhas e gramíneas (Chen, 2003; Blanco *et al.*, 2010; Monquero *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2013).

As ariltriazolinonas constituem uma classe de compostos que despertam muito interesse devido às suas características únicas que lhe conferem propriedades biológicas, como agentes reguladores da pressão arterial, e propriedades herbicidas, sendo considerada uma das classes mais importantes de herbicidas que agem inibindo a enzima protóx-protoporfirogênio oxidase (Wu *et al.*, 2010).

Figura 1: Fórmula estrutural do Sulfentrazone

Os herbicidas são substâncias amplamente utilizadas para melhorar a produtividade agrícola e respondem por 49% do consumo mundial de pesticidas (Arroyo *et al.*,

2011) e representam um terço da receita gerada pela venda destes produtos. Dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (Sindag, 2016) revelam um aumento de 14% nas vendas de agrotóxicos no Brasil em 2013, em relação ao ano anterior.

Uma ampla utilização do herbicida sulfentrazone (SFZ) ocorre em culturas de soja e cana de açúcar, apesar deste ser classificado como muito perigoso ao ambiente (Agrofit, 2015) tendo baixos valores de tolerância (0,15 ppm) estabelecidos nos EUA para seus resíduos e alguns de seus metabólitos em alimentos (EPA, 2016).

Mesmo com seu uso difundido como herbicida para melhorar a produtividade agrícola (Arroyo *et al.*, 2011), ainda são encontrados poucos estudos disponíveis com o herbicida SFZ, em solos brasileiros, sendo que alguns desses estudos foram desenvolvidos utilizando reagentes de grau técnico (91,93% de pureza) (Martinez *et al.*, 2008). Alguns entraves como o alto custo de aquisição do padrão analítico do SFZ, a baixa oferta de fornecedores no país, e até mesmo, a complexidade de síntese alternativa a industrial, a exemplo da realizada por Kai *et al.* (2012), podem dificultar ou inviabilizar o desenvolvimento das pesquisas com SFZ utilizando reagentes de elevada pureza como de grau padrão analítico.

Neste contexto, este trabalho propõe uma alternativa de obtenção de SFZ com boa pureza do reagente usando procedimento de extração a partir de uma formulação comercial de herbicida, procedimento esse de baixa complexidade de execução, além de economicamente viável. Para auxiliar na análise qualitativa do material obtido pelo procedimento de extração proposto, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de

absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de análise térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial).

Explorando as propriedades de ácido fraco do SFZ (Kramer, 1994; Grey *et al.*, 2000), a potenciometria foi empregada neste estudo para a detecção do ponto final de titulações de neutralização ácido-base, possibilitando a análise quantitativa do teor de SFZ no sólido obtido pelo procedimento de extração proposto. A potenciometria possibilita medidas de pH com boa repetibilidade, devido a excelente resposta do eletrodo de vidro com facilidade de automatização das medições experimentais ou possibilidade de uso em muitos solventes puros e misturas binárias (Demiralay e Yilmaz, 2012). Essas titulações também permitiram a determinação de valores de pK_a em condições experimentais ainda não descritas na literatura para este pesticida. O pK_a é um parâmetro físico-químico importante que permite conhecer possíveis efeitos produzidos pelas substâncias em sistemas biológicos incluindo o meio ambiente (Babic *et al.*, 2007). O conhecimento do valor de pK_a e de outras propriedades físico-químicas para um pesticida possibilita prever a tendência desse pesticida em ser carregado para a água, o solo ou o ar prevendo suas rotas de destino e o transporte do composto químico (Silva, 2004).

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 ao comportamento ambiental do pesticida 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) e 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 para suas formas logarítmicas pK_a ou pK_b ($pK = -\log K$), e representam o comportamento dessas moléculas com caráter de ácido fraco ou de base fraca, respectivamente, quanto a tendência de se ionizarem em água. Os valores dessas constantes são importantes, pois definem a faixa de pH na 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 mobilidade no perfil do solo. Uma importância prática 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).

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico, sem qualquer purificação adicional, e as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada ou ultrapura (Sistema Milli-Q, Millipore). Sulfentrazone (99,5%, m/m) e hidrogenoftalato de potássio (P.A., 99,95-100,05% (m/m)) foram usados como reagentes de grau padrão analítico e adquiridos de Chemservice® e Vetec®, respectivamente. Acetonitrila, grau HPLC (J.T. Baker®, 99,99%) e etanol P.A. (Dinâmica®, 96%) foram usados como solventes. Hidróxido de sódio, micropérolas P. A. (Vetec®, 98% (m/m)) foi usado na preparação de soluções usadas como titulante.

A formulação comercial utilizada no estudo foi Boral 500SC®, 50% (m/v), da FMC Química do Brasil. Duas amostras de formulação foram utilizadas no estudo, uma adquirida em lojas de insumos agrícolas (em dezembro de 2012), e outra por doação de representante comercial da FMC (fevereiro de 2016).

As soluções de hidróxido de sódio (NaOH 1 ou 0,01 mol L⁻¹), usadas como titulante nas titulações potenciométricas para determinação do teor de SFZ, nas amostras de formulação comercial ou nos sólidos obtidos por procedimento de extração proposto, foram preparadas livre de carbonatos (CO₃²⁻/HCO₃⁻¹). Inicialmente, a água destilada foi aquecida até ebulição para remoção do dióxido de carbono dissolvido. Posteriormente, as soluções foram preparadas dissolvendo as lentilhas de hidróxido de sódio na água previamente aquecida. As soluções de hidróxido de sódio foram padronizadas com o padrão primário hidrogenoftalato de potássio (KHC₈H₄O₄) também por titulações potenciométricas com eletrodo de vidro, em triplicata (Feinstein, 1981).

A concentração de NaOH foi determinada por tratamento das curvas de pH versus volume sendo os volumes de equivalência determinados pelo método de primeira derivada. A primeira derivada apresenta um valor no ponto de inflexão da curva de titulação, que inicia próximo de zero antes do ponto final até atingir o máximo no ponto final, voltando a quase zero após o ponto final (Pereira *et al.*, 2011).

Para a calibração do medidor de pH, utilizam-se soluções de pH 4,00 (hidrogenoftalato de potássio 0,05 mol/L) e de pH 7,00 (0,0110 mol/L de fosfato de potássio monobásico, e 0,0130 mol/L de fosfato de sódio dibásico).

2.2. Materiais e equipamentos

As massas dos reagentes e de amostras de SFZ analisadas, resultante do procedimento de extração proposto, foram medidas com uma balança analítica (Sartorius BL260S).

As titulações potenciométricas foram realizadas com medidor de pH TECNAL, modelo TEC 3MP, agitador HANNA Instruments MAGNETIC STIRRER HI 190M e eletrodo combinado para medida de pH (eletrodo combinado de vidro para medidas de pH em meio alcoólico, SENSOGLASS SA02 N/S:0016/13, com sistema de referência Ag/AgCl, diafragma anular e solução interna de LiCl 2 mol L⁻¹ em etanol, ou eletrodo de vidro universal para medidas de pH em meio aquoso com sistema de referência Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹ e diafragma de pino cerâmico).

As análises por FTIR-PAS empregaram um espectrofotômetro THERMO NICOLET, Nexus 670, com detecção por fotoacústica na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. O espectrofotômetro possui resolução de 16 cm⁻¹ e 128 varreduras.

As análises térmicas (termogravimetria – TG - e calorimetria exploratória diferencial - DSC) foram realizadas em analisador térmico simultâneo TG/DSC, modelo STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) em cadinho de Pt/Rh sob atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de gás: 20 mL min⁻¹) usando massa de amostra de 27,416 mg.

Uma chapa aquecedora Nova Ética modelo 208 foi usada para aquecer soluções durante o processo de extração do SFZ da formulação comercial. Para o processo de

secagem do material sólido contendo SFZ, obtido no processo de extração, utilizou-se uma estufa à vácuo Nova Ética (modelo 440/D) acoplada a bomba de vácuo Quimis Q-355B.

2.3 Determinação da concentração de SFZ na formulação comercial

A etapa de determinação da concentração de SFZ, na formulação comercial de herbicida, foi realizada por titulação potenciométrica ácido-base. Uma alíquota de volume conhecido da formulação foi diluída com água destilada e deionizada em balão volumétrico. Em seguida, alíquotas da amostra diluída foram tituladas com solução padrão de NaOH (0,9553 ou 1,035 mol L⁻¹).

2.4 Desenvolvimento do procedimento de extração de SFZ da formulação

A mistura de volumes idênticos (10,0 mL) de formulação comercial de herbicida e água destilada e deionizada foi aquecida (60 °C) com controle de temperatura levando a turvação da mistura, separação de fases, com formação de um precipitado. O aquecimento foi mantido por um período de tempo conhecido (30 ou 60 min.). Após esse período e a temperatura retornar a ambiente, o sólido formado foi filtrado em um cadinho de vidro (Gooch) com placa porosa, fixado em um sistema acoplado a tromba de vácuo. O material filtrado foi submetido à secagem em uma estufa a vácuo por 24 horas, e depois acondicionado em dessecador e denominado purificado. A secagem a vácuo foi adotada para evitar temperaturas elevadas de secagem e pelo fato de o SFZ não ser volátil, apresentando baixa pressão de vapor de 1,0x10⁻⁹ mmHg na temperatura de 25°C (EPA, 2017). Neste procedimento de extração, foram empregados os tempos de aquecimento de 30 e 60 min e as temperaturas para secagem de 60 e 70°C para avaliar o efeito do tempo e da temperatura sobre o teor de SFZ no sólido purificado.

2.5 Caracterização do material purificado

Para determinação do teor de SFZ no sólido obtido pelo processo de extração, foram

realizadas titulações potenciométricas com eletrodo de vidro, utilizando massas conhecidas do sólido contendo SFZ, diluídas em mistura solvente etanol (P.A.) e água. A mistura dos solventes foi adotada para facilitar a dissolução do sólido devido à baixa solubilidade do SFZ em água.

Este material também foi caracterizado por espectroscopia fotoacústica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-PAS) e análise térmica (TG e DSC), após ser mantido em estufa a vácuo para eliminar resíduos de água por 24 horas. FTIR-PAS foi também usada para obter absorção espectral do padrão analítico de sulfentrazone na região do infravermelho médio.

2.6 Determinação por titulação potenciométrica dos valores de pK_a do SFZ em misturas binárias água/acetonitrila

Foram pesadas massas conhecidas entre 50,6 e 51,3 mg (com precisão de $\pm 0,1$ mg) de SFZ obtido pelo procedimento de extração proposto e dissolvidas em 50,0 mL de soluções de acetonitrila (ACN)/água com proporções de 10%, 20% 30% e 40% (v/v) em ACN, sob agitação magnética durante 5 minutos. Posteriormente, as soluções de SFZ foram tituladas com solução padrão de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em quadruplicata, para cada mistura binária ACN/água.

2.7 Tratamento matemático das curvas de titulação

O tratamento das curvas de pH versus volume de titulante das titulações, para a obtenção de valores de pK_a e a concentração do SFZ nas amostras, foi realizado com o programa CurTiPot, versão 3.6.1 para MS-EXCEL (Gutz, 2015). O programa foi utilizado usando o módulo "Análise I", que possibilita a determinação precisa e automática das inflexões (pontos finais, volumes de equivalência) usando as curvas de primeira derivada por interpolação com alisamento. Uma vez determinado o ponto final (volume) após interpolação dos dados com alisamento e usando a equação de Henderson-Hasselbalch, é possível obter para metade deste volume o valor de pH, situação em que $\text{pH} = pK_a$

(Pereira *et al.*, 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1 Determinação da concentração de SFZ em amostras de formulação comercial

A etapa inicial do estudo representada pela dosagem da concentração de SFZ nas amostras de formulação comercial de herbicida foi realizada com a técnica de titulação potenciométrica. As amostras utilizadas foram de formulação comercial de herbicida da marca Boral 500SC[®] fabricada e comercializada no Brasil pela FMC. Essa formulação é do tipo suspensão concentrada contendo, segundo fabricante, 500 g L^{-1} de sulfentrazone, e outros ingredientes como etilenoglicol (FMC, 2005 e FMC, 2016) e dimetilpolisiloxano FMC, 2005), descritos na Tabela 1. O etilenoglicol é utilizado com função anticongelante em formulações agroquímicas de suspensões concentradas (SC). O dimetilpolisiloxano, também conhecido dimetilsilicona e polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero com funções de surfactante e antiespumante. É provável que outras substâncias inertes, denominadas adjuvantes, capazes de modificar a atividade dos ingredientes ativos aplicados e características da pulverização das plantas daninhas, e comumente acrescentadas à formulação de pesticidas pelos seus fabricantes, estejam presentes na formulação de herbicida utilizada (Queiroz *et al.*, 2008). Esses adjuvantes são divididos em duas classes: os modificadores das propriedades de superfícies dos líquidos (surfactantes, umectantes, aderentes, entre outros) e os aditivos (óleo mineral ou vegetal, entre outros) que afetam a capacidade de absorção da formulação devido a sua ação sobre a cutícula das plantas (Vargas e Roman, 2006).

Foram utilizadas alíquotas de 50,00 mL de solução diluída de cada amostra em água destilada e tituladas com solução padrão de NaOH ao nível de concentração de 1 mol L^{-1} . Este processo foi realizado em triplicata para cada amostra, obtendo-se as concentrações determinadas apresentadas na Tabela 1, com valores bem próximos do rotulado pelo fabricante do Boral 500SC[®] de 500 g L^{-1} . A concentração de SFZ foi determinada por tratamento das curvas de pH versus volume sendo os volumes de equivalência determinados com auxílio do

software CurTiPot (Gutz, 2015).

Uma das curvas de titulação obtidas está representada na Figura 2. É possível observar uma sigmoide com apenas um ponto de inflexão, característica para titulação de um ácido monoprótico como o SFZ (Skoog *et al.*, 2010). Uma curva semelhante foi obtida por Grey *et al.* (2000) no estudo de titulação do SFZ diluído em uma solução de DMSO 50% em água. 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, tem um potencial para adsorção aniônica e catiônica. Esses autores confirmaram o comportamento de ácido fraco do SFZ 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.

Figura 2: Curva da titulação de uma alíquota de 50,00 mL da solução diluída da formulação comercial de SFZ (amostra 1) com solução padrão de NaOH 0,9553 mol L⁻¹. Uma alíquota de 10,00 mL da formulação comercial (Boral 500SC[®]) foi diluída com água destilada e deionizada em um balão volumétrico de 250,0 mL.

O sulfentrazone é um ácido fraco e possui constante de dissociação ácida (pK_a) igual a 6,56 a 20°C, determinada por espectrofotometria de absorção no UV segundo Kramer (1994). No entanto, os valores de pK_a , determinados nas duas amostras de formulação comercial e

analisadas por potenciometria através da equação de Henderson-Hasselbalch, são de 8,23 e 8,35 (Tabela 1).

Esta discrepância entre os valores determinados neste estudo e o descrito na literatura pode ter várias causas. Em menor extensão, se deve a utilização de métodos e técnicas diferentes de obtenção do valor de pK_a . Geralmente, o método da potenciometria fornece valores de pK_a mais precisos quando comparado com outros métodos, além da possibilidade de ser utilizado em intervalos maiores de pK_a (Ossowski *et al.*, 2008). Ossowski *et al.* (2008) determinaram o valor de pK_a para quatro compostos da classe das hidroquinonas usando titulações potenciométricas e espectrofotométricas. A diferença entre os valores determinados pelas duas técnicas para o pK_a das hidroquinonas variou de 0,16 a 0,23 unidades de pH (Ossowski *et al.*, 2008).

O solvente utilizado no procedimento também pode afetar no valor encontrado de pK_a , visto que altera a capacidade de solvatação do composto obtendo, assim, valores mais altos de pK_a (Ossowski *et al.*, 2008). Além disso, a existência de surfactantes, utilizados para melhorar a solubilidade em água de alguns compostos, como para o SFZ em formulação de herbicida, pode provocar alterações nos valores de pK_a encontrados experimentalmente. Estes surfactantes podem provocar alterações das propriedades físicas da água (Ravichandiran *et al.* 2011).

3.2 Otimização do procedimento de extração

Um fluxograma do procedimento de extração e purificação de SFZ a partir da formulação comercial é apresentado na Figura 3.

Figura 3: Fluxograma do processo de extração e purificação do SFZ a partir da formulação comercial

A mistura, contendo formulação comercial e água destilada, foi submetida a aquecimento (60°C), seguido de resfriamento até alcançar a temperatura ambiente. A temperatura de aquecimento necessária para precipitação do SFZ foi de 60°C, segundo testes iniciais. Observou-se a separação de fases – característica de uma extração por ponto de névoa (CPE) – com formação de sobrenadante, contendo as substâncias inertes solúveis em água, e o precipitado, que contém o SFZ. Este precipitado foi filtrado em um cadinho de vidro de placa porosa acoplado a uma tromba a vácuo. Para eliminar a água residual do purificado, este material foi seco em estufa a vácuo, por 24 horas.

Em técnicas utilizadas para determinação de pesticidas como, cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência, a CPE pode ser utilizada como etapa alternativa de pré-concentração por dispensar a necessidade de utilizar reagentes orgânicos e ser de fácil execução (Filik e Çekiç, 2011). O resfriamento ou aquecimento de uma emulsão (ou microemulsão) contendo surfactantes, como no caso de uma formulação comercial de herbicidas, provoca a formação de duas ou, até mesmo, três fases de separação (Chen *et al.*, 2000).

O estudo para otimizar o procedimento de extração foi desenvolvido alterando as condições experimentais de tempo de aquecimento e temperatura de secagem e verificando as implicações das modificações no teor de SFZ no precipitado. O teor de SFZ em %(m/m) foi determinado por titulações de neutralização ácido-base. As titulações de neutralização fornecem métodos convenientes para a determinação direta e indireta de substâncias orgânicas contendo grupos funcionais ácidos ou básicos (Skoog *et al.*, 2010).

A dificuldade de dissolução do material purificado foi contornada com a utilização de pequenas massas do purificado (da ordem de 50,0 mg) dissolvidas com a mistura de 25,0 mL de água destilada e 25,0 mL de etanol (P.A.). A solubilidade do SFZ em água é de 490 mg L⁻¹, na temperatura de 25°C (Wu *et al.*, 2010; Rodrigues e Almeida, 2005). Em água com pH = 5, o SFZ possui baixa suscetibilidade a hidrólise com tempo de meia vida de 143 dias (Serafini, 2006).

Para verificar a confiabilidade de titulações de neutralização potenciométricas para

essa finalidade, duas titulações de uma massa conhecida de amostra de precipitado com e sem adição de padrão de SFZ foram realizadas (Figura 4).

FIGURA 4: Curvas de titulação potenciométrica com solução titulante de NaOH 0,00813 mol L⁻¹ de uma massa de precipitado (30,7 mg) sem (A) e com adição de 5,32 µmol de padrão de SFZ (B), dissolvida em 50,0 mL da mistura água/etanol (50%, v/v).

As análises das curvas de titulação foram realizadas empregando o programa CurTiPot (Gutz, 2015), versão 3.6.1 para MS-EXCEL e os dados obtidos estão expressos na Tabela 2. A adição do padrão de SFZ resultou no aumento do volume de equivalência (V_{eq}) como previsto. Os valores de pK_a e do pH no ponto final (PF) das titulações tiveram pequenas variações. Essas variações podem ter sido causadas pela presença de novo solvente ao meio (Ossowski *et al.*, 2008) resultante da adição de 10,00 mL de solução padrão de SFZ em acetonitrila.

Tabela 2 – Dados das titulações do precipitado com e sem adição de padrão analítico

Titulação	V _{eq} / mL	pK _a	pH no PF
Sem padrão	8,75 ₆₃	7,45 ₇₉	9,64 ₂
Com padrão	9,63 ₅₂	7,52 ₆₆	9,67 ₆

Foram avaliados dois tempos de aquecimento (30 e 60 min.) e duas temperaturas (60 e 70°C) de secagem do precipitado adotados no processo de extração. Pela análise dos dados apresentados na Tabela 3, conclui-se que o aumento da temperatura de secagem provoca uma diminuição da porcentagem de SFZ na amostra enquanto que o aumento do tempo de

aquecimento de 30 para 60 minutos leva a uma elevação dessa porcentagem. Portanto, com temperatura de secagem de 60°C e tempo de 60 min de aquecimento, o sólido obtido no processo de extração apresenta maior porcentagem de SFZ. A média do teor de SFZ obtida foi de 97,5% (com desvio padrão de 0,5%) nestas condições estabelecidas como mais adequadas para o procedimento de extração proposto.

Ao compararmos com o estudo de Kai *et al.* (2012), em que foi proposto um processo de síntese, envolvendo várias etapas de reações (diazotização com NaNO_2 , redução com SnCl_2 , ciclização com acetilação, difluorometilação, nitração, redução, sulfonilação), para obtenção do SFZ com rendimento de 89,3%, constata-se que este processo de extração proposto neste estudo apresentou eficiência superior quanto a facilidade de execução de procedimentos.

Para a determinação da porcentagem de SFZ no material purificado, foram realizadas titulações potenciométricas. As curvas de titulação potenciométrica (Figura 5) das amostras de SFZ obtidas pelo procedimento de extração e, posteriormente, dissolvidas em mistura água/etanol foram características de um ácido fraco monoprotônico com forma de sigmoide (Skoog *et al.*, 2010) e semelhantes àquelas que foram obtidas para titulação da formulação do herbicida diluída em água (Figura 2), visando a determinação da concentração de SFZ na amostra.

Figura 5: Curva de titulação potenciométrica de uma massa de SFZ purificado diluído em etanol P.A. e água destilada e titulado com solução padrão de NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

3.3 Caracterização do precipitado através das técnicas de FTIR e análise térmica

Os métodos de análise óptica representados pela espectroscopia de absorção no infravermelho têm se tornado populares devido a sua natureza não destrutiva, útil na análise de pesticidas (Armenta *et al.*, 2007; Ventura *et al.*, 2018). Vale destacar que do conhecimento dos autores ainda não há dados em livros textos que descrevem a caracterização da molécula do herbicida SFZ por técnicas espectroscópicas diversas, apesar da já bem conhecida relação estrutura-atividade para herbicidas da classe das feniltiazolinonas com substituintes nas posições 2,4,5 do grupo fenil (Wu *et al.*, 2010), existindo dados de FTIR para compostos dessa classe. Recentemente, Ventura *et al.* (2018) caracterizaram o SFZ por espectroscopia de lente térmica na região do infravermelho próximo-próximo. Nesta investigação, os autores também obtiveram o espectro de absorção do SFZ na região do infravermelho médio e atribuíram alguns modos de vibração nesta região do infravermelho a grupos funcionais presentes na molécula deste pesticida.

A análise dos espectros de absorção obtidos por FTIR-PAS para amostras de SFZ padrão analítico e obtidas pelo procedimento de extração proposto possibilitou a identificação dos grupos funcionais triazol da classe das triazolinonas e sulfonamida presentes na molécula de SFZ. Em muitas regiões do espectro, houve sobreposição das bandas presentes no padrão analítico e no sólido contendo SFZ obtido pelo procedimento de extração. Os componentes inertes presentes na formulação comercial, em sua maior parte, foram extraídos, pois não foram detectadas bandas adicionais de possíveis contaminantes presentes como de materiais inertes da formulação no espectro de infravermelho da amostra de SFZ obtido por extração da formulação. Esta constatação corrobora os resultados obtidos nas análises realizadas por titulações potenciométricas para avaliação do processo de purificação.

A atribuição das absorções no infravermelho para o SFZ baseou-se nas comparações com os compostos análogos (Atukuri *et al.*, 2011; Parate *et al.*, 2013; El-Zemity *et al.*, 2006; Ozbek *et al.*, 2012; Pagacz-

Kostrzewa *et al.*, 2009; Sarojini *et al.*, 2013) da classe dos triazois (Atukuri *et al.*, 2011; Parate *et al.*, 2013; Pagacz-Kostrzewa *et al.*, 2009), das sulfonamidas (El-Zemity *et al.*, 2006; Ozbek *et al.*, 2012; Sarojini *et al.*, 2013) e da própria molécula de SFZ (Ventura *et al.*, 2018). As atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho estão descritas na Tabela 4.

Uma amostra de sulfentrazone, obtida pelo procedimento de extração nas melhores condições experimentais estabelecidas, foi investigada por análise térmica simultânea usando as técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG e DSC são apresentadas na Figura 6 e foram obtidas em atmosfera inerte dinâmica de nitrogênio para evitar condições oxidantes (Senneca *et al.* 2007) e facilitar a detecção de possíveis perdas de massa relacionadas a umidade e presença de outras substâncias voláteis, presentes na amostra de SFZ. A curva TG apresenta três intervalos de temperatura de perda de massa. Os intervalos de temperatura e os valores de perda para cada etapa de perda de massa são apresentadas na Tabela 5.

A primeira perda de massa de 2,240% ocorre entre 86,1 e 130,9°C. A temperatura de início de perda de massa foi significativamente superior à de secagem (60°C) em estufa sob vácuo, indicando provavelmente ausência de água de umidade no sólido obtido pela extração e posterior secagem. Neste intervalo de temperatura, a curva DSC apresenta dois picos endotérmicos (110,5 e 120,4°C) parcialmente sobrepostos. O pico em 120,4°C pode ser atribuído a fusão do SFZ, pois seu ponto de fusão é relatado para os intervalos de 121-122°C (EPA, 1997; Health Canada Pest Management Regulatory Agency, 2010) e de 116,8-119,1°C, para produto de grau técnico (FMC, 2005). O pico em temperatura menor (110,5°C) pode ser relacionado a perda de um contaminante volátil da amostra, precipitado concomitantemente com o SFZ. Neste caso, o teor de SFZ no sólido pode ser estimado como de 97,76%; valor que é próximo do determinado por titulação potenciométrica de $97,5 \pm 0,5\%$ apresentado na Tabela 3. Considerando que a substância volátil seja água adsorvida ou de cristalização, a perda de massa de 2,240% é consistente com sólido, formado no procedimento de extração seguido de secagem, de uma mistura SFZ/água na proporção molar de 1,0:0,5 com valor teórico de perda de massa atribuída a água de 2,273%.

A segunda perda de massa, a de maior porcentagem de perda (92,906%), ocorre entre 130,9 e 370,6°C. Neste intervalo de temperatura, a curva DSC apresenta um pico endotérmico largo com máximo em 355,5°C e início extrapolado em 300,4°C. Considerando que a primeira perda de massa se relacione a uma substância volátil que precipita concomitantemente com o SFZ, o valor de perda de massa para segunda etapa é estimado em 95,035% da massa de SFZ. Dentro deste intervalo de temperatura para a segunda etapa, o SFZ pode sofrer decomposição, pois seu ponto de fulgor (*flashpoint*) é de 237° C (Look for Chemicals, ChemBK, Chemnet, 2016).

Figura 6: Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio de SFZ obtido pelo procedimento de extração proposto nas melhores condições experimentais estabelecidas.

De 370,6 até 1047,3°C ocorre a terceira etapa com perda de massa de 3,264% levando a um resíduo de 1,590% (ou de 1,626% de SFZ) a temperatura de 1047,3°C. Na curva DSC, é registrado neste intervalo de temperatura um pico endotérmico muito largo com um máximo em 796,7°C e temperatura de início extrapolado de 467,7°C. Essa temperatura de início extrapolado do pico endotérmico é próxima do ponto de ebulição do SFZ relatado como de 468,2°C a pressão de 760 mmHg (Chemnet, 2016). Portanto, a terceira etapa de perda de massa pode ser relacionada a volatilização parcial do SFZ que não se degradou totalmente na segunda etapa.

3.3 Determinação por titulação potenciométrica de pK_a do SFZ em misturas de água/acetonitrila

Neste estudo devido a solubilidade relativamente baixa do SFZ em água, foi realizada a determinação do pK_a do SFZ utilizando metodologia análoga a proposta por Demiralay *et al.* (2012), que propuseram a correlação linear do pK_a de drogas pouco solúveis em água com a fração molar de acetonitrila (ACN) em misturas binárias ACN/água usadas para dissolução das drogas e a determinação do pK_a em água dessas drogas por extrapolação usando regressão linear dos dados.

O solvente ACN foi utilizado nestes estudos devido a solubilidade significativa do SFZ neste solvente (18,6 g/ 100 mL) (Health Canada Pest Management Regulatory Agency, 2010). Além da solubilidade alta do SFZ em ACN, essas soluções são bastante estáveis sendo o ACN usado como solvente para preparação de soluções padrão de SFZ (Rao, 2012). Misturas binárias ACN/água também têm sido utilizadas como meio para determinação de pK_a de pesticidas como no estudo de Cadková *et al.* (2013) em que os autores determinaram o pK_a de dois fungicidas do grupo dos 1,2,4-triazóis, tebuconazol e penconazol, por titulações potenciométricas realizadas em mistura binária 20% (v/v) ACN/água.

Neste estudo, foram utilizadas soluções binárias de ACN/água em quatro proporções de ACN/água. Os valores determinados de pK_a para SFZ em soluções de misturas binárias de diferentes composições de ACN/água (10, 20, 30 e 40%, de ACN, v/v) estão apresentadas na Tabela 6. As médias e desvios padrão de pK_a foram calculadas a partir dos dados de titulações realizadas em quadruplicata.

Usando os dados apresentados na Tabela 6, 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.

Tabela 6 – Valores médios (e desvio padrão) determinados de pK_a para SFZ em função da porcentagem de acetonitrila em volume, %ACN (v/v) ou da fração molar de acetonitrila, X_{ACN} , na mistura acetonitrila/água.

% ACN (v/v)	X_{ACN}	pK_a
10,0	0,03691	6,55 ₆₈ (0,04 ₃₈₇)
20,0	0,07938	6,64 ₃₇ (0,01 ₇₁₅)
30,0	0,12878	6,78 ₃₄ (0,00 ₉₇₂)
40,0	0,18695	6,94 ₈₉ (0,04 ₉₅₁)

A Figura 7 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 anti-inflamatórios em água usando dados de pK_a obtidos em misturas binárias ACN/água.

Figura 7 -Dependência do pK_a com a fração molar de ACN na mistura ACN/água.

Usando regressão linear, foi constatado que o pK_a varia linearmente com a X_{ACN} segundo a Equação 1:

$$pK_a = 6,44741 + 2,64588 X_{ACN} \quad \text{Eq. 1}$$

Conforme pode ser visualizado na Figura 7, a interpolação dos dados usando a regressão linear é bastante satisfatória pelos valores de parâmetros estatísticos ($r = 0,99775$; $DP = 0,01408$ e $P = 0,00225$ para $n = 4$). Pela regressão linear, o valor extrapolado de pK_a para SFZ em água (ou seja, quando $X_{ACN} = 0$ na

Figura 7) a 25,0°C é de $6,45 \pm 0,015$. Esse valor obtido por potenciometria é bastante próximo do valor de 6,56, determinado a 20°C pela técnica de espectrofotometria, conforme descrito por Kramer (1994).

CONCLUSÕES:

Este estudo descreve com sucesso os resultados obtidos do desenvolvimento de um procedimento de extração para o SFZ, a partir da formulação comercial de herbicida. A potenciometria foi uma técnica analítica útil e de simples execução na determinação do teor de SFZ presente no sólido obtido com a extração, sendo este valor médio de 97,5%(m/m) de SFZ usando as condições experimentais estabelecidas para a extração. A análise comparativa dos espectros de absorção no infravermelho (FTIR) do padrão e do sólido obtido com a extração confirmou qualitativamente a presença do SFZ no material purificado pelo procedimento desenvolvido.

Para o estudo da determinação de pK_a em misturas binárias água/acetonitrila (ACN) a 25,0°C, obteve-se valor extrapolado de pK_a em água pura de 6,45 a partir da correlação linear do gráfico de pK_a versus fração molar de ACN. O valor obtido a temperatura de 25,0°C por potenciometria neste estudo é bastante próximo do valor da literatura de 6,56 determinado para temperatura de 20°C pela técnica de espectrofotometria. Contudo, o valor de pK_a para SFZ determinado por titulações potenciométricas de soluções diluídas da formulação comercial (Tabela 2) foi bastante superior ao de 6,56, indicando que o grau de ionização do SFZ em condições de aplicação do herbicida possa ser bastante distinto na presença de possíveis adjuvantes presentes na formulação comercial do herbicida.

O processo de purificação desenvolvido apresenta-se como uma boa opção para o desenvolvimento de futuros estudos químicos e físicos de caracterização do SFZ devido, principalmente, ao seu baixo custo oferecido quando comparado com o custo de SFZ grau padrão analítico, facilidade de execução e obtenção de massas significativas do pesticida. Dessa forma, surge como uma opção viável para ser usada em pesquisas similares com a possibilidade de ser aplicado para purificação de outros pesticidas a partir de suas formulações comerciais.

AGRADECIMENTOS:

Ao CNPq e a CAPES.

REFERÊNCIAS:

1. AGROFIT - Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, acessada em: 1 março 2015.
2. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/s09.pdf/beabe272-0766-4b5e-a8af-9da11687e962>, Acessada em: 20 dezembro 2016.
3. Armenta, S., S. Garrigues, La Guardia, M. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44, 273.
4. Arroyo, S. G.; Valenzuela, C. M.; Pietrini, R. V.; Waliszewski, S. Pesticides - The Impacts of Pesticides Exposure; Stoytcheva, M., ed; Intech: Croácia, 2011, cap. 15.
5. Atukuri, D., Kattimani, P., Kamble, R. Organic Communications, 2011, 4, 94.
6. Babic, S. Horvat, A. J. M., Pavlovic, D. M., Macan, M. K. Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26, 1043.
7. Blanco, F. M. G.; Velini, E. D.; Batista Filho, A. Bragantia, 2010, 69, 71.
8. Čadková, E.; Komárek, M.; Debord, J.; Puppa, L. D.; Bordas, F.; Bollinger, J. C. J Solution Chem, 2013, 42, 1075.
9. ChemBK <http://www.chembk.com/en/chem/SULFENTRAZONE>, acessada em 26 dezembro 2016.
10. Chemnet <http://www.chemnet.com/cas/en/122836-35-5/Sulfentrazone.html>, acessada em 26 dezembro 2016.
11. Chen, F.; Wang, Y.; Zheng, F.; Wu, Y.; Liang, W. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 175, 257.
12. Chen, A. Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals; Lee, P. W., ed.; Wiley: Inglaterra, 2003, cap. Sulfentrazone
13. Demiralay, E. Ç.; Yilmaz, H. SDU Journal of Science, 2012, 7, 34.
14. El-Zemity, S. R.; Badawy, M. E.; Khattab, M. M.; Marei, E. International Journal of Agriculture & Biology, 2006, 8, 661.
15. EPA - Environmental Protection Agency. <https://www.federalregister.gov/document>

- s/2014/09/12/2014-21807/sulfentrazone-pesticide-tolerances, acessada em: 25 janeiro 2016.
16. EPA - Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7501C). <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100BI9S.PDF?Dockkey=P100BI9S.PDF>, acessada em: 2 fevereiro 2017.
 17. Feinstein, H. I. J. Chem. Educ., 1981, 58, 567.
 18. Filik, H.; Çekiç, S. D. Em Pesticides in the modern world – Trends in pesticides analysis; Stoytcheva, M., ed.; InTech: Croacia, 2011, cap.11.
 19. FMC, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: Boral 500 SC, Revisão 01, Data: 09/06/2016. <http://agroatacado.com.br/wp-content/uploads/2016/08/Ficha-de-seguranc%CC%A7a-Boral.pdf>, acessada em: 07 julho 2017.
 20. FMC, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: Boral 500 SC, Data de elaboração 09/06/2005. <https://www.fmcagricola.com.br/portal/produtos/pdf/Boral%20500%20SC%20-%20FISPQ.pdf>, acessada em: 28 março 2016.
 21. Grey, T. L.; Walker, R. H.; Wehtje, G. R.; Adams Jr, J.; Dayan, F. E.; Weete, J. D.; Hancock, H. G.; Kwon, O. Weed Science, 2000, 48, 239.
 22. Gutz, I. G. R., Programa CurTiPot - pH e Curvas de Titulação Potenciométrica: Análise e Simulação, versão 3.6.1. <http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>, acessada em: 10 maio 2015.
 23. Health Canada Pest Management Regulatory Agency Page. http://publications.gc.ca/site/archive-e-archived.html?url=http://publications.gc.ca/collections/collection_2010/arla-pmra/H113-26-2010-8-eng.pdf, acessada em: 18 novembro 2016.
 24. Kai, L., Gang, X., Lirong, Y., Jianping, W. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2012, 28, 412.
 25. Kramer, G. F., Memorandum. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/cleared_reviews/csr_PC-129081_25-Apr-94.pdf, acessada em: 10 dezembro 2016.
 26. Lavorenti, A.; Prata, F.; Regitano, J.B. Em Tópicos em ciência do solo; Curi, N.; Marques, J.J.; Guilherme, L.R.G.; Lima, J.M.; Lopes, A.S.; Alvarez V., eds.; Suprema: Viçosa, 2003, p. 291.
 27. Look for Chemicals Page. <http://www.lookchem.com/Sulfentrazone/>, acessada em 26 dezembro 2016.
 28. Martinez, C. A.; Silva, C. M. M. S.; Fay, E. F.; Maia, A. H. N.; Abakerli, R. B.; Durrant, L. R. Soil Biology and Biochemistry, 2008, 40, 879.
 29. Monquero, P. A.; Silva, P. V.; Silva Hirata, A.C.; Tablas, D.C.; Orzari, I. Planta Daninha, 2010, 28, 185.
 30. Ossowski, T.; Goulart, M. O. F.; de Abreu, F. C.; Sant'ana, A. E. G.; Miranda, P. R. B.; Costa, C. O.; Liwo, A.; Falkowski, P.; Zarzeczanska, D. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008, 19, 175.
 31. Ozbek, N.; Alyar, S.; Mamas, S.; Sahin, E.; Karacan, N. Journal of Molecular Structure, 2012, 1010, 1.
 32. Pagacz-Kostrzewa, M.; Bronisz, R.; Wierzejewska, M. Chemical Physics Letters, 2009, 473, 238.
 33. Parate, A., Sharma, R., Chaturvedi, S. H. Middle-East Journal of Scientific Research, 2013, 17, 237.
 34. Pereira, A. V.; Garabeli, A. A.; Schunemann, G. D.; Borck, P. C. Quim. Nova, 2011, 34, 1656.
 35. Queiroz, A. A.; Martins, J. A. S.; Cunha, J.P.A.R. Bioscience Journal, 2008, 24, 8.
 36. Rao, T. N. International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 2012, 5, 50.
 37. Ravichandiran, V.; Devarajan, V.; Masilamani, K. Der Pharmacia Lettre, 2011, 3, 183.
 38. Rodrigues, B. N.; Almeida, F. S. Guia de herbicidas, 5a. ed., Editora do autor: Londrina, 2005.
 39. Sarojini, K.; Krishnan, H.; Kanakam, C. C.; Muthu, S. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 108, 159.
 40. Senneca, O.; Scherillo, F.; Nunziata, A. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 2007, 80, 61.
 41. Serafini, M. P., New York State Department of Environmental Conservation, Division of Solid and Hazardous Materials, Bureau of Pesticides

- Management.http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/herb-growthreg/sethoxydim-vernolate/sulfentrazone/EH_1416_Wdrawl.pdf, acessada em: 28 março 2016.
42. Silva, C. M. M. S.; Fay, E. F.; Agrotóxicos Aspectos Gerais: Agrotóxicos e Ambiente, 1a. ed., Embrapa: Brasília, 2004.
 43. SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. <http://livrozilla.com/doc/430826/conexao--sindag>, Acessda em: 25 setembro 2016.
 44. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Fundamentos de Química Analítica, 8a. ed., Cengage Learning: São Paulo, 2010.
 45. Smith, B. Infrared spectral interpretation. A systematic approach, 1a. ed., CRC Press: Boca Raton, 1999.
 46. Vargas, L.; Roman, E. S., Conceitos e aplicações dos adjuvantes, 2006. http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do56.pdf, acessada em: 16 janeiro 2017.
 47. Ventura, M.; Silva, J.R.; Andrade, L.H.C.; Scorza Júnior, R.P.; Lima, S.M.; Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., 2018, 188, 32.
 48. Wu, Q.; Wang, G.; Huang, S.; Lin, L.; Yang, G. Molecules, 2010, 13, 9024.
 49. Yang, Z.; Sheng-Gang, Y.; Yan-Ping, L.; Ying, T.; Ge-Fei, H.; Qiong-You, W.; Zhen, X.; Guang-Fu, Y. Bioorg Med Chem., 2013, 21, 3245.

Tabela 1 – Concentração (média $\pm$ desvio padrão, $n=3$) de sulfentrazone ([SFZ]) nas amostras de formulação comercial determinada por titulação potenciométrica

Amostra	Composição	[SFZ] / g L ⁻¹	pKa
1	SFZ (500 g L ⁻¹) Dimetilpolisiloxano (2,4 g L ⁻¹) Monoetilenoglicol (48,9 g L ⁻¹)	492,2 $\pm$ 5,3	8,23 $\pm$ 0,08
2	SFZ (500 g L ⁻¹) Etilenoglicol (> 50 – 100 g L ⁻¹)	479,8 $\pm$ 1,2	8,35 $\pm$ 0,01

Tabela 3: Influência das condições experimentais (tempo de aquecimento – t - e temperatura de secagem- T) do procedimento de extração de SFZ proposto na porcentagem de SFZ no sólido obtido

Amostra	t (min)	T (°C)	% SFZ (m/m)
A	30	70	85,9 $\pm$ 0,6
	30	60	91,8 $\pm$ 0,2
B	60	60	97,5 $\pm$ 0,5

Tabela 4: Atribuição dos modos de vibração aos grupos funcionais para os espectros de FTIR-PAS do padrão analítico e amostra de SFZ obtida por procedimento de extração proposto.

Grupo	Atribuições*	Dados experimentais (cm ⁻¹)		Dados da literatura (cm ⁻¹)
		Padrão	Amostra	
Triazol	$\nu_{C=O}$	1743	1736	1743 (Ventura et al., 2018); 1717 (Atukuri, 2011),
	$C=N$	1612	1606	1605 (Atukuri, 2011), 1628 (Parate, 2013)
	ν_{NH}	1168	1166	1123 (Parate, 2013), 1163 (Pagacz-Kostrzewa et al, 2009)
	ν_{CN}	1558	1557	1528-1549 (Pagacz- Kostrzewa et al, 2009)
Sulfonamida	ν_{assSO_2}	1319	1320	1309-1318(Ozbek et al, 2008)
	ν_{sSO_2}	1149	1149	1110-1143(El-Zemity et al., 2006), 1136-1148(Ozbek et al., 2008), 1155(Sarojini et al., 2013), 1135-1165(Smith, 1999)
	δ_{NH}	1461	1457	1460-1470(Ozbek et al., 2008)
	ν_{NH}	3241	3238	3241-3273(Ozbek et al, 2008), 3274(Sarojini et al., 2013), 3240 (Ventura et al., 2018)

*Vibrações das moléculas: ν = Frequências de vibrações correspondentes a estiramentos;
 δ = Frequência correspondente a modo de deformação angular.

Tabela 5: Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa, e temperatura de picos para cada etapa das curvas TG-DSC de amostra de sulfentrazone obtida pelo procedimento proposto.

Parâmetros	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa
θ / °C ^a	86,1 – 130,9	130,9 -370,6	370,6 – 1047,3
Perda (amostra) / %	2,240	92,906	3,264
Perda (SFZ) / % ^b	-----	95,035	3,339
Pico (onset) ^c / °C	110,5	355,5 (300,4)	796,7 (467,7)

^a determinada pelo software TA Instruments Universal Analysis V4.5A; ^b perda de massa estimada considerando que a primeira etapa não se deve ao SFZ e calculada pela fórmula: perda(amostra) x 100/(100 - 2,240); ^c temperatura de início extrapolado, obtida com software TA Instruments Universal Analysis V4.5A.