

Artigo

Determinação de Bentazon por Titulação Condutométrica Usando Ácido Clorídrico como Titulante

da Silva, J. L.; Camargo, J. S.; Marchesin, C. M.; Cardoso, C. A. L.; Fiorucci, A. R.*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 605-621. Data de publicação na Web: 9 de abril de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Bentazon Determination by Conductometric Titration Using Acid Hydrochloric as Titrant

Abstract: Bentazon is an active principle of post-emergence herbicides used to control weeds in several crops of oilseeds, leguminous and cereals. Commercial formulations of these herbicides are found as concentrated solutions of the bentazon sodium salt. This work proposes a new method for determination of bentazon in commercial formulation of the herbicide based on the conductometric titration of bentazon sodium salt employing hydrochloric acid as titrant. Well-defined titration curves were obtained using the best conditions established for the formation of the reaction product, bentazon acid, employing a temperature of 5.0 °C and standby time of the conductivity measurement after addition of the titrant of 90 seconds. The method was applied to determine the bentazon sodium salt in commercial formulation. The results obtained by the proposed method showed agreement with the results obtained in voltammetric and chromatographic methods. The method was also applied in the back-titration with excess sodium hydroxide and the concentration of bentazon, in its acid form, was determined in solid sample obtained by acid extraction process of bentazon in commercial formulation.

Keywords: Bentazone; herbicide; conductometric titration.

Resumo

O bentazon é um princípio ativo de herbicidas pós-emergentes utilizados no controle de ervas daninhas em diversas culturas de oleaginosas, leguminosas e cereais. As formulações comerciais destes herbicidas são encontradas como soluções concentradas do sal sódico de bentazon. Este trabalho propõe um novo método para determinação de bentazon em formulação comercial de herbicida baseado na titulação condutométrica do sal sódico de bentazon empregando ácido clorídrico como titulante. Curvas de titulação bem definidas foram obtidas utilizando as melhores condições estabelecidas para a formação do produto de reação, bentazon ácido, empregando temperatura de 5,0 °C e tempo de espera da medida de condutividade após adição do titulante de 90 segundos. O método desenvolvido foi aplicado na determinação do sal sódico de bentazon em formulação comercial. Os resultados obtidos pelo método proposto apresentaram concordância com os resultados obtidos nos métodos voltamétrico e cromatográfico. O método também foi aplicado na retrotitulação com excesso de hidróxido de sódio e a concentração de bentazon, na sua forma ácida, foi determinada em amostra sólida obtida por processo de extração ácida do bentazon da formulação comercial.

Palavras-chave: Bentazon; herbicida; titulação condutométrica.

* Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade Universitária de Dourados, Curso de Química, CP 351, CEP 79804-970, Dourados-MS, Brasil.

✉ arfiorucci@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160046](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160046)

Determinação de Bentazon por Titulação Condutométrica Usando Ácido Clorídrico como Titulante

José Luiz da Silva,^{a,b} Júnior S. Camargo,^a Caroline M. Marchesin,^a Cláudia Andréa L. Cardoso,^a Antonio Rogério Fiorucci^{a,*}

^a Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Unidade Universitária de Dourados, Cursos de Química Licenciatura e Química Industrial, CP 351, CEP 79804-970, Dourados-MS, Brasil.

^b Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus Araraquara, CP 355, CEP 14800-060, Araraquara-SP, Brasil.

* arfiorucci@yahoo.com.br

Recebido em 28 de fevereiro de 2015. Aceito para publicação em 15 de março de 2016

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes e Soluções

2.2. Material e equipamentos

2.3. Titulações Condutométricas

2.4. Obtenção de bentazon ácido a partir da formulação comercial

2.5. Determinações de bentazon nas amostras pelo método proposto

2.6. Determinações voltamétrica e cromatográfica de bentazon nas amostras

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos preliminares

3.2. Estudo para determinação do ácido utilizado como titulante

3.3. Influência da temperatura e do tempo de registro para a medida de condutividade

3.4. Aplicação da metodologia para determinação de bentazon em formulação comercial de herbicida

3.5. Aplicação de retrotitulação para determinação da pureza de amostras sólidas de bentazon na forma ácida

4. Conclusões

1. Introdução

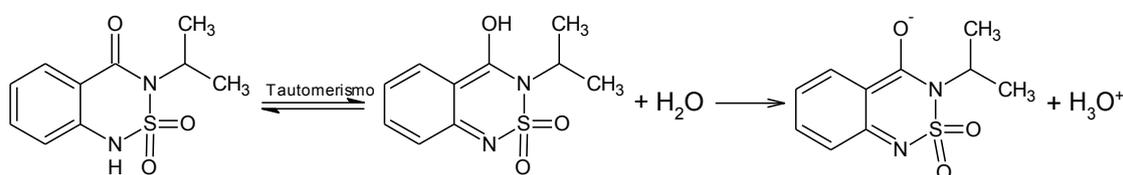
Bentazon é o nome comum para a molécula de 3-isopropil-1H-2,1,3

benzotiadizin-4-(3H)-ona-2,2-dióxido, sendo usado como princípio ativo de formulações de herbicida pós-emergente, pertencentes ao grupo químico das benzotiadiazinonas, para controle de ervas daninhas em culturas de

feijão, arroz, milho, amendoim, trigo e soja.¹ Para o controle químico das ervas daninhas nas culturas citadas, estão disponíveis, comercialmente, formulações de herbicidas com vários nomes (Basagran, Bentazon, Bentazona e Bentazone) na forma de concentrado solúvel que contém como ingrediente ativo o sal sódico de bentazon, mais solúvel em água do que sua forma ácida.² Do ponto de vista ambiental, este herbicida apresenta características que sugerem um alto potencial de contaminação dos lençóis freáticos e águas superficiais,³ pois apresenta alta solubilidade em água e baixa adsorção às partículas do solo (Tabela 1). A contaminação de águas subterrâneas na

Europa com bentazon foi confirmada por Loss *et al.*⁴ Esses autores verificaram que o bentazon foi um dos mais importantes contaminantes em termos de frequência de detecção e concentrações máximas presentes em águas subterrâneas de 23 países europeus.⁴

A molécula de bentazon é um ácido fraco em água devido à ionização da sua forma enólica originada pelo tautomerismo ceto-enólico (Esquema 1).⁵ Algumas propriedades físico-químicas da molécula de bentazon são descritas na Tabela 1.^{2,6-12} Entre essas propriedades, destacam-se sua pressão de vapor negligenciável e sua solubilidade em água depende do pH.



Esquema 1. Fórmula estrutural, tautomerismo ceto-enólico e equilíbrio de ionização ácida do bentazon

Diversos estudos são descritos na Tabela 2 para a determinação ou detecção de bentazon utilizando técnicas cromatográficas,¹³⁻⁴⁰ tais como, cromatografia líquida (CL)^{13-30,32,34,36,40} e cromatografia gasosa (CG).³¹⁻³⁹ Um número menos expressivo de estudos descreve outras técnicas como eletroforese capilar,⁴¹ análise por injeção em fluxo (FIA) com detecção eletroquímica⁴² e voltametria (Tabela 2).⁴³ Alguns destes métodos não são simples para análises de rotina e requerem instrumentos de alto custo ou sofisticados, e procedimentos mais elaborados para a determinação de bentazon. A maioria destes

métodos são aplicados em amostras de águas, cuja determinação requer alta sensibilidade e seletividade.^{13-27, 31, 33-36, 42-43} Além disso, há apenas um método voltamétrico⁴³ para determinação de bentazon em formulação comercial de herbicida (Tabela 2). Estes fatos justificam a necessidade do desenvolvimento de novas metodologias utilizando outras técnicas analíticas de baixo custo, mais simples e mais rápidas como a condutometria para determinação de bentazon em amostras com matriz menos complexa e que não requeiram alta sensibilidade e seletividade.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do herbicida bentazon

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	
Aparência	Puro é um cristal sólido levemente marrom, sem cheiro ⁶
Massa molar	240,28 gmol ⁻¹
Solubilidade em água a 20 °C	pH 3: 490 mg L ⁻¹ 7,8; pH 7: 570 mg L ⁻¹ 7,9
Solubilidade em outros solventes a 20 °C	Acetona (150,7%, m/m); etanol (86,1%, m/m), clorofórmio (18%, m/m), benzeno (3,3%, m/m) ²
Pressão de vapor a 20 °C	Desprezível: 1,7.10 ⁻⁶ mmHg ¹⁰
Constante de dissociação ácida a 24 °C	pK _a : 3,3 ¹¹
Ponto de fusão	139,4-141 °C ^{8,11}
Coeficiente de Partição Octanol/água, K _{ow} : log K _{ow} a 22 °C	- 0,456 ⁹
Coeficiente de adsorção	34 ¹²

A condutometria é uma técnica eletroanalítica que se baseia na medida da condutância ou condutividade elétrica das soluções iônicas. A condutância é uma medida de corrente resultante da aplicação de uma dada força elétrica, sendo diretamente proporcional ao número de íons presentes na solução,⁴⁴ bem como das cargas e mobilidades iônicas dos íons.⁴⁵ As análises condutométricas podem ser diretas e indiretas. A condutometria direta encontra aplicação limitada na análise quantitativa em virtude do caráter não-seletivo da medida de condutância. Entretanto, a condutometria

indireta (titulação condutométrica), em que a medida da condutividade serve para detectar o ponto final, tem um amplo campo de aplicação⁴⁴ em titulações ácido-base e de precipitação. Na titulação condutométrica, o aumento ou o decréscimo da condutividade está relacionado com a variação de concentração de espécies iônicas que participam da reação envolvida. Uma série de medidas da condutividade, antes e depois do ponto de equivalência, assinala o ponto final da titulação como uma descontinuidade na variação dessa propriedade elétrica.^{44,46}

Tabela 2. Principais técnicas e condições de análise do herbicida bentazon

TÉCNICA	REGIÃO LINEAR DE RESPOSTA	LD ^a	AMOSTRA	R ^b
CL ^c	10,0-500,0 µg/L	0,1 µg/L (instrumental) 0,4 ng/L (método)	Água superficial e potável	13
	0,1 -0,42 µg/L	n.d. ^j	Águas superficiais e subterrâneas	14
	0,1-25 µg/L	1ng/L (água potável) 2 ng/L (água de rio)	Água potável e rio	15
	6,4-1330,0 µg/L	6,4 µg/L	Água	16
	0,16-2,5 µg/L	0,05 µg/L	Água de valas em área agrícola	17
	0,11-110 µg/L	0,1 µg/L	Água	18
	n.d.	0,02 µg/L	Água potável e subterrânea	19

	10-1500 ng (milho)	Milho: 0,02 mg/kg Água: Superficial: 1 µg/L Potável: 0,01 µg/L	Milho, água superficial e potável.	20
	0,025-1,5 µg/L	2ng/L	Água superficial e estuarina.	22
	n.d.	0,02 µg/L	Água potável	22
	n.d.	< 0,1µg/L	Água de torneira	23
	0,5-1 µg/L	n.d.	Água superficial de rio	24
	0,05-5 µg/L	< 0,01 µg/L	Água superficial de rio	25
	nd.	0,05-0,1 µg /L	Água de superfície	26
	n.d.	0,01 µg/L	Água de estuário	27
	20-200 µg/kg	6 µg/kg	Solos	28
	1,22-25,65 mg/L	0,06 mg/L	Solo	29
CLUAE ^d	Maçã: 1-450 µg/kg Morango: 1-300 µg/kg Espinafre: 1-300 µg/kg Tomate: 1-300 µg/kg	n.d.	Maçã, morango, espinafre e tomate	30
CG ^e	1-10 µg/L	n.d.	Soluções padrão de pesticidas	31
CG e CL	n.d.	0,0003 µg/g (CG)	Solo	32
CG	n.d.	0,02 µg/L	Águas (destilada, rio e subterrânea)	33
CG e CL	n.d.	0,05 µg /L	Água mineral sintética	34
CG	Até 0,1 ng para ECD ⁱ , 0,02-2 µg/L	0,02 µg/L	Águas de superfície	35
CG e CL	50 ng/L -10 µg/L (CL)	10 ng/L (CL) 0,1 ng/L (CG)	Águas de estuário	36
CG	0,1-10,0 ng	30 ppb	Alho-poró	37
CG	0,01-6 ng	≈6pg	Solo	38
CG	n.d.	n.d.	Identificação dos produtos de fotodegradação do bentazon	39
FL ^f e CL	3,3 ngmL ⁻¹ –550 ng ml ⁻¹	3,3 ngmL ⁻¹	Feijões	40
EC ^g	n.d.	26 ng/g	Soja	41
FIA ^h	2,5×10 ⁻⁶ - 5,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	1,0×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	Água estuária de plantação de arroz	42
VOQ ^j	1,51×10 ⁻⁵ a 2,26×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	1,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	Formulação comercial de herbicida	43

^aLimite de detecção. ^bReferência. ^cCromatografia líquida. ^dCromatografia líquida de ultra eficiência. ^eCromatografia gasosa. ^fEspectrofluorimetria. ^gEletroforese capilar. ^hAnálise por injeção em fluxo. ⁱVoltametria de onda quadrada. ^jNão determinado.

Neste estudo, é proposto um novo método condutométrico para determinação de bentazon por titulação condutométrica de

neutralização do sal sódico de bentazon com ácido clorídrico como solução titulante. O método proposto monitora a alteração da

condutividade elétrica da solução durante o curso da titulação de um sal proveniente de um ácido fraco com um ácido forte. Nesta condição, o ânion do ácido fraco é substituído em solução pelo ânion do ácido mais forte, e o ácido fraco é formado em sua forma não ionizada, neste caso, o bentazon.

2. 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 águas destilada e deionizada, e/ou ultrapura (Sistema Milli-Q, Millipore). Todas as soluções utilizadas nas titulações condutométricas foram padronizadas com padrões primários^{49,50} em triplicata por titulações potenciométricas. Ácido clorídrico (36,5-38,0%), ácido nítrico (65%), hidróxido de sódio (97%) e tris(hidroximetil)aminometano (99,8%) foram adquiridos da Synth, hidrogenoftalato de potássio (99,95%) de Sigma-Aldrich, ácido acético glacial (99,7%) da Quemis, bentazon (Pestanal®, 99,8%) da Sigma-Aldrich, Basagran® 600 (60% m/v) da Basf, etanol absoluto e metanol de grau cromatográfico (99,5%) da Merck (Darmstadt, Germany).

2.2. Materiais e equipamentos

As titulações potenciométricas de padronização foram realizadas em um pHmetro (MICRONAL B474) com um eletrodo de vidro combinado. As massas dos reagentes foram medidas com uma balança analítica (Sartorius BL260S).

As titulações condutométricas foram realizadas em um condutivímetro (DIGIMED, modelo DM-31), célula de condutividade (DIGIMED DMC-010M) com constante de célula (K) de 1 cm^{-1} e célula de vidro com

camisa dupla para controle de temperatura com banho termostaticante (QUIMIS DM-31). O condutivímetro foi configurado para operar no modo de compensação automática de temperatura com uma temperatura de referência idêntica a temperatura adotada nos estudos.

Um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT-30 controlado com o software General Purpose Electrochemical System (GPES, Eco Chemie B.V.) foi utilizado nas medidas eletroquímicas. A voltametria de onda quadrada foi realizada em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos composta do eletrodo de carbono vítreo ($\phi_i=3\text{mm}$) como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl 3 mol L^{-1} (Metrohm AG 9101 Herisau 8.109.1156) e eletrodo auxiliar de platina (Metrohm AG 9101 Herisau 8.109.1046).

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido (Shimadzu LC-6AD) equipado com detector UV-Vis (Shimadzu SPD-AV) empregando coluna de fase reversa Phenomenex Gemini C-18 (25 cm x 4,6 mm x 5 μm) com pré-coluna (2,5 cm x 3 mm) contendo a mesma fase da coluna.

2.3. Titulações Condutométricas

A influência de fatores experimentais na forma das curvas condutométricas e na velocidade de formação do precipitado de bentazon durante a execução das titulações foi investigada. Devido à lenta precipitação do bentazon na forma ácida, inicialmente foi investigada a adição do agente nucleador (bentazon na forma ácida) e a concentração do sal sódico de bentazon. As soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico foram estudadas como titulantes. As temperaturas estudadas variaram entre 5,0 e 45,0° C. O tempo de registro da condutividade após adição do incremento do titulante variou entre 15 e 180 segundos.

Uma alíquota de 1,00 mL da formulação

comercial do sal sódico de bentazon foi diluída em 500,0 mL com água destilada e deionizada. Alíquotas de 50,00 mL desta solução foram transferidas para uma célula de vidro com camisa dupla e tituladas com solução padrão do titulante. Foi adicionado 2,00 mL da solução ácida titulante na célula termostaticada para iniciar a precipitação do bentazon na forma ácida. Esperou-se a condutividade estabilizar durante 2 minutos para não prejudicar a linearidade da reta do ramo da reação e, posteriormente, foram adicionados incrementos de 2,00 mL da solução titulante. A condutividade foi registrada após o tempo de espera adotado em cada estudo. Os valores medidos de condutividade foram corrigidos pelo fator de diluição. O efeito de diluição foi corrigido multiplicando a condutividade medida pelo fator $(V + v)/V$, em que V é o volume inicial da solução em estudo e v , o volume total da solução de ácido titulante adicionado para cada medida.⁵¹ Esta correção foi aplicada em todos os estudos condutométricos.

2.4. Obtenção de bentazon ácido a partir da formulação comercial

O bentazon ácido foi obtido a partir da conversão de uma alíquota de 25,0 mL do sal sódico de bentazon (Basagran, Basf) com aproximadamente 1,6 mL de ácido acético concentrado. A adição de ácido foi realizada lentamente com conta-gotas e interrompida com o início da precipitação do bentazon, detectada pela visualização do turvamento da solução. O precipitado obtido foi separado por filtração a vácuo utilizando trompa de vácuo e funil de placa sinterizada. O material filtrado foi seco em estufa por 40 minutos a 95,0°C.

2.5. Determinação de bentazon nas amostras pelo método proposto

Uma alíquota de 1,00 mL da formulação

comercial do sal sódico de bentazon foi diluída a 500,00 mL com água destilada e deionizada. Alíquotas de 50,00 mL desta solução foram tituladas com solução padrão do titulante.

Uma massa de 1,5 g de bentazon ácido obtido a partir da formulação comercial (procedimento descrito na seção 2.4) foi diluída em um balão volumétrico de 250 mL contendo 100,0 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e avolumado com água destilada e deionizada. Alíquotas de 50,00 mL da solução estoque foram tituladas com solução padrão do titulante.

2.6. Determinações voltamétrica e cromatográfica de bentazon nas amostras

As medidas voltamétricas de onda quadrada foram realizadas de acordo com as condições estabelecidas pelo método voltamétrico proposto por Garrido *et al.*⁴³ Uma solução estoque de 1000 μmol L⁻¹ de bentazon (Pestanal®, 99,8%) foi preparada em etanol absoluto. Soluções padrões de 17×10^{-6} a 25×10^{-6} mol L⁻¹ foram preparadas através da diluição de alíquotas da solução estoque em eletrólito suporte tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH 3,4) contendo Triton X-100 1% (v/v) e utilizadas para obtenção da curva analítica. A amostra foi preparada a partir da diluição de 1,00 mL da formulação comercial (Basagran, Basf) a 500 mL com etanol absoluto. Uma alíquota de 1,00 mL da solução estoque da amostra foi diluída a 250,00 mL com a solução do eletrólito de suporte.

As análises cromatográficas foram realizadas em eluição isocrática (metanol/água, 60:40, v/v, com pH ajustado a 4,6 com ácido fosfórico), fluxo da fase móvel de 1,0 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 μL, detecção no comprimento de onda de 230 nm e a temperatura da análise de 25 °C.¹⁶ As soluções padrões e das amostras foram diluídas em água ultrapura.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudos preliminares

A influência de fatores experimentais na forma das curvas de titulações condutométricas e na velocidade de formação de precipitado (bentazon na forma ácida) durante a titulação foi investigada usando solução de ácido clorídrico como titulante. Os fatores estudados inicialmente foram a temperatura (5,0 e 35,0 °C), adição de agente nucleador (bentazon na forma ácida) na solução a ser titulada e concentração de bentazon sódico ($5,0 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹).

A adição de bentazon na forma ácida e sólida foi utilizada como tentativa de favorecer a cinética da precipitação do bentazon. Contudo, a adição do precipitado não favorece a precipitação de bentazon no meio reacional e, inclusive, ocasiona a obtenção de curvas mal definidas com volume de equivalência maiores que o previsto teoricamente.

O uso de temperatura mais baixa e a titulação de soluções do sal sódico de bentazon com concentrações mais elevadas favorece a precipitação do bentazon na forma ácida já no início da titulação e a obtenção de retas bastante lineares antes e após o volume de equivalência.

3.2. Estudo para determinação do ácido utilizado como titulante

Para determinação do melhor ácido a ser utilizado como titulante nas titulações condutométricas, foram realizadas cinco titulações com cada uma das soluções ácidas estudadas (ácido nítrico 0,0938 mol L⁻¹ e ácido clorídrico 0,1092 mol L⁻¹) conforme

condições de temperatura e concentração estabelecidas nos estudos preliminares (seção 3.1). Estas titulações foram realizadas para verificar a viabilidade da determinação do sal sódico de bentazon presente na formulação comercial (Basagran, Basf), além de avaliar qual titulante forneceria curvas de titulações com melhores características analíticas.

Quando comparamos as curvas das titulações condutométricas dos titulantes na Figura 1 é observado que a condutividade varia no ramo da reação devido a base conjugada do bentazon ser substituída com a adição de ácido forte por uma espécie que conduz mais que ela (íon cloreto ou íon nitrato), Esquema 2.

Na comparação entre os dois titulantes, o ácido que tem ânion com maior condutividade iônica molar gera um ramo de reação (região linear de resposta da condutividade em função do volume de titulante, antes do volume de equivalência) com maior declividade. Desta forma, pode-se verificar uma inclinação maior para o ácido clorídrico, pois o íon cloreto apresenta uma condutividade equivalente limite de 76,4 S cm² mol⁻¹, enquanto esta mesma propriedade física para o íon nitrato tem valor de 71,5 S cm² mol⁻¹. No ramo do reagente, o aumento da condutividade é justificado pelo excesso de íon hidroxônio após o volume de equivalência que possui uma condutividade equivalente limite de 349,8 S cm² mol⁻¹.⁵²

As diferenças de declividade das retas obtidas com os dois titulantes resultam em ângulos entre as retas pouco diferentes como mostra Figura 1. Conforme dados apresentados na Tabela 3 e perceptível pela análise da Figura 1, o ângulo formado pela intersecção das retas é menos obtuso usando a solução de HCl como titulante. Por consequência, estudos posteriores foram realizados usando HCl como titulante.

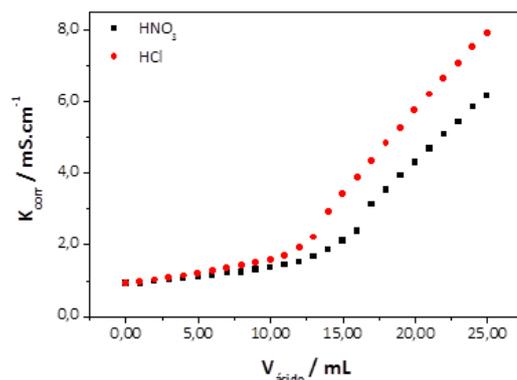
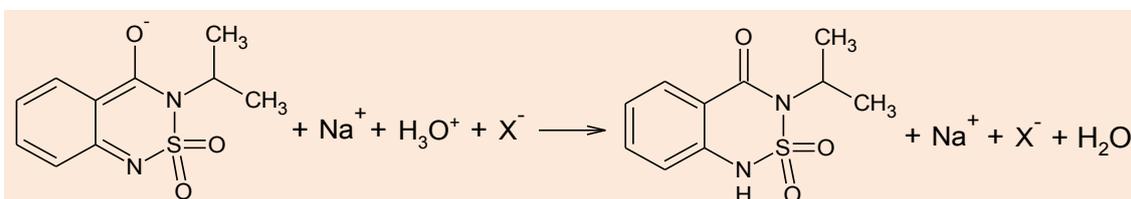


Figura 1. Curvas de titulações condutométricas realizadas a 5,0 °C de 50,00 mL de bentazon sódico $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes soluções de ácidos titulantes



Esquema 2. Reação aquosa do sal sódico de bentazon com ácido clorídrico ou nítrico ($X^- = \text{Cl}^-$ ou NO_3^-)

Tabela 3. Comparação dos ângulos (α) formados pela intersecção das retas obtidas nas curvas das titulações condutométricas de bentazon sódico com diferentes titulantes

Titulante	α / graus ^a (5,0°C)	α / graus ^a (25 °C)
HCl	$167,89 \pm 0,19$	$169,40 \pm 0,75$
HNO ₃	$170,67 \pm 0,46$	$170,69 \pm 0,06$

^amédia \pm desvio padrão (n=5)

3.3. Influência da temperatura e do tempo de registro para a medida de condutividade

A influência da temperatura e do tempo de espera para medidas de condutividade na metodologia desenvolvida visando à determinação do sal sódico de bentazon, usando titulações condutométricas com solução de ácido clorídrico, foi investigada de forma univariada, fixando um dos parâmetros e variando o valor do outro

parâmetro. Para este estudo, foram preparadas soluções de bentazon sal de sódio $0,024 \text{ mol L}^{-1}$. O efeito de cada parâmetro foi avaliado sobre a linearidade das retas obtidas nas curvas de titulação, a concentração de bentazon determinada pelas titulações e o desvio padrão relativo (DPR) para os valores determinados.

Inicialmente, foi investigada a influência da temperatura. A Tabela 4 apresenta os resultados para o estudo da influência da temperatura.

Tabela 4. Influência da temperatura nas titulações condutométricas do sal sódico de bentazon com ácido clorídrico.

Temperatura (°C)	r ^a (ramo da reação)	r (ramo do reagente)	Concentração (mol L ⁻¹)	DPR ^b / %
5,0	0,99632	0,99976	0,0238	2,03
15,0	0,99561	0,99972	0,0231	1,10
25,0	0,99596	0,99990	0,0224	0,97
35,0	0,99199	0,99908	0,0223	1,73
45,0	0,98518	0,99858	0,0219	5,86

^aCoefficiente de correlação linear; ^bdesvio padrão relativo (n= 3).

Pela análise dos dados da Tabela 4, verifica-se que usando temperaturas mais baixas a linearidade das retas das curvas de titulação é aumentada como se evidencia pelos valores de coeficiente de correlação linear (r) que se tornam mais próximos de 1. Com o decréscimo da temperatura, o valor da concentração determinada pelas titulações se torna mais próximo do valor real. Dentro do intervalo de temperatura estudado limitado pelas características do equipamento de controle da temperatura, as melhores condições para determinação por titulação condutométrica foram alcançadas com a temperatura de 5,0°C. Comparando estatisticamente no nível de confiança de 95%, o resultado determinado, na

temperatura de 5,0 °C, de concentração (0,0238 mol L⁻¹) com o valor conhecido (0,024 mol L⁻¹), conclui-se que o valor determinado não é significativamente diferente do valor conhecido ($t_{\text{calculado}} = 0,717$; $t_{\text{crítico}} = 4,303$). Para temperatura de 15 °C, a mesma comparação indicou que a concentração determinada é significativamente diferente da concentração conhecida ($t_{\text{calculado}} = 6,135$; $t_{\text{crítico}} = 4,303$).

Na temperatura de 5 °C, o efeito do tempo de espera para medidas de condutividade elétrica foi avaliado. A Tabela 5 apresenta os resultados para o estudo da influência do tempo de espera da medida da condutividade, após cada incremento de volume da solução titulante.

Tabela 5. Influência do tempo de espera de medida da condutividade nas titulações condutométricas do sal sódico de bentazon com solução de ácido clorídrico

Tempo (s)	r ^a (ramo da reação)	r (ramo do reagente)	Concentração (mol L ⁻¹)	DPR ^b / %
15	0,99530	0,99629	0,0220	1,88
20	0,95598	0,99971	0,0222	2,40
30	0,99932	0,99914	0,0225	2,72
60	0,99822	0,99844	0,0227	2,68
90	0,99983	0,99886	0,0235	1,83
120	0,99944	0,99689	0,0221	6,68
150	0,99948	0,99590	0,0216	4,65
180	0,99901	0,99647	0,0209	5,07

^aCoefficiente de correlação; ^bdesvio padrão relativo (n= 3).

Os dados apresentados na Tabela 5 indicam que o tempo de espera da medida da condutividade, após cada incremento de volume, tem um efeito muito pronunciado no valor da concentração de bentazon sódico determinada. O valor determinado de concentração apresenta um valor máximo para o tempo de 90 segundos, que é próximo do valor real de concentração preparada. Comparando estatisticamente, o resultado determinado, com tempo de 90 segundos, de concentração ($0,0235 \text{ mol L}^{-1}$) com o valor conhecido ($0,024 \text{ mol L}^{-1}$), conclui-se que o valor determinado não é significativamente diferente do valor conhecido ($t_{\text{calculado}} = 2,014$;

$t_{\text{critico}} = 4,303$, nível de confiança de 95%). Para os tempos de 120 segundos ou superiores, o valor de concentração é determinado com baixa repetibilidade como pode-se concluir por elevados valores de DPR.

Para este estudo, conclui-se que com o tempo de 90 s e a temperatura de $5,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ são as condições mais apropriadas para realização das titulações condutométricas do sal sódico de bentazon em solução aquosa com ácido clorídrico. Uma curva característica de titulação obtida nas condições mais adequadas é mostrada na Figura 2.

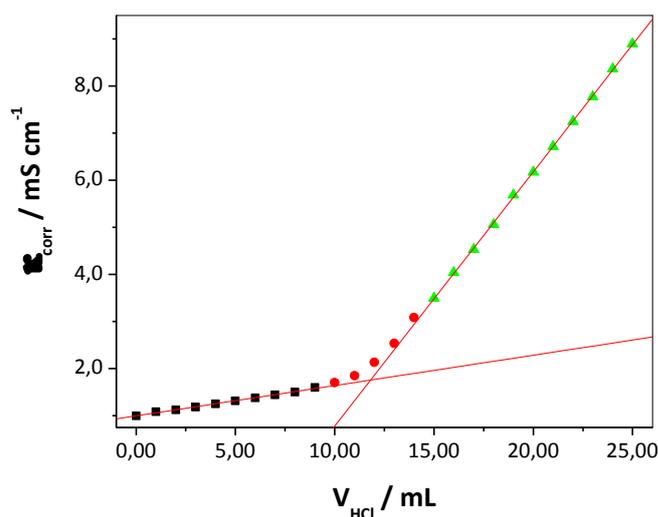


Figura 2. Curva da titulação condutométrica de 50,0 mL de bentazon sódico $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,1092 \text{ mol L}^{-1}$. Condições: tempo de espera de medida de 90 s e temperatura de $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$

3.4. Aplicação da metodologia para determinação de bentazon em formulação comercial de herbicida

O método de titulação proposto foi aplicado na determinação do sal sódico de bentazon em amostra de formulação comercial de herbicida e os resultados foram comparados àqueles obtidos por dois outros métodos: um voltamétrico⁴³ e outro

cromatográfico¹⁶. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos, expressos pela média e desvio padrão, para essas determinações pelos três métodos.

O valor determinado para bentazon sódico na amostra de formulação comercial pelo método condutométrico apresenta pequeno erro em relação aos valores determinados pelos métodos voltamétrico e cromatográfico.

Tabela 6. Concentrações de bentazon expressas na forma ácida para determinação do sal sódico de bentazon em amostra de formulação comercial de herbicida

Concentração de bentazon (g L^{-1}) ^a			Erro Relativo(%)	
Titulação Condutométrica ^b	Método Voltamétrico ^c	Método Cromatográfico ^d	E ₁ ^e	E ₂ ^f
594,3±3,3	598,2±2,6	600,0±3,7	-0,65	-0,96

^amédia ± desvio padrão; ^bn = 3; ^cn = 5; ^dn = 5 ; ^eE₁ = 100 x (titulação condutométrica – método voltamétrico)/método voltamétrico;

^fE₂ = 100 x (titulação condutométrica – método cromatográfico)/método cromatográfico.

3.5. Aplicação de retrotitulação para determinação da pureza de amostras sólidas de bentazon na forma ácida

O método de retrotitulação baseado na determinação do sal sódico de bentazon foi aplicado a uma amostra sólida contendo

bentazon e os resultados da porcentagem (massa/massa) de bentazon ácido na amostra foram comparados àqueles obtidos pelo método cromatográfico¹⁶. A Tabela 7 apresenta os resultados, expressos pela média e desvio padrão, obtidos para essas determinações na amostra sólida.

Tabela 7. Porcentagens (massa/massa) de bentazon ácido determinados em amostra sólida

Concentração de bentazon (% m/m) ^a		Erro Relativo ^d (%)
Titulação Condutométrica ^b	Método Cromatográfico ^c	
96,97±0,85	98,45±1,03	-1,50

^amédia± desvio padrão. ^bn = 3; ^cn = 5 ; ^dE₂ = 100 x (titulação condutométrica – método cromatográfico)/ método cromatográfico;

Uma curva característica da retrotitulação condutométrica para determinação da concentração de bentazon na amostra sólida é mostrada na Figura 3. Na parte inicial da curva de titulação, há uma queda de condutividade devido à neutralização do íon hidróxido, resultante do excesso de hidróxido de sódio que não reagiu com o bentazon ácido, com consequente substituição em solução do íon hidróxido pelo íon cloreto durante o curso da titulação. Após o primeiro volume de equivalência, a condutividade é elevada com adição de titulante devido a conversão do sal sódico de bentazon à sua

forma ácida, da mesma forma que ocorre na titulação representada na Figura 2 para a amostra de formulação comercial de herbicida.

O teste t de Student considerando amostras independentes foi aplicado aos resultados das determinações de bentazon realizados pelos métodos utilizados, resultando em valores de t calculados menores que o valor de t crítico no nível de confiança de 95%.⁵³ Os valores de t são apresentados na Tabela 8 para ambas as amostras e indicam que o método de titulação proposto apresenta boa exatidão.

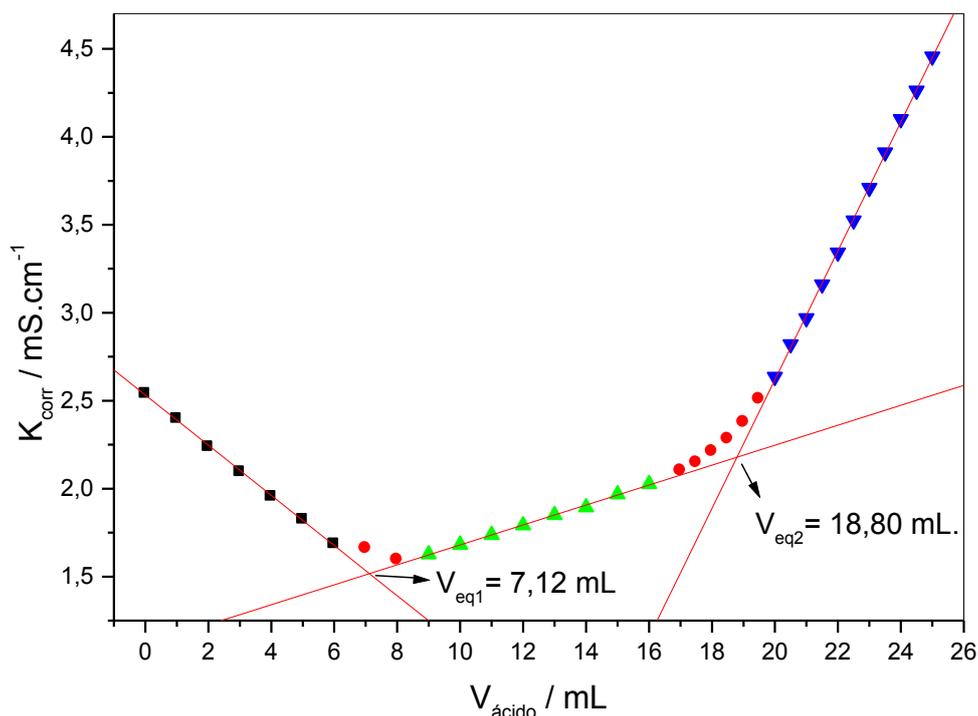


Figura 3. Curva de retrotitulação condutométrica de 50,00 mL de solução de bentazon ácido dissolvido em excesso de solução de NaOH com solução de HCl. Condições: 1,500 g de sólido contendo bentazon ácido, 100 mL de NaOH 0,1027 mol L⁻¹ diluídos em balão volumétrico de 250 mL, tempo de espera de medida da condutividade de 90 s e temperatura de 5,0 °C

Tabela 8. Valores de t calculado e crítico

Métodos Comparados	Amostra	t _{calculado}	t _{crítico} ^a	Graus de liberdade
Condutométrico e cromatográfico	Formulação	2,185	2,447	6
	Sólido	2,081	2,447	6
Condutométrico e Voltamétrico	Formulação	1,872	2,447	6

^a nível de confiança de 95%

4. Conclusões

O método condutométrico proposto para determinação de bentazon em suas formas ácida em amostra sólida e do sal sódico em formulações de herbicida consiste em uma alternativa viável de análise, pelo seu baixo custo e simplicidade, por não requerer tratamento da amostra, não utilizar

instrumentação sofisticada e empregar reagente (titulante ácido clorídrico) facilmente encontrado em laboratórios de análise de rotina. A execução da análise proposta também não exige um analista especializado.

O método proposto neste estudo pode ser aplicado para o controle de qualidade na determinação da pureza de amostras sólidas de bentazon ou no monitoramento da

degradação deste princípio ativo em formulação comercial de herbicida.

Referências Bibliográficas

- ¹ Brasil. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. Brasília: ANVISA. Índice Monográfico B03-Bentazona. [Link]
- ² California Environmental Protection Agency, Office of Environmental Health Hazard Assessment, Public Health Goal for Bentazon in Drinking Water, 1999. Disponível em: <http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/bentaz_f.pdf>. Acesso em: 28 janeiro 2015.
- ³ U.S. Environmental Protection Agency. Chemical Fact Sheet Number 64: Bentazon and Sodium Bentazon. Office of Pesticide and Toxic Substances, Washington, DC, 1985. Disponível em <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/herb-growthreg/24-d-butylate/bentazon/bentaz_prf_0985.html>. Acesso em: 28 janeiro 2015.
- ⁴ Loos, R.; Locoro, G.; Comero, S.; Contini, S.; Schwesig, D.; Werrers, F.; Balsaa, P.; Gans, O.; Weiss, S.; Blaha, L.; Bolchi, M.; Gawlik, B. M. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research* **2010**, *44*, 4115. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵ Peter, K.; Volhardt, C.; Schore, N. E; *Organic Chemistry: Structure and Function*. Freeman: New York, 1999.
- ⁶ Kidd, H.; James, D. R. *The Agrochemicals Handbook*, 3a ed., Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1991.
- ⁷ European Commission Directorate-General Health & Consumer Protection, Review report for the active substance bentazone. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/ph_ps/pro/eva/existing/list1-14_en.pdf>. Acesso em: 28 janeiro 2015.
- ⁸ Food and Agricultural Organization of the United States, FAO Specifications and Evaluations for Plant Protection Products. Bentazone. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/ag_phome/documents/Pests_Pesticides/Specs/bentazon.pdf>. Acesso em: 28 janeiro 2015.
- ⁹ Huber, R.; Otto, S. Environmental Behavior of Bentazon Herbicide. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **1994**, *137*, 111. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁰ Worthing, C. R.; Walker, S. B.; *The Pesticide Manual - A World Compendium*, 8a ed., Thorton Heath, UK: The British Crop Protection Council, 1987.
- ¹¹ Tomlin, C. L.; *The Pesticide Manual - World Compendium*, 10th ed., Surrey, UK: The British Crop Protection Council, 1994.
- ¹² Wauchope, R. D.; Buttler, T. M.; Hornsby, A. G.; Augustijn-Beckers, P. W. M.; Burt, J. P. The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-Making. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **1992**, *123*, 10. [CrossRef]
- ¹³ Demoliner, A.; Caldas, S. S.; Costa, F. P.; Gonçalves, F. F.; Clementin, R. M.; Milani, M. R.; Primel, E. G. Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS-MS for the determination of multiple classes of pesticides and metabolites in water samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*, 1424. [CrossRef]
- ¹⁴ Hernández, F.; Pozo, O. J.; Sancho, J. V.; López, J. F.; Marín, J. M. Strategies for quantification and confirmation of multi-class polar pesticides and transformation products in water by LC-MS² using triple quadrupole and hybrid quadrupole time-of-flight analyzers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24*, 596. [CrossRef]
- ¹⁵ Laganà, A.; Bacaloni, A.; Leva, I.; Faberi, A.; Fago, G.; Marino, A. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *462*, 187. [CrossRef]
- ¹⁶ Pinto, G. M. F.; Jardim, I. C. S. F. Determination of bentazon residues in water by high-performance liquid chromatography: Validation of the method. *Journal of Chromatography A* **1999**, *846*, 369. [CrossRef] [PubMed]

- ¹⁷ Hogendoorn, E. A.; Westhuis, K.; Dijkman, E.; Heusinkveld, H. A. G.; den Boer, A. C.; Evers, E. A. I. M.; Baumann, R. A. Semi-permeable surface analytical reversed-phase column for the improved trace analysis of acidic pesticides in water with coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection: Determination of bromoxynil and bentazone in surface water. *Journal of Chromatography A* **1999**, *858*, 45. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Hogendoorn, E. A.; Brinkman, U. A. Th.; van Zoonen, P. Coupled-column reversed-phase liquid chromatography—UV analyser for the determination of polar pesticides in water. *Journal of Chromatography A* **1993**, *644*, 307. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Balinova, A. Ion-pairing mechanism in the solid-phase extraction and reversed-phase high-performance liquid chromatographic determination of acidic herbicides in water. *Journal of Chromatography A* **1996**, *728*, 319. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Hogendoorn, E. A.; Goewie, C. E. Residue analysis of the herbicides cyanazine and bentazone in sugar maize and surface water using high-performance liquid chromatography and an on-line clean-up column-switching procedure. *Journal of Chromatography A* **1989**, *475*, 432. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Steen, R. J. C. A.; Hogenboom, A. C.; Leonards, P. E. G.; Peerboom, R. A. L.; Cofino, W. P.; Brinkman, U. A. Th. Ultra-trace-level determination of polar pesticides and their transformation products in surface and estuarine water samples using column liquid chromatography—electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1999**, *857*, 157. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Bolinova, A. Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatographic analysis for monitoring herbicides in drinking water. *Journal of Chromatography A* **1993**, *643*, 203. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Dijkman, E.; Mooibroek, D.; Hoogerbrugge, R.; Hogendoorn, E.; Sancho, J.; Pozo, O.; Hernández, F. Study of matrix effects on the direct trace analysis of acidic pesticides in water using various liquid chromatographic modes coupled to tandem mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* **2001**, *926*, 113. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Hogendoorn, E. A.; Dijkman, E.; Baumann, B.; Hidalgo, C.; Sancho, J.; Hernandez, F. Strategies in using analytical restricted access media columns for the removal of humic acid interferences in the trace analysis of acidic herbicides in water samples by coupled column liquid chromatography with UV detection. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 1111. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Chiron, S.; Papilloud, S.; Haerdi, W.; Barceló, D. Automated online liquid-solid extraction followed by liquid chromatography-high-flow pneumatically assisted electrospray mass spectrometry for the determination of acidic herbicides in environmental waters. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 1637. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Geerdink, G. B.; Graumans, A. M. B. C.; Viveen, J. Determination of phenoxyacid herbicides in water. *Journal of Chromatography A* **1991**, *547*, 478. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Chiron, S.; Martinez, E.; Barceló, D. On-line and off-line sample preparation of acidic herbicides and bentazone transformation products in estuarine waters. *Journal of Chromatography A* **1994**, *665*, 283. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Hogendoorn, E. A.; Huls, R.; Dijkman, E.; Hoogerbrugge, R. Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection: Use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils. *Journal of Chromatography A* **2001**, *938*, 23. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁹ Rasero, F. S.; Báez, M. E.; Dios, C. G. Liquid chromatographic analysis of bentazone in the presence of soil and some of its normal constituents, with photodiode array detection. *Science of the Total Environment* **1992**, *123/124*, 57. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Lacina, O.; Urbanova, J.; Poustka, J.; Hajslova, J. Identification/quantification of multiple pesticide residues in food plants by ultra-high-performance liquid chromatography-time-of-flight mass

- spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217, 648. [CrossRef] [PubMed]
- ³¹ Yu, L. Z.; Wells, M. J. Establishing the feasibility of coupled solid-phase extraction–solid-phase derivatization for acidic herbicides. *Journal of Chromatography A* **2007**, 1143, 16. [CrossRef] [PubMed]
- ³² Thorstensen, C. W.; Christiansen, A. Determination of Bentazone, Dichlorprop, and MCPA in Different Soils by Sodium Hydroxide Extraction in Combination with Solid-Phase Preconcentration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49, 4199. [CrossRef] [PubMed]
- ³³ Thorstensen, C. W.; Lode, O.; Christiansen, A. L. Development of a solid-phase extraction method for phenoxy acids and bentazone in water and comparison to a liquid–liquid extraction method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**, 48, 5829. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁴ Mouvet, C.; Jucker, C. Influence of various filters on the concentration of pesticides dissolved in water. *Environmental Science & Technology* **1997**, 31, 2434. [CrossRef]
- ³⁵ Vink, M.; van der Poll, J. M. Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation. *Journal of Chromatography A* **1996**, 733, 361. [CrossRef]
- ³⁶ Durand, G.; Bouvot, V.; Barceló, D. Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* **1992**, 607, 319. [CrossRef]
- ³⁷ Cessna, A. Gas chromatographic analysis of the herbicide bentazon in leeks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1985**, 33, 108. [CrossRef]
- ³⁸ Gaynor, J. D.; Tavish, D. C. M. Pentafluorobenzyl, (trifluoromethyl)benzyl and diazomethane alkylation of bentazon for residue determination in soil by gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1981**, 29, 626. [CrossRef]
- ³⁹ Nilles, G. P.; Zabik, M. J. Photochemistry of bioactive compounds. Multiphase photodegradation and mass spectral analysis of Basagran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1975**, 23, 410. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁰ Nemoto, S.; Lehotay, S. J. Analysis of Multiple Herbicides in Soybeans Using Pressurized Liquid Extraction and Capillary Electrophoresis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1998**, 46, 2190. [CrossRef]
- ⁴¹ Sánchez, F. G.; Díaz, A. N.; Fernández-Correa, R. Spectrofluorimetric determination of the herbicide bentazone: microenvironment effects on the analytical signal. *Analytica Chimica Acta* **1992**, 259, 61. [CrossRef]
- ⁴² Cerejeira, R. P.; Delerue-Matos, C.; Vaz, C. M. Development of an FIA system with amperometric detection for determination of bentazone in estuarine waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2002**, 373, 295. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴³ Garrido, E. M.; Lima, J. L. C.; Delerue-Matos, C. M.; Brett, A. M. O. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode: Application to the determination of a commercial herbicide. *Talanta* **1998**, 46, 1131. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁴ Ohlweiler, O. A. *Química Analítica Quantitativa*, 2a.ed., vol. 3, Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1978, cap 35.
- ⁴⁵ Assumpção, M. H. M. T.; Fatibello Filho, O. *Resumos do 14º Simpósio Internacional de Iniciação Científica USP*, São Paulo, Brasil, 2006.
- ⁴⁶ Ewing, G. W. *Métodos instrumentais de análise química*, 1a.ed., vol. 1, Edgard Blücher: São Paulo, 1972, p. 280-292.
- ⁴⁷ Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8a. ed., Thomsom Learning: São Paulo, 2007.
- ⁴⁸ Latinen, H. A. *Chemical Analysis: An Advanced Text and Reference*, 2a. ed., Mcgraw-Hill: Desoto, 1975.
- ⁴⁹ Whitehead, T. H. Tris(hydroxymethyl)aminomethane as a titrimetric standard. *Journal of Chemical Education* 1959, 36, 297. [CrossRef]

⁵⁰ Feinstein, H. I. Setting high standards. *Journal of Chemical Education* **1981**, *58*, 567. [\[CrossRef\]](#)

⁵¹ Lourenção, B. C.; Marcolino-Junior, L. H.; Fatibello-Filho, O. Determinação condutométrica de captopril em formulações farmacêuticas utilizando sulfato de cobre(II) como titulante. *Química Nova* **2008**, *31*, 349. [\[CrossRef\]](#)

⁵² a) Bruttel, P. A.; *Conductometry – Conductivity Measurement – Metrohm Monograph 8.028.5003*, Metrohm Ltd.: Herisau, 2004. b) Ewing, G. W. *Métodos instrumentais de análise química*, 1a. ed., Vol. 1, Edgard Blücher: São Paulo, 1972.

⁵³ Harris, D. C. Em *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005, cap. 4.