

ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA E DE FLUORESCÊNCIA DO HALOSULFURON.

Grece Aparecida Senhorini, Iêda Aparecida Pastre Ferttonani. – Química - Bacharelado em Química Ambiental - Departamento de Química e Ciências Ambientais – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Câmpus de São José do Rio Preto.

O herbicida halosulfuron empregado na cultura de cana-de-açúcar pertence ao grupo químico sulfoniluréia e é classificado toxicologicamente como medianamente tóxico e ambientalmente como perigoso pela ANVISA. É um potente inibidor de crescimento vegetal afetando tanto o crescimento como a divisão celular, sem interferir diretamente no sistema mitótico e na síntese de DNA. Aparentemente, não bloqueia diretamente a ação de promotores de crescimento, sendo que estimula fortemente a produção de etileno, devido ao efeito estressante causado pela fitotoxicidez. Esse herbicida, como os outros do grupo sulfoniluréias, inibi a atividade da enzima acetolactato sintase (ALS), a qual é essencial para a biossíntese dos aminoácidos valina, leucina e isoleucina (Pusino et al., 2004; Carrizosa et al., 2004). O objetivo deste trabalho é conhecer o comportamento espectroscópico de fluorescência e de absorção na região do ultra - violeta e visível do halosulfuron em soluções homogêneas e em sistemas micro - heterogêneos. Objetiva-se também, viabilizar o emprego do seu comportamento fotofísico no estudo da dinâmica do herbicida na transferência de fase de soluções aquosas e das suspensões de argila para o octanol ou outra fase orgânica.

As soluções aquosas neutras e básicas do herbicida foram avaliadas por espectrofotometria na região do ultra - violeta e visível de 200nm à 400nm e por espectroscopia de fluorescência, com o λ de excitação em 260 nm. Para o estudo da dinâmica do herbicida na transferência de fase de soluções aquosas para o octanol, preparou-se soluções aquosas de herbicida em diferentes concentrações, procedeu-se a extração em funil de separação e a quantificação do herbicida nas fases aquosa e orgânica foi feita por meio das técnicas espectroscópicas acima citadas. Para o estudo da dinâmica do halosulfuron na transferência de fase das suspensões de argila para o octanol, precedeu-se a preparação de suspensões de argila na concentração de 0,2 g/L. Foram preparadas soluções do herbicida nas suspensões de argila. Em seguida, procedeu-se a extração n-octanol / suspensão aquosa de argila e posterior quantificação do herbicida. Todos os experimentos descritos acima foram realizados em triplicata. Curvas de calibração foram determinadas tanto para soluções do herbicida em água quanto para soluções do herbicida em octanol e em argila em suspensão. Através dos dados das extrações foram determinadas as constantes de partição n-octanol/água e n-octanol/suspensão aquosa de argila.

Pelos espectros (Figuras 1 e 2) verificou-se que as soluções neutras do herbicida apresentam máximo de absorbância em 237 nm com um ombro em 256 nm que fica evidente nas soluções básicas do herbicida. Os valores dos coeficientes de absorvidade molar encontrados foram $16000 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ e $11000 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ para as soluções neutras (λ 237 nm) e básicas (λ 256 nm), respectivamente. O espectro de fluorescência (Figuras 3 e 4), com excitação em 260 nm, das soluções neutras e básicas apresentaram máximo de emissão em 345 nm. Na região de baixa concentração (até $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) a intensidade de fluorescência do halosulfuron em meio aquoso mostrou ser diretamente proporcional a concentração (Figura 5). Em soluções básicas a curva padrão $I_F \times C$ apresentou linearidade até a concentração de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e intensidade de fluorescência 65% menor, em relação ao observado nas soluções aquosas neutras, atribuído ao decréscimo da absorbância na mesma proporção.

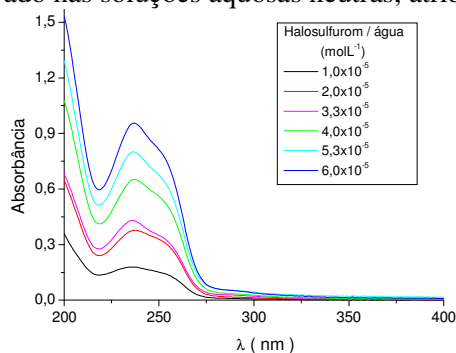


Figura 1 : Espectro de absorção das soluções neutras do herbicida.

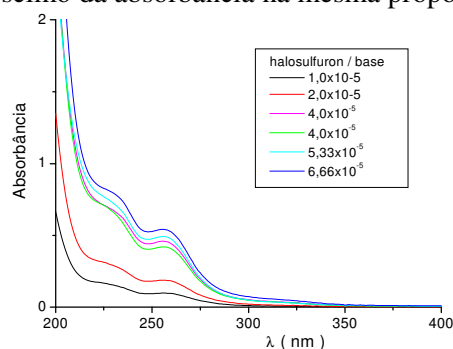


Figura 2 : Espectro de absorção das soluções básicas do herbicida.

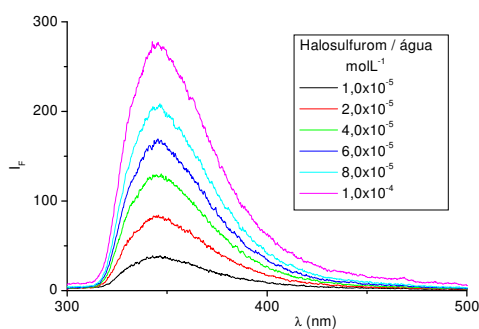


Figura 3 : Espectro de emissão das soluções neutras do herbicida, $\lambda_{exc} = 260\text{nm}$ e $T = 27^\circ\text{C}$.

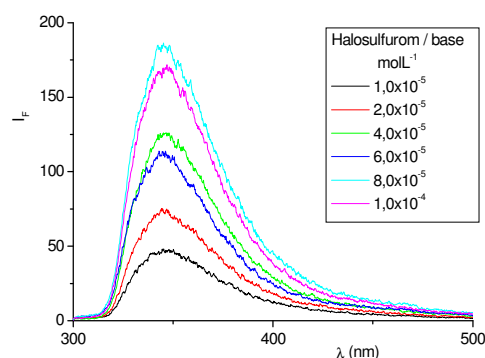


Figura 4 : Espectro de emissão das soluções básicas do herbicida, $\lambda_{exc} = 260\text{nm}$ e $T = 27^\circ\text{C}$.

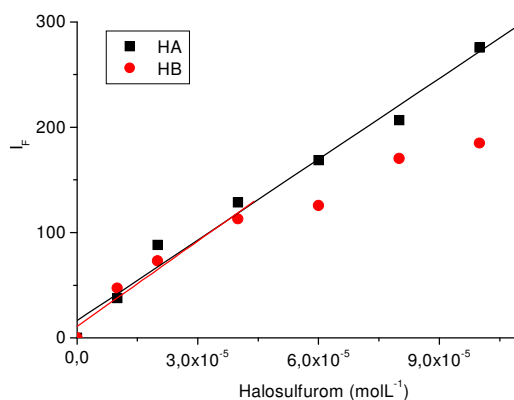


Figura 5 : intensidade de fluorescência do halosulfuron em solução aquosa neutra e básica.

Pelos espectros de absorvância ($\lambda_{max}=237\text{ nm}$) e de emissão de fluorescência ($\lambda_{max}=345\text{ nm}$) do halosulfuron em laponita observa-se que o herbicida apresenta o mesmo comportamento observado em solução aquosa. O coeficiente de absorvância molar em argila foi de $28.000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$, ou seja maior que o encontrado em solução aquosa e a emissão de fluorescência também apresentou-se maior. Estes dados podem ser atribuídos à redistribuição do herbicida na superfície da argila diminuindo os agregados.

Pelos espectros de absorção verificou-se que as fases aquosa e orgânica analisadas, após extração do herbicida das soluções aquosas (Figuras 6 e 7) e suspensões de argila (Figura 8), apresentam máximo de absorvância em 233 nm e 250 nm , respectivamente. Por meio da espectrofotometria do UV/Vis observou-se um decréscimo da quantidade de herbicida na fase aquosa quando realizada a extração octanol/suspensão aquosa de argila em relação à extração octanol/água. O valor do coeficiente de partição n-octanol/água ($K_{\text{octanol/água}}$) encontrado foi 1,5 para o herbicida em solução aquosa em pH 5,7 enquanto que o coeficiente de partição n-octanol/suspensão aquosa de argila ($K_{\text{octanol/suspensão}}$) foi 2,6 para suspensão de laponita $0,20\text{g/L}$ em pH 5,5.

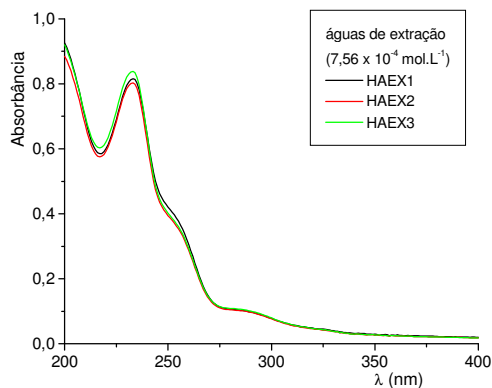


Figura 6 : Espectro de absorção das fases aquosas após extração do herbicida da solução aquosa.

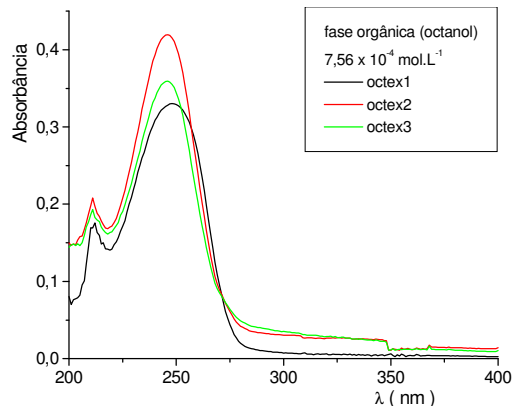


Figura 7: Espectro de absorção das fases orgânicas após extração do herbicida da solução aquosa.

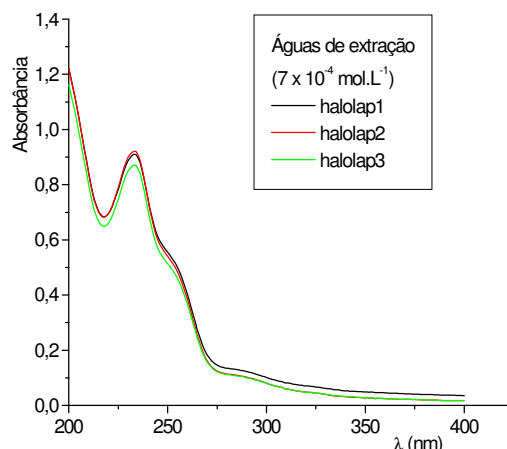


Figura 8 : Espectro de absorção das fases aquosas após extração do herbicida da suspensão de argila.

Pelos dados espectrofotométricos de localização dos máximos da intensidade de absorbância e de fluorescência pode-se concluir que o herbicida encontra-se em ambiente hidrofílico na superfície da argila. Pelo fato da intensidade de fluorescência do halosulfuron em meio aquoso e em argila em suspensão ter se mostrado ser diretamente proporcional a concentração, a fluorimetria apresenta-se como um método sensível para a determinação quantitativa do herbicida. O alto coeficiente de partição do herbicida quando em suspensão de argila se comparado com o coeficiente de partição em água, prevê que o halosulfuron apresenta maior afinidade pela matéria orgânica e menor afinidade pela fração mineral, ambas presentes nos solos. Logo, em um solo pobre em matéria orgânica o herbicida tende a lixiviar à ficar retido no solo.

Referências Bibliográficas

PRATA, F. *Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina*. Tese (Doutorado em Agronomia) – Departamento de Agronomia. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2002.

PUSINO, A. ; PINNA, M. V. ; GESSA, C. Azimsulfuron sorption-desorption on soil. *Journal Agric. Food Chem.*, [S.I.], v. 52, p.3462-3466, 2004.

CARRIZOSA, M. J.; HERMOSIN, M. C.; KOSKINEN, W. C.; CORNEJO, J. Interactions of two Sulfonylurea herbicides with organoclays. *Clays and Clays Minerals*, [S.I.], v. 52, p.643-649, 2004.