

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DOSAGEM DE ALGUNS HERBICIDAS

MARIA DE LOURDES AMOROSO ANASTÁCIO (*)

Quanto à sua composição química os herbicidas podem ser divididos em duas grandes classes: inorgânicos e orgânicos. Entre os primeiros citaremos: compostos arsenicais (arsenito de sódio, anidrido arsenioso, arseniados de chumbo, cálcio e manganês, sulfoarsenitos, sulfoarseniados, etc.) compostos de boro, cianetos, cianamidos, cianatos e tiocianatos, compostos de cobre, etc.

MÉTODO DE DOSAGEM DE ANIDRIDO ARSENIOSO A ARSENITO DE SÓDIO (1)

Pesar uma amostra equivalente a 1g. de anidrido arsenioso, passar para becher de 400 ml., dissolver em 20 ml. de hidróxido de sódio a 10% (não é necessário quando se tratar de arsenito de sódio), diluir aproximadamente 200 ml. neutralizar com H Cl. 1:1, em presença de papel de tornasol, até que a solução fique ligeiramente ácida. Remover o papel com um bastão, lavar ambos com água; passar para balão aferido de 250 ml., juntar aproximadamente 1g. de bicarbonato de sódio, dissolver e completar o volume; agitar. Pipetar 25 ml. para becher cônico de 500 ml., adicionar 50 ml. de água, cerca de 5 g. de bicarbonato de sódio e 2 ml. de

(*) — Chefe da Seção de Análises Agrícolas do Instituto de Química Agrícola — Ministério da Agricultura.

goma de amido. Titular com solução decinormal de iôdo até à primeira tonalidade azul.

1 ml. sol. 0.1N I = 0.00495 g. Az_2O_3 .

DOSAGEM DE ARSENIATO (2).

Em 100 ml. da solução contendo não menos de 0.1 g de arsênico, adicionar 5 ml. de H Cl concentrado, vagarosamente, com constante agitação. Juntar algumas gotas de vermelho de metila e 10-15 ml. de mistura magnesiânica (dissolver 25 g. de $\text{Mg} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 50 g. de NH_4Cl em 250 ml. de água; juntar ligeiro excesso de solução de amônia, deixar em repouso uma noite, filtrar se houver precipitação, acidificar com ácido clorídrico diluído e juntar 2 ml. de H Cl concentrado, diluir a 500 ml.) para cada 0,1 g. de arsênico presente; a mistura magnesiânica deve ser adicionada gota a gota, com agitação contínua; esfriar a solução e adicionar amônia concentrada pura, gota a gota, com agitação, até solução alcalina. Agitar por alguns minutos e juntar 10 ml. de amônia concentrada. Deixar em repouso pelo menos 4 horas, preferivelmente uma noite; filtrar o arseniato amoníaco magnesiânico em cadinho tarado de Gooch ou porcelana porosa, lavar com amônia 1:25, até livre de cloretos; secar em estufa a 100 °C por 1 a 2 horas, queimar em bico de Meeker, à princípio vagarosamente, até o desprendimento total da amônia, depois com o máximo de temperatura por 10 minutos. Esfriar em dessecador e pesar. Repetir o aquecimento até peso constante. Peser com $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Pode-se, também, titular do seguinte modo: (3) filtrar o arseniato amoníaco magnesiânico em papel de filtro, lavar com solução de amônia a 2.5% (1 volume de amônia concentrada a 9 volumes d'água). Colocar a becher em que foi feita a precipitação em baixo do funil, furar o papel e com um jato d'água passar todo o precipitado para o becher. Lavar o filtro com 10 ml. de H Cl conc. e, em seguida, com água. A solução de ácido arsênico assim obtida, juntar 1/3 de seu volume de H Cl conc. e aproximadamente 3 g. de iodeto de potássio, agitar e es-

perar mais 3 minutos. Titular com solução de tiosulfato 0.1N o iôdo posto em liberdade, até o desaparecimento da côr amarela por 30 segundos. (Não há necessidade de usar goma de amido como indicador, **o que também não é aconselhável** por se tratar de solução fortemente ácida).

1 ml. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N = 0.00575 de As_2C_3 .

DOSAGEM DE ÁCIDO BÓRICO E BORATOS (3), (4).

Pesar cêrca de 4 g. de borax comercial, passar cuidadosamente para balão aferido de 250 ml. e completar o volume; agitar bem. Titular 25 ml. desta solução com ácido clorídrico 0.1N, usando metilorange como indicador.

À outra porção de 25 ml. de solução juntar a quantidade de ácido clorídrico determinada na titulação anterior (tôda a amostra fica em estado de ácido bórico livre), juntar algumas gôtas de fenolftaleina e 2 g. de manitol ou 50 ml. de glicerol; titular com hidróxido de sódio 0.1N; quando a solução mantiver o róseo da fenolftaleina, juntar mais 0.5 g. de manitol ou 10 ml. de glicerol e adicionar hidróxido de sódio 0.1N, até aparecimento da côr rósea. Repetir o processo até que a adição do manitol ou da glicerina não tiverem mais influência na côr rósea da fenolftaleina.

1 ml. Na OH 0.1N = 0.006184 g. H_2B_3 .

1 ml. Na OH 0.1N = 0.005033 g. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

DOSAGEM DE CIANETOS ALCALINOS (5).

Pesar cêrca de 3,5 g. de cianêto em pesafiltro, dissolver em água e passar para balão aferido 250 ml., completar o volume. Medir com bureta 25 ml. em becher cônico de 250 ml., juntar 75 ml. d'água, 5 a 6 ml. de hidróxido de amônia 6N e 2 ml. da solução de iodêto potássico 10%. Colocando um papel preto como fundo, titular com nitrato de prata 0.1N, até uma gôta produzir turvação permanente.

1 ml. AgNO_3 0.1N = 0.005204 g. de $\text{CN} = 0.01304$ g de KCN.

DOSAGEM DE TIOCIANATO DE POTÁSSIO (6).

Reagente — solução de lavagem: preparar misturando tiocianato de potássio e cloridrato de semicarbazida $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$ HCl , em água, filtrar e lavar o precipitado com água. Transferir o filtrado para o frasco, juntar pequena quantidade d'água, agitar vigorosamente e filtrar. (Solubilidade do precipitado em H_2O , é aproximadamente 1 parte em 6.600).

Determinação: transferir a amostra contendo 0,2 a 0,5 g. de tiocianato de potássio em becher de 100 ml., juntar 20 ml. da solução de lavagem preparada anteriormente e 1 g. de cloridrato de semicarbazida; deixar em repouso 24 h. Filtrar em gooch ou porcelana porosa, lavar com 10 ml. de solução de lavagem, secar a 100 °C até peso constante.

Resíduo ($\text{NH}_2\text{CONHNHCO NH}_2$) = 0,6868 = KONO.

DOSAGEM DE SULFATO DE COBRE (7).

Pesar cerca de 3 g. de sal que são dissolvidas em água e completar o volume a 250 ml. Pipetar 50 ml., juntar 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado e cerca de 10 gotas de NH_4OH concentrado, a fim de oxidar o sal ferroso geralmente existente como impureza. Ferver durante 15 minutos, substituindo a água evaporada. Após resfriar, juntar amônio aos poucos até obtenção de cor azul intensa. Filtrar o hidróxido férrico e lavar com água ligeiramente amoniacal, recolhendo as águas de lavagem. Juntar ao filtrado, gotas de ácido sulfúrico, até o desaparecimento da cor azul intensa, ficando azul claro, e em seguida, mais 3 ml. de ácido sulfúrico. Resfriar a solução e adicionar cerca de 3 g. de iodeto de potássio. Titular o iodo libertado com solução 0,1N de tiosulfato de sódio.

1 ml. de solução 0,1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,00795 g. de CuO .

1 ml. de solução 0,1N de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0,2495 g. de $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

O uso de compostos orgânicos como herbicidas é mais recente; destacaremos alguns, que julgamos ser mais usados:

ÁCIDO 2-4 DICLOROFENOXIACÉTICO e seus derivados: sais aminados, sais inorgânicos e esteres. O ácido 2-4 D, como é conhecido comercialmente o ácido 2-4 diclorofenoxiacético, é insolúvel nágua; por êste motivo as fórmulas comerciais utilizam em geral os seus derivados solúveis nágua: sais aminados e esteres. Os sais aminados são bons herbicidas e têm a vantagem de possuir volatilidade baixa, o que torna mais seguro o seu uso na proximidade de áreas cultivadas. Os esteres são mais tóxicos e mais eficientes para plantas de folhas largas. **MÉTODOS DE ANÁLISE.** Os métodos geralmente usados no laboratório são a determinação do cloro total e de acidez total, que não são específicos. Há métodos específicos baseados em cromatografia de partição, que são de manipulação mais demorada, o que os torna de aplicação difícil em laboratório de contrôle.

DETERMINAÇÃO DE CLORO TOTAL (8).

Método de Stepanow — Pesar, cuidadosamente 0,1 a 0,2 g. do produto técnico, passar para balão de 200 ml., munido de condensador de refluxo. Juntar 50 ml. de xileno anidro e cerca de 2,5 g. de sódio metálico em forma de fita ou em pequenos pedaços. Conectar o condensador de refluxo e ferver cuidadosamente em chapa elétrica 2 a 3 horas. Resfriar, juntar álcool 80% através do condensador, em pequenas porções (2 a 3 ml.), lentamente, a fim de destruir o excesso de sódio. Lavar o condensador com 20-30 ml. água destilada. Juntar gotas de fenoltaleína e neutralizar com ácido nítrico 1:3. Transferir o conteúdo do balão para funil de separação. Decantar a água, lavar o resíduo várias vezes com água reunindo as águas de lavagem. Determinar os cloretos na porção aquosa pelo método de Volhard.

1 ml. AgNO_3 0,1N = 0,01105 g. de 2-4D.

DETERMINAÇÃO DE CLORO TOTAL (9). Método de Leandro Vettori.

DESCRIÇÃO DO APARELHO

O aparelho consta essencialmente das partes indicadas à seguir, facilmente identificáveis no esquema que se segue:

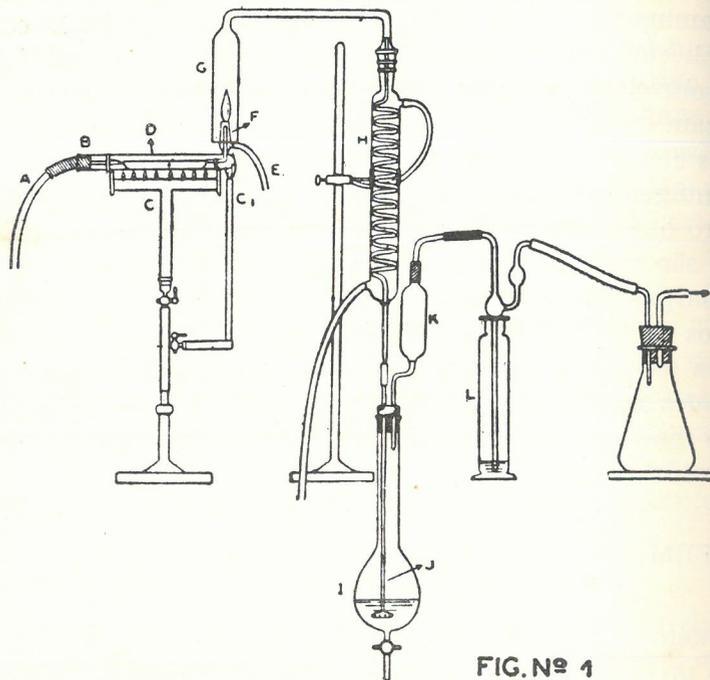


FIG. Nº 1

- A — Entrada de ar.
- B — Tubo de combustão (vidro Pyrex ou Vycor); diâmetro interno de aproximadamente, 20 mm.
- C — Grelha.
- C₁ — Bico auxiliar para manter quente a extremidade F.
- D — Barquinha de porcelana, 10 x 100 mm.
- E — Entrada de gás.
- F — Queimador onde a substância é queimada após ser decomposta e vaporizada em B.
- G — Campânula com esmerilhado Standard 24/40.
- H — Condensador em espiral com esmerilhado Standard 24/40.
- I — Balão de Kjeldahl de 500 ml., com torneira para facilitar a retirada do líquido.
- J — Borbulhador.
- K — Tubo de segurança.
- L — Frasco lavrador.

Solução absorvente — Hidróxido de sódio aproximadamente normal contendo oito gramas de anidrido arsenioso por litro.

TÉCNICA — Pesar exatamente, na barquinha de porcelana D, entre 0,1 e 0,5 g. de amostra, de modo que se venha gastar entre 15 a 25 ml. de solução decinormal de nitrato de prata na titulação final.

Colocar aproximadamente 50 ml. de solução alcalina de arsenito no frasco de Kjeldahl J e ligar todo o aparelho de acôrdo com a fotografia, exceto a campânula G. O tubo de segurança K deve estar completamente sêco.

Acender o bico de gás C₁ regulando a altura da chama de modo que não ultrapasse um centímetro da parte inferior do tubo B.

Deixar entrar gás pelo tubo E e acender o queimador de vidro F de modo a ter uma chama de aproximadamente 2 cm. de altura. Ligar o vácuo e colocar a campânula C; é conveniente uma aspiração bem forte a fim de garantir um arrastamento total dos produtos da combustão.

Colocar a barquinha no tubo B e ligar ao mesmo o tubo de borracha A por onde vem uma fraca corrente de ar; a quantidade de ar não deve chegar a tirar totalmente a parte luminosa da chama do bico F, que pode permanecer amarelada, mas sem produzir fuligem.

Nessa ocasião acender o gás da grelha C, mantendo a chama muito baixa e ir aumentando o seu tamanho de acôrdo com a maior ou menor facilidade de vaporização da substância a analisar. Geralmente a intensidade da vaporização pode ser avaliada na própria chama do bico F, pois, enquanto houver substância clorada queimando, há formação de pequeno cône interno de côr fortemente esverdeada ou azulada. O aquecimento do tubo B pela grelha C deve ser regulado de modo que êsse cône esverdeado não fique maior do que um centímetro; **quando não houver** mais formação de cône colorido, aumentar o máximo a chama da grelha C para garantir a total decomposição da substância orgânica. É conveniente que a chama de grelha não seja

totalmente oxidante a fim de não fundir o tubo de vidro B.

Terminada a decomposição da matéria orgânica clorada, fecham-se todos os bicos de gás e desliga-se o vácuo; retira-se a campânula G. Lavam-se o condensador H, o borbulhador I e o tubo de segurança K. As águas da lavagem são recebidas no balão de Kjeldahl J; adicionam-se 2 gotas de indicador (metilorange) e neutraliza-se com ácido nítrico concentrado, gota a gota; assim que a côr virar para o vermelho adiciona-se um excesso de 0,5 ml. de ácido. Esta operação é feita no balão de Kjeldahl para evitar perdas por projeção, já que há grande desprendimento de Co_2 devido à formação de carbonato. Dosar os cloretos.

DOSAGEM DA ACIDEZ TOTAL (10).

a) Em amostra de ácido 2-4 D livre: posar amostra equivalente a 1 g. de ácido em erlenmeyer de 250 ml., dissolver em 75 ml. de álcool neutro e titular com solução de NaOH 0,1N, usando 1 ml. de solução de fenolftaleína como indicador,

1 ml. NaOH 0,1N = 0,0221 g. de 2-4 D.

b) Em amostras contendo sais de 2-4 D: pesar amostra equivalente a 1 g. do ácido livre, dissolver em 50 ml. água. Se a amostra contiver material inerte insolúvel, filtrar em papel e lavar o resíduo. Transferir a solução clara para funil separador de 250 ml. Neutralizar o conteúdo com H_2SO_4 10% e juntar 10 ml. de excesso; extrair com duas porções de 75 ml. de éter. Juntar os dois extratos etéreos em funil separador, lavar para retirar o ácido sulfúrico com três porções de 10 ml. água e filtrar em algodão saturado de éter, para becher de 400 ml. Ao conteúdo do becher juntar 25 ml. água e algumas bolas de vidro para regularizar a ebulição, evaporar em banho-maria, secar em corrente de ar na temperatura ambiente. A solução residual aquosa, adicionar 100 ml. de álcool neutro, 1 ml. de solução de fenolftaleína e titular com NaOH 0,1N.

ÁCIDO 2 METIL 4 CLORO FENOXIACÉTICO, conhecido comercialmente como MCPA. O ácido puro é sólido, branco, cristalino, fundindo a 118-119 °C. O produto comercial é, em

geral, marron claro, fundindo a 99-107 °C; apresenta em mistura o isômero 6-cloro — 2 metil fenoxiacético, que relativamente não tem atividade herbicida. O MCPA livre é praticamente insolúvel n'água; os sais aminados e sódico, são solúveis.

A determinação analítica do MCPA é feita pelo teor em cloro ou pela acidez, seguindo os métodos descritos para o ácido 2-4 D. Nenhum dos dois métodos permite a separação dos dois isômeros, o que deve ser feito por cromatografia de partição.

1 ml. AgNO_3 0,1N = 0,02 g. de MCPA.

1 ml. NaOH 0,1N = 0,02 g. de MCPA.

ÁCIDO 2,4, 5-TRICLOROFENOXIACÉTICO, conhecido comercialmente por 2,4, 5-T. É mais eficiente que o 2-4 D para matar plantas de maior porte. É insolúvel n'água e seus sais aminados, sal sódico e esteres, apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes aos derivados correspondentes de 2-4 D.

A dosagem do 2,4, 5-T é feita pelos mesmos processos que os anteriores:

1 ml. AgNO_3 0,1 N = 0,008515 g. de 2,4 5-T.

1 ml. NaOH 0,1N = 0,02555 g. de 2,4 5-T.

ISOPROPIL N — FENIL CARBAMATO, conhecido comercialmente como IPC. Puro é sólido, branco, cristalino, fundindo a 90 °C. É eficiente sobretudo no combate às gramíneas, sendo aplicado ao solo em tratamento de pré-emergência. O IPC é também usado sob a forma de esteres.

Determinação analítica. No laboratório determinamos em geral pelo teor em nitrogênio, segundo o método seguinte: (11) pesar 2 g. de amostra, passar para balão de Kjeldahl de 500 ml., adicionar 10 g. de mistura pulverizada de sulfato de sódio e sulfato de cobre anidros (1:10), juntar 30 ml. de ácido sulfúrico concentrado, aquecer brandamente, à princípio, e depois mais fortemente (quando não há mais risco de formação de espuma). Após o clareamento do conteúdo do balão, manter em ebulição ainda durante uma hora, adicionando mais ácido em porções de 10 ml., se necessário (evitar que a

chama ultrapasse a superfície do líquido). Deixar esfriar, adicionar 300 ml. de água destilada, agitar até desprender a crosta sólida que costuma ficar aderida ao fundo do balão (aquecendo-se ligeiramente o balão se necessário), passar para balão aferido de 500 ml., completar o volume; medir 250 ml. para um balão de Kjeldahl de 500 ml., juntar fragmentos de pedra pomes e parafina, adaptar o balão ao colo de cisne do aparêlho destilador, e juntar 75 ml. de solução de NaOH a 50%. Destilar recolhendo cêrca de 200 ml. em erlenmeyer contendo 50 ml. de ácido bórico a 4%, e 5 gôtas de indicador (0,1 g. de verde de bromocresol e 0,02 g. de vermelho de metila em 100 ml de álcool a 95°). O tubo de saída do destilado deve mergulhar ligeiramente no líquido. Terminada a destilação, lavar o tubo para o mesmo erlenmeyer, e titular com solução de ácido sulfúrico 0,5N até coloração rósea.

Observações: verificar, antes de suspender a operação, se ainda destila amoniaco; recolher, para êste fim, algumas gôtas do destilado, e ensaiar com o reativo de Nessler.

3-(P-CLOROFENIL) 1-1 DIMETIL URÉA, conhecido comercialmente como CMU. É muito tóxico para muitas plantas e é usado também, como esterilizante do solo.

Determinação analítica: é feita do mesmo modo que o IPC, pelo teôr em nitrogênio; pode ser feita também pelo teôr em cloro.

3 FENIL 1,1 DIMETIL URÉA. É comercialmente conhecido como PEU. Tem ação semelhante à do CMU, sendo porém de menor persistência no solo.

É dosado pelo teôr em nitrogênio total.

Em síntese, o método adotado para a determinação analítica de um herbicida depende da constituição química do princípio ativo; pela determinação do teôr de um grupo funcional, calcula-se a concentração do produto. O ideal seria utilizar processos específicos, mas não sendo possível, utiliza-se processos gerais tendo o cuidado de isolar previamente o princípio ativo em questão, para que o resultado não seja

mascarado por uma impureza ou por um inerte que venha a interferir na dosagem.

BIBLIOGRAFIA

1. Arthur Vogel, a Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 1949, pág. 416.
2. Idem, pág. 516.
- 3 e 4. Idem.
5. Theadwell Hall, Analytical Chemistry, vol. II, Quantitative, pág. 519.
6. A. O. A. C., Official Methods of Analysis; 8a. edição, pág. 74.
7. Kolthoff and Sandell, Textbook of Quantitative Analysis, The Macmillan Co., N. Y., 1948, pág. 632.
8. Chem. Abstracts, vol. 42, n.º 20, 7.656 e Oct. 20, 1948.
9. Leandro Vettori e Martha Restum. Novo método para determinação de cloro em substâncias orgânicas. Boletim n.º 41 do Instituto de Química Agrícola.
10. A. O. A. C., Official Methods of Analysis, 8a. edição pág. 74.
11. Boletim n.º 32, do Instituto de Química Agrícola.

Discussão

- a) *Dr. José da C. Paixão* — solicitou um esclarecimento sobre os motivos da diferença de preços entre herbicidas Fenoxi-di-clorados e Fenoxi-tri-clorados e apresentou o exemplo de 2,4, 5-T cujo custo é quase o dôbro de 2,4-D.
- b) *Dr. Edgar Lorenz* — informou que o processo de incorporação do cloro ao 2,4 5-T é posterior ao processo industrial de fabricação do 2,4-D e isto justifica o encarecimento daquele produto. E perguntou ainda se as análises fornecem dados precisos ou variáveis sendo esclarecido pela Autora que os dados estão sujeitos a variações e flutuações de acôrdo com o método de análise adotado, além de outros fatores.