

RESUMO. Sulfentrazone é um herbicida bastante utilizado nas grandes culturas de soja e de cana-de-açúcar. O impacto ambiental associado a este herbicida é devido a seu elevado potencial de lixiviação e persistência, portanto o estudo do destino deste composto é de fundamental importância. O objetivo deste trabalho foi validar uma metodologia para análise deste herbicida em amostras de solo e água. A extração da sulfentrazone em solo foi realizada utilizando solução de acetona-HCl 0,25 mol L⁻¹, sob refluxo durante 1 hora, seguida de filtração e concentração em rotaevaporador a 40 °C. A purificação do extrato de solo e concentração do analito foi realizada por extração em fase sólida (SPE), utilizando-se duas fases adsorventes C₈ e sílica gel. Amostras de água também foram extraídas e purificadas em fase sólida. A identificação e quantificação do composto de interesse foi realizada por cromatografia gasosa, detecção por captura de elétrons, em coluna DB 608 (30 m x 0,53 mm x 0,83 µm). O limite de detecção foi fixado em 0,01 µg mL⁻¹. A validação do método para a matriz de solo foi feita com fortificação no nível de 0,05 mg kg⁻¹ e para água 0,005 mg L⁻¹. A eficiência do método aplicado foi avaliada em função dos valores de recuperação do pesticida em amostras fortificadas. Todos os valores de recuperação obtidos estiveram dentro da faixa de aceitabilidade de 70 a 120%.

ABSTRACT. Sulfentrazone is an herbicide used in many important cultures as soybeans and sugarcane. The environmental impact associated to that herbicide is its persistence and leaching potential. Therefore the study of its environmental fate is of basic importance. The objective of this work was to validate a methodology for sulfentrazone analysis in soil and in water samples. The extraction of sulfentrazone from soil was carried out using a mixture of acetone-HCl 0,25 mol L⁻¹ solution, under reflux of 1 hour, followed of filtration and concentration in a rotary evaporator at 40°C. The sample cleanup and sulfentrazone enrichment was carried out in solid phase cartridges of C₈ and silica gel. Water samples also used solid phase cartridges for extraction and cleanup. The sulfentrazone identification and quantification were made by gas chromatography and electron capture detection in a column DB 608 (30m x 0,53mm x 0,83 µm). The detection limit was fixed in 0,01µg mL⁻¹. The validation for soil matrix was made at the spike level of 0,05mg kg⁻¹ and for water was at 0,005mg L⁻¹. The efficiency of the applied method was evaluated as function of recovery of the pesticide in fortified samples. All the recoveries were within the acceptability range of 70 and 120%.

1.- Introdução

Entre as principais classes de pesticidas, a dos herbicidas destaca-se, respondendo por 52% do valor das vendas totais do conjunto de pesticidas usados na agricultura brasileira em 2000 (Ferreira et al., 2002). Entre os herbicidas utilizados nas principais culturas do estado de São Paulo está o sulfentrazone, que controla as ervas daninhas pela inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PPO) (Ohmes Y Mueller, 1999). Inicialmente este produto é absorvido pelas raízes das plantas tratadas que, posteriormente, tornam-se necróticas e morrem após exposição à luz. O contato foliar causa rápida dessecação e necrose dos tecidos vegetais expostos. Também existem os problemas associados ao comportamento ambiental deste produto. Foram realizados estudos tanto em laboratório quanto em campo, visando a obtenção de informações sobre o destino ambiental da sulfentrazone, com respeito a sua mobilidade e persistência. De acordo com as características da molécula: 1) moderadamente solúvel; 2) não susceptível à hidrólise; 3) extremamente susceptível à fotólise direta em água; 4) muito estável para a fotólise em solo; 5) meia-vida de 1,5 anos em condições aeróbias; 6) meia-vida de 9 anos em condições anaeróbias; 7) alta mobilidade em solo (média K_{oc}= 43, K_d<1) e 8) baixa volatilidade em solo e água (Tomlin, 2000), pode-se dizer que este composto é altamente móvel e persistente, e tem um alto potencial de lixiviação tanto vertical, para a água subterrânea, quanto horizontal. Além disso, o resíduo do herbicida pode persistir em partes das plantas que poderiam ser utilizadas para consumo humano ou animal, tornando-as inaceitáveis.

Portanto, o destino do herbicida sulfentrazone em solo é de interesse para a determinação de seu impacto no ambiente. Para tanto foi validada uma metodologia para quantificação de resíduos de sulfentrazone em solo e água.

Esta metodologia poderá ser usada em estudos que envolvam a biodisponibilidade e o destino ambiental do herbicida.

2.- Material e método

O estudo de validação foi realizado em solos de textura arenosa e argiloarenosa como o latossolo vermelho amarelo (LVA) e o latossolo vermelho escuro (LVE), sem histórico de aplicação do herbicida.

Os testes de recuperação para as amostras de solo foram feitos na concentração correspondente ao limite de quantificação (0,05 mg kg⁻¹) e na concentração equivalente à de aplicação do herbicida em campo (0,7 mg kg⁻¹). Para a água, as fortificações limitaram-se às concentrações correspondentes ao limite de quantificação -0,005 mg L⁻¹

2.1 Extração e purificação de sulfentrazone em amostras de solo e água

Amostras de solo (10 g) foram submetidas à extração em sistema de refluxo, utilizando-se 150 mL de uma solução de acetona: ácido clorídrico 0,25 mol L⁻¹ (3:1, v/v), durante 1 h. Posteriormente, para separação da matriz, após atingir a temperatura ambiente, a amostra foi filtrada em funil de Buchner, utilizando filtro Whatman N^o 1. O filtrado foi quantitativamente transferido para balão de fundo redondo (250 mL), tendo seu volume reduzido para 25 mL, por rotaevaporação a 40°C. O volume final foi ajustado para 100 mL com água bidestilada.

O extrato aquoso foi purificado e concentrado em dois diferentes adsorventes (C₈ e sílica gel) utilizando-se sistema Manifold. Alíquotas de 25 mL do extrato foram submetidas ao processo de limpeza, inicialmente na fase C₈, pré-condicionada com acetato de etila e hexano. Nesta etapa o analito de interesse fica retido no adsorvente. Elui-se o analito com acetato de etila para a coluna de sílica gel, pré-condicionada com acetato de etila-hexano (3:1, v/v). O eluato foi evaporado próximo à secura, utilizando-se um sistema de evaporação sob fluxo de nitrogênio. O extrato foi ressuspensionado para um volume final de 5 mL em acetona.

Para análise do herbicida em água, alíquotas de 100 mL de água com pH ajustado para aproximadamente 3 (HCl 0,25 mol L⁻¹) foram submetidas ao processo de purificação e análise de acordo com o procedimento descrito anteriormente para amostras de solo.

2.2 Identificação e quantificação de sulfentrazone por cromatografia gasosa

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Agilent, modelo 6890, dotado de um sistema de injeção splitless, temperatura de 250°C e detector de captura de elétrons, μ ECD com temperatura ajustada a 300°C. A separação do analito foi feita em coluna megabore, DB 608 (30 m x 0,53 mm x 0,83 μ m) com fluxo de nitrogênio de 16 mL min⁻¹ e rampa de aquecimento até 260 °C. O tempo de retenção para a sulfentrazone foi de 8,8 minutos.

2.3 Determinação do Limite de Detecção (LD)

Soluções padrão do herbicida, em diferentes concentrações, de 0,01 a 0,05 mg L⁻¹, foram preparadas pela técnica de diluições sucessivas, a partir da solução padrão de sulfentrazone de 1000 mg L⁻¹. Foram feitas cinco injeções de cada solução padrão, e o limite de detecção foi estabelecido por análise estatística dos resultados obtidos.

2.4 Recuperações e performance do método

Para testes de recuperação e performance do método amostras de solo foram fortificadas com o herbicida nas concentrações de 0,05 mg kg⁻¹ e 0,7 mg kg⁻¹. Para amostras de água a concentração foi de 0,005 mg L⁻¹. Foi

considerado como faixa de aceitabilidade valores de recuperação compreendidos entre 70 a 120 %.

3.- Resultados e discussão

O sistema de detecção por captura de elétrons é bastante sensível à sulfentrazone (C₁₀H₁₀N₄O₃F₃SCl₂). Nas condições cromatográficas estabelecidas, o herbicida foi identificado como o pico que apresenta tempo de retenção médio de 8,8 min. (Fig. 1). O limite de detecção obtido para a determinação do herbicida nas condições analíticas estabelecidas foi de 0,01 mg L⁻¹.

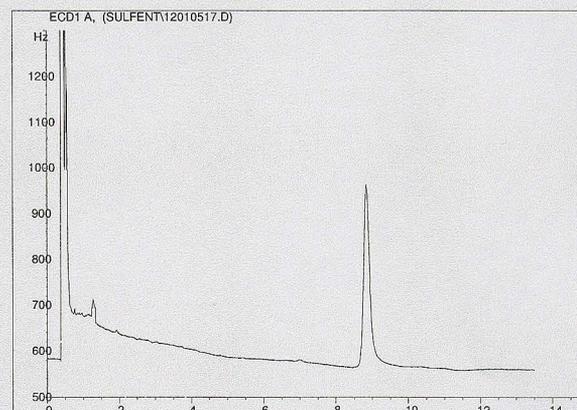


Figura 1. Cromatograma de sulfentrazone por cromatografia gasosa e detecção por μ ECD

A Fig. 2 mostra a regressão linear da reta obtida em função da concentração das soluções padrões do herbicida e as respectivas alturas dos picos.

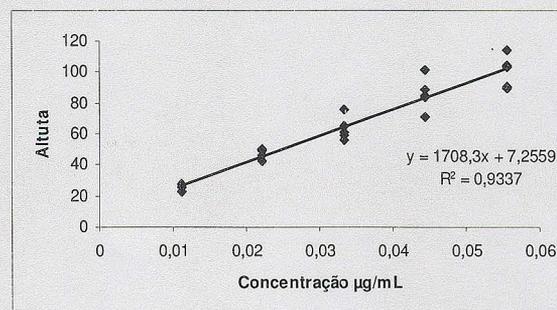


Figura 2. Regressão linear da reta obtida em função da concentração das soluções padrões do herbicida e as respectivas alturas dos picos.

Para verificar a presença de interferentes das matrizes estudadas foram comparados amostras com e sem fortificação com a sulfentrazone.

A Fig. 3 apresenta o resultado observado na matriz solo mostrando que não ocorre interferência de componentes da matriz na região de detecção do analito.

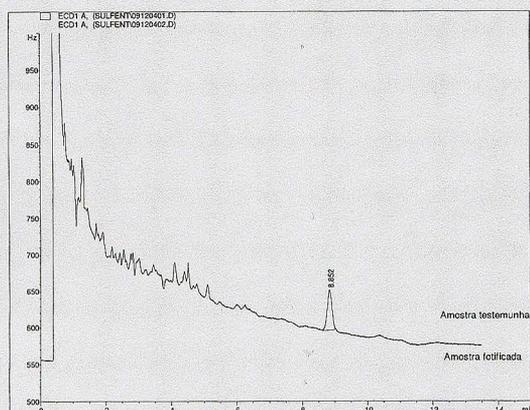


Figura 3. Comparação de cromatogramas obtidos para amostra de solo testemunha e solo fortificado.

Os valores de recuperação obtidos na análise das amostras de solo e de água fortificadas com sulfentrazone estão apresentados na Tabela 3. Esses valores preenchem o critério de aceitabilidade adotados de 70 a 120%, independentemente da concentração adicionada ou da característica dos solos avaliados. Não há diferença significativa para as recuperações de sulfentrazone dos solos LVA, LVE e arenoso. Isto pode estar relacionado com a sorção do herbicida nesses solos. Esta é influenciada principalmente pelo pH do solo e seu teor de matéria orgânica. Considerando que os valores de pH dos solos (Tabela 3) são inferiores ao pKa da sulfentrazone que é de 6,7, e que naquela condição de pH a molécula está na forma neutra e não fica retida sendo facilmente extraível. Desse modo o método pode ser aplicado para análise de sulfentrazone em estudos de lixiviação e de biodegradação em solos brasileiros.

Tabela 3. Recuperação de sulfentrazone em diferentes solos e em água fortificada

Textura	Características dos solos		Fortificação (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)
	M.O. (g dm ⁻³)	pH (CaCl ₂)		
arenoso	0,013	3,4	0,05	111
arenoso			0,7	120
LVA	31	4,0	0,7	81
LVE	34	4,4	0,7	102
Água	-	-	0,005 mg L ⁻¹	103

M.O = matéria orgânica

Agradecimentos. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – Fapesp, pelo apoio financeiro, processo 2003/13941-6.

Bibliografia

- Ferreira, C.R.R.P.T; Silva, J.R.; y Assumpção, R. Distribuição territorial das vendas de herbicidas no Brasil, 1991-2000. *Informações Econômicas*, v.32, n.6, 2002.
- Ohmes, G. A. y Mueller, T. C. Liquid chromatographic determination of sulfentrazone in soil. *Journal of AOAC International*, vol. 82, n° 5, 1999. p.1214-1216.
- Tomlin, C. D. S. *The pesticide manual: a world compendium*. 12. ed. Farnham: The British Crop Protection Council, 2000. 1250 p.