

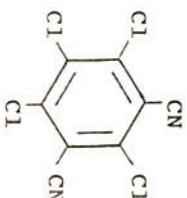
FERNANDO M. LANÇAS\*  
MÁRIO S. GALHIANE\*

Os cuidados requeridos na análise quantitativa de compostos químicos presentes em matrizes em baixas concentrações (sub-ppm) diferem, substancialmente, daqueles empregados quando concentrações elevadas (ex. percentagens) do composto de interesse estão presentes. Um dos principais cuidados é evitar-se que o composto de interesse entre em contato com superfícies ativas (metais, vidros não desativados, etc) comumente empregados em laboratórios que efetuam análises químicas. Na eventual ocorrência de adsorção de pequenas quantidades do analito, quando grandes quantidades são disponíveis, pequenos erros são cometidos devido ao fenômeno de adsorção. Entretanto, para baixas concentrações, a adsorção de pequenas quantidades do analito poderá acarretar grandes erros na análise quantitativa. No presente estudo demonstra-se a ocorrência de adsorção de clorotalonil em superfície de vidro, o que sugere que sua análise a nível de traços (ex.: resíduos em alimentos, contaminação em água, etc) requer cuidados adicionais, inclusive na escolha da coluna cromatográfica a ser utilizada. Com base nos resultados discutidos no presente trabalho recomenda-se, nestes casos, o uso de colunas capilares de sílica fundida, as quais possibilitam obter-se alta eficiência cromatográfica combinada com elevada inércia química.

## 1 INTRODUÇÃO

Clorotalonil é o nome comum da tetracloroisoftalonnitrila (Figura 1).

\*Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.



Trata-se de um fungicida de largo espectro, bastante eficiente contra agentes patogênicos os quais afetam vegetais, plantas de pequenas frutas, turfas e plantas ornamentais (1). O clorotalonil foi sintetizado pela primeira vez por T.R. EVANS do Centro de Pesquisas da Diamond Schramrock Corporation em 1962, sendo objeto de patentes nos Estados Unidos da América do Norte em 1966 e 1967 (2,3). Apesar de inicialmente registrado para tomates, em 1971 recebeu registros adicionais para uso em dezesseite diferentes culturas. Sua atividade fungicida, característica do seu modo de ação, foi amplamente investigada por TILLMAN e colaboradores (4). Uma excelente compilação de suas propriedades físicas, químicas e biológicas foi efetuada por BALEE e colaboradores (1).

O largo emprego deste fungicida em alimentos, requer a existência de métodos analíticos rápidos para sua extração, isolamento e determinação quali-quantitativa. Apesar da existência de vários métodos para a análise deste princípio ativo, seus metabólitos e resíduos, não foi encontrada descrição detalhada dos cuidados necessários com o material empregado. A existência de grupos altamente polares como  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CN}^-$  e medianamente polares como o anel benzênico, pressupõe a ocorrência de adsorção em superfícies ativas como metais, vidros e suportes cromatográficos os quais não tenham sido desativados de forma apropriada. Além da potencial ocorrência de adsorção nas etapas de extração e isolamento do princípio ativo quando ocorrem em recipientes de vidros não desativados, o mesmo pode ocorrer com colunas empacotadas de metal (1) e de vidro (5) recomendadas para estas análises. Particularmente no estudo de resíduos, a experiência tem demonstrado que o uso de colunas capilares de sílica fundida é mandatório, não apenas pelo maior poder de resolução devido às e-

levadas eficiências proporcionadas por estas colunas mas, principalmente, pela inércia apresentada. A Agência de Proteção Ambiental Americana (USA-EPA) recentemente encomendou à Universidade de Indiana (USA) um estudo revedendo vários de seus métodos analíticos. Como principal recomendação, de um total de sete sugestões, o grupo de estudos menciona a necessidade de substituir o uso de colunas empacotadas por colunas capilares em todos os métodos especificados pela EPA, inclusive os novos a serem propostos (6,7).

No presente trabalho descreve-se o uso de colunas capilares de sílica fundida para o estudo de adsorção de clorotalonil em vidro.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Vidraria

O material de vidro utilizado nos estudos de adsorção foi adquirido no mercado local e empregado sem tratamento adicional à limpeza recomendada pela OSHA. Paralelamente, efetuou-se silanização de parte do material de vidro, o qual serviu de referência para os estudos de adsorção. A silanização foi efetuada com hexametildisilazano (HMDS) a 380°C por doze horas.

### 2.2 Soluções de clorotalonil

Preparou-se uma solução estoque de concentração igual a 10 ppm, tanto em vidro comum quanto em vidro silanizado, a partir de um padrão de pureza analítica (98%, determinada por HPLC). Esta solução foi, posteriormente, diluída de acordo com a concentração desejada - usualmente na faixa compreendida entre 20 e 100 ppb. Todas as soluções eram removidas do refrigerador apenas durante o tempo necessário para a injeção no cromatógrafo ou manipulações durante as diluições.

### 2.3 Análise cromatográfica

Após preparada a solução padrão, e nos intervalos de tempo desejados, a amostra era analisada por cromatografia gasosa de alta resolução, empregando-se as seguintes condições:

. Cromatógrafo: HP 5890 série II



- Coluna: LM-5 (5% lenil metil polissiloxano entrecruzado) 2 mm x 0,2 mm x 0,3  $\mu$ m, sílica fundida.
- Temperatura do injetor: 250°C
- Temperatura do detector: 300°C
- Temperatura da coluna: 190°C (9 min) até 280°C a 8°C/min
- Gás de arraste: H<sub>2</sub> (38 cm/seg)
- Sistema de injeção: split (1:36)

A aquisição e tratamento dos dados foi efetuada em integrador eletrônico HP-3396.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

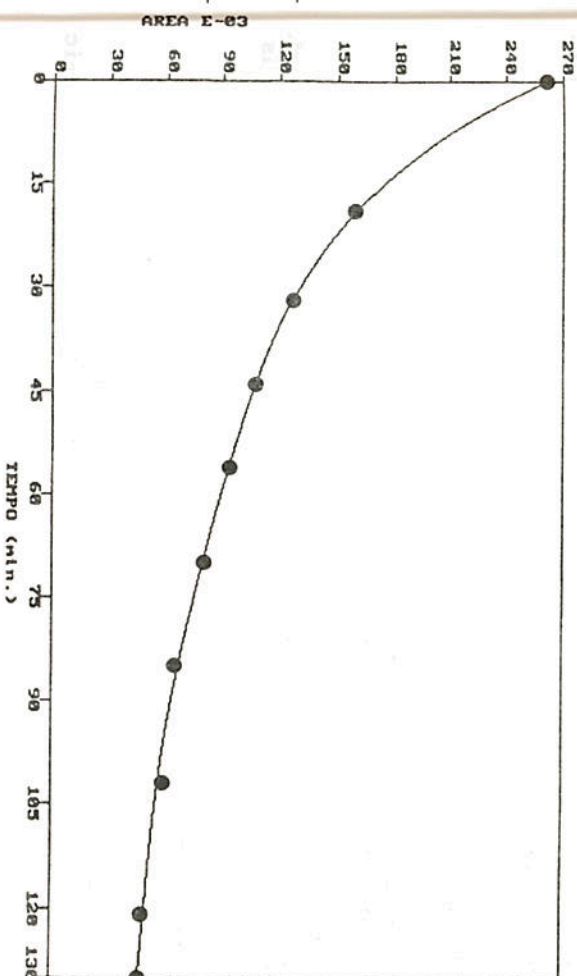
A Tabela 1 ilustra a área obtida em cada análise, em função do tempo de contacto da solução de clorotalonil com frasco ambar. Este tipo de recipiente foi escolhido para eliminar-se a possibilidade de reações fotoquímicas as quais poderiam comprometer a interpretação dos resultados de adsorção.

TABELA 1 - DECRÉSCIMO DA ÁREA ANALÍTICA DE UMA SOLUÇÃO DE CLOROTALONIL (100 PPB) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM SUPERFÍCIE DE VIDRO

TEMPO DE CONTATO (minutos)	ÁREA OBTIDA
0	26.155
19	15.913
32	12.711
44	10.755
56	9.399
70	9.011
85	6.485
102	5.848
121	4.438

Observa-se por esta Tabela nítido decréscimo na área obtida para a amostra com o aumento do tempo de contato. Após 20 minutos de contato da amostra com o vidro, cerca de 50% do clorotalonil já havia sofrido adsorção. Este efeito é melhor observado na Figura 2, a qual apresenta o gráfico ilustrativo da cinética de adsorção. Após uma hora de contato da solução de clorotalonil com vidro apenas 35% do clorotalonil original ainda permanecia em solução; após duas horas apenas 16% foi encontrado. Observa-se pelo gráfico que, após este período, o processo de adsorção ainda continua uma vez que não foi atingido um platô o qual indicaria o fim do processo.

FIGURA 2 - DIMINUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLOROTALONIL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO COM VIDRO SILANIZADO



Em um experimento isolado, eliminou-se o solvente deixando-se o frasco com clorotalonil em refrigerador e adicionando-se solvente apenas no momento da análise. Neste caso, verificou-se uma elevada estabilidade do princípio ativo, sem a ocorrência de adsorção mesmo após uma semana.

#### 4 CONCLUSÃO

No presente trabalho estudou-se um caso concreto de adsorção de um fungicida (clorotalonil) em superfície de vidro. Observa-se que, após poucos minutos de contato de uma solução diluída do composto com superfície não desativada, intensa adsorção ocorre. Neste caso, e a partir dos dados obtidos no presente estudo, recomenda-se o uso de silanização de todo o material de vidro e descarte das soluções no máximo duas horas após o preparo (armazenadas em refrigerador neste período), principalmente nas análises envolvendo baixas concentrações do princípio ativo.

No caso de uso de vidro não silanizado (não recomendável) a solução deve ser descartada imediatamente após o uso. A análise (quantitativa) cromatográfica deve ser efetuada, neste caso, em colunas capilares de sílica fundida, as quais apresentam inércia química acentuadamente superior ao vidro e metais.

#### Abstract

In the present work a study of the adsorption of chlorotalonil in glass surfaces was conducted. It was observed that few minutes after the preparation of the analytical solution (100 ppb) of the analyte in glass vials strong adsorption starts to occur. This result suggests that all glassware used for trace analysis of chlorotalonil should be first silanized. In addition the use of fused silica capillary columns for the GC analysis is highly recommended.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BALLEE, D.L., DUANE, W.C., STALLARD, D.E., WOLFE, A.L. Chlorotalonil. In: ZWEIG, G. (Ed.) Analytical methods for pesticides and plant growth regulators. New York : Academic Press, 1976. v. 8.
- 2 U.S. Patent 3, 290, 353, December 6, 1966.
- 3 U.S. Patent 3, 331, 735, July 18, 1967.
- 4 TILLMAN, R.W., SIEGEL, M.R., LONG, J.W. Pest.Biochem.Physiol. v. 3, p. 160, 1973.
- 5 BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Pesticidas: métodos de análise & informações técnicas. Curitiba : Ministério da Agricultura/Universidade Federal do Paraná, 1987. v. 1.

- 6 HITES, R.A., BUDE, W.L. Environ.Sci.Technol., v. 6 p. 998, 1991.

- 7 HITES, R.A. Environ.Sci.Technol., v. 26, p. 1285, 1992.