

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
RELATÓRIO FINAL DE ESTÁGIO

ELIZABETE MARIA MAXIMIANO

**ACOMPANHAMENTO DAS ANÁLISES DESENVOLVIDAS
EM LABORATÓRIOS DO CENTRO DE PESQUISA EM
BIODIVERSIDADE DA UEMS- CPBio**

DOURADOS

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
RELATÓRIO FINAL DE ESTÁGIO

ELIZABETE MARIA MAXIMIANO

**ACOMPANHAMENTO DAS ANÁLISES DESENVOLVIDAS
EM LABORATÓRIOS DO CENTRO DE PESQUISA EM
BIODIVERSIDADE DA UEMS- CPBio**

*Relatório Técnico Científico de Estágio Curricular
Supervisionado Obrigatório II apresentado ao Curso
de Química Industrial da Universidade Estadual de
Mato Grosso do Sul sob Supervisão Técnica da Dr^a
Claudia Andrea Lima Cardoso e orientação do
Professor Dr. Gilberto José de Arruda.*

DOURADOS

2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilberto José de Arruda
(Orientador)

Prof^a Dr^a Jandira Aparecida Simoneti

Prof^a Dr^a Leila Cristina Konradt Moraes

Prof^a Dr^a Marcelina Ovelar Solaliendres

Dourados, 04 de novembro 2014

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e amigos, que sempre estiveram ao meu lado me incentivando apoiando e não medindo esforços para me ajudar a superar todas as dificuldades encontradas na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o único digno de receber toda honra e toda glória, Aquele que me guiou e me fortaleceu estando ao meu lado em todos os momentos da minha vida, sendo meu refugio e fortaleza, o meu socorro bem presente na angustia.

A minha mãe e irmãos, por todo esforço e todos os momentos bons e difíceis que passamos juntos, por sempre terem sido meu referencial e exemplo, e contribuído de forma significativa para eu me tornar a pessoa que sou hoje.

Ao meu orientador, professor Dr. Gilberto José de Arruda, pela orientação e pelos seus ensinamentos que sempre ficarão guardados e nunca serão esquecidos.

A minha supervisora de estagio Dr^a Claudia Andrea Lima Cardoso por todo apoio, orientação, ensinamentos e tempo dedicado.

As minhas líderes Raquel e Andressa que se tornaram muito presentes na etapa final da minha graduação participando ativamente na minha vida com conselhos, carinho e orações, sempre ouvindo os desabafos e me fortalecendo nos momentos difíceis, sendo verdadeiras irmãs.

Ao Centro de Pesquisa em Biodiversidade CPBio, pela concessão do estágio e ao técnico de laboratório MSc. Franksteffen Silva Maia por todo o apoio e informações cedidas.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Allyne, Érica, Fagner, Marcelo, Tais Vanessa e Verônica, por todo apoio e todas as experiências vividas no ambiente que escolhemos para trabalhar.

Aos meus amigos e colegas de turma: Cristian, Giuliana, Guilherme, Jéssica, Poliane e Priscila, por estarmos juntos e nos ajudando uns aos outros em todos os momentos nessa longa caminhada de graduação.

As minhas amigas de célula e de Rede Forte: Aline, Bruna, Cintia, Joyce, Julieze, Leiriane, Luana, Lorryne, Milena, Nayara, Rose e Tainara, por estarem comigo em todos os momentos me ajudando, fortalecendo e intercedendo por mim.

Em especial aos meus amigos Linston e Maiara e ao meu namorado Wesley pois sem os conselhos, orações, conversas, confrontos, carinho, dedicação e principalmente amor, nada disso seria possível.

Aos meus professores.

A COES.

RESUMO

A ciência tem tido grandes avanços nos últimos anos, várias descobertas são notificadas diariamente nos telejornais, revistas, etc. A ciência desempenha um papel importante para a sociedade, a busca por novos produtos, teorias, elementos, toda a novidade a cerca das necessidades humanas se dá através de laboratórios e centros de pesquisas engajados na busca por novas descobertas. A ciência se constrói com base nas análises feitas nos laboratórios, é lá que nascem a maior parte das ideias e a forma concreta das mesmas, nesse ambiente trabalham aqueles que buscam nas mais simples substâncias, até mesmo invisível aos olhos, uma explicação para tudo o que acontece. O objetivo do estágio realizado no Centro de Pesquisa em Biodiversidade –CPBio, na Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, foi desenvolver habilidades no gerenciamento de atividades de rotina em um laboratório de pesquisa, acompanhando a execução de algumas atividades envolvendo Voltametria de Onda Quadrada (SWV) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), sendo estas realizadas nos laboratórios do CPBio. O desenvolvimento das atividades foi extremamente positivo, cumprindo com os objetivos. A forma como o processo de aprendizagem foi conduzido ao longo do período de trabalho tornou possível não somente a aquisição, mas também a aplicação de diversos conhecimentos que foram adquiridos ao longo da vida acadêmica, favorecendo a qualificação técnica, pessoal e social, permitindo a prática de trabalhar em equipe e dando base a escolha por parte da estagiária para o ingresso no mestrado.

Palavras-chave: Laboratório, Pesquisa, Estágio, CPBio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de instrumentação para CLAE.....	2
Figura 2- Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada.....	4
Figura 3- Sistemas de destilação do CPBio.....	9
Figura 4- Ultrapurificador de água do CPBio.....	9
Figura 5- Supervisão no uso adequado da balança analítica.....	10
Figura 6- Supervisão no uso adequado do pHmetro.....	11
Figura 7- Preparo da amostra de água destilada contaminada com Carbendazim.....	12
Figura 8- Potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT-12.....	13
Figura 9- Voltamogramas de onda quadrada e curvas de adição padrão para contaminação da água destilada com Carbendazim. A) 8,1 μgL^{-1} ; B) 12,1 μgL^{-1} ; C) 16,2 μgL^{-1} e D) Curvas de adição padrão para as três concentrações.....	14
Figura 10 – Injeção das amostras no CLAE.....	15
Figura 11- Cromatograma obtido para contaminação da água destilada com Carbendazim.....	16
Figura 12: Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N.....	17
Figura 13 Cromatógrafo gasoso.....	17

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Cromatografia.....	1
1.2 Voltametria.....	3
1.2.1 Voltametria cíclica.....	4
1.2.2 Voltametria de Onda Quadrada	4
1.3.3 Voltametria de Pulso Diferencial.....	5
2 OBJETIVOS.....	6
3 CARACTERIZAÇÃO DA INSTITUIÇÃO DE PESQUISA.....	7
3.1 Centro de Pesquisa em Biodiversidade (CPBio).....	7
4 DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NO ESTÁGIO.....	8
4.1 Atividades de manutenção do laboratório.....	8
4.1.1 Produção de água destilada.....	8
4.1.2 Supervisão do uso adequado de instrumentos.....	10
4.2 Análise do pesticida Carbendazim em água utilizando CLAE e SWV.....	11
4.2.1 Preparo da amostra.....	11
4.2.2 Recuperação do pesticida Carbenzim em água destilada utilizando SWV.....	12
4.2.2.1 Resultados obtidos utilizando SWV.....	13
4.2.3 Recuperação do pesticida Carbenzim em água destilada utilizando CLAE.....	14
4.2.3.1 Injeção da amostra (CLAE).....	14
4.2.3.2 Resultados obtidos utilizando CLAE.....	15
4.3 Análises utilizando Voltametria de Impedância Eletroquímica.....	16
4.4 Injeções de Amostras no Cromatógrafo Gasoso.....	17
5 CONTRIBUIÇÕES DO ESTÁGIO PARA A FORMAÇÃO PROFISSIONAL.....	18
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	19
7 REFERÊNCIAS.....	20

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cromatografia

A cromatografia permite separar constituintes de uma mistura através de sua distribuição por duas fases: uma estacionária (fixa) e outra móvel (LANÇAS, 2004). A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido disposto sobre um suporte sólido com grande área superficial. A fase móvel, que pode ser gasosa, líquida ou ainda um fluido supercrítico, passa sobre a fase estacionária, arrastando consigo os diversos componentes da mistura ((DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998); (COLLINS; GUIMARÃES, 1988)).

Os primeiros artigos envolvendo a cromatografia como uma ciência foram publicados em 1906 por Michael Tswett, um botânico russo, o qual separou algumas substâncias de extratos de plantas (CHESTER; PINKSTON, 2002). Desde então, esta técnica desenvolveu-se e ampliou-se até uma forma instrumental com elevada sofisticação, inicialmente com a cromatografia gasosa (GC), posteriormente, a cromatografia líquida (LC) e a cromatografia com fluido supercrítico (SFC) (POOLE, 2000).

Existem quatro tipos principais de cromatografia: cromatografia em papel, cromatografia de camada delgada, cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência. (PERES, 2002).

A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Além de possuir um alto poder de resolução, é muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano a picogramas (10^{-9} a 10^{-12} g). A grande limitação deste método é a necessidade de que a amostra seja volátil ou estável termicamente, embora amostras não voláteis ou instáveis possam ser derivadas quimicamente. Pode ser utilizada para separações preparativas apenas na faixa de microgramas a miligramas, não sendo muito empregada para esse fim ((DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998); (PERES, 2002)).

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) se desenvolveu muito nos últimos anos, recebendo o nome de cromatografia líquida por que a sua fase móvel é um solvente. Os componentes de um cromatógrafo líquido são: bomba, coluna cromatográfica, detector e o registrador. É um método utilizado para separação de espécies iônicas ou macromoléculas e compostos termolábeis (MERKULOVA; SHAPOVALOVA; SHPIGUN, 2006).

A principal característica desse método é que a fase móvel dissolve a amostra sem qualquer interação química entre ambas. Esta fase deve ter alto grau de pureza ou ser de fácil purificação, para que se possa fazer análises de alta sensibilidade, pois as impurezas podem interferir na detecção do analito. A fase móvel deve ser compatível com o detector empregado e, também possuir polaridade adequada para permitir uma separação conveniente dos componentes da amostra. Como fase estacionária utiliza-se sólidos ou semirígidos, cujas partículas porosas esféricas ou irregulares apresentam diferentes diâmetros ((SNYDER; KIRKLAND; GLAJCH, 1997); (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998)).

A Figura 1 apresenta os componentes básicos de um instrumento de CLAE (NICÉSIO, 2014), sendo que o mesmo apresenta as seguintes componentes básicos (AQUINO; NUNES, 2003):

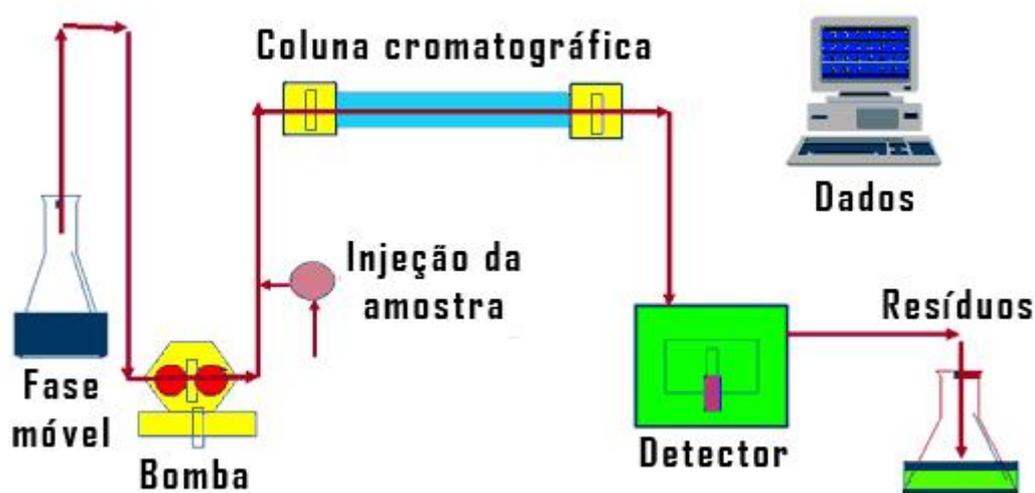
Bomba: A bomba tem a finalidade de impulsionar a fase móvel

Injetor: A introdução da amostra é realizada por meio de uma válvula de amostragem ou por meio de uma seringa de injeção.

Coluna: As colunas são feitas de aço inoxidável polido, com comprimentos que podem variar de 10 a 30 cm, e os diâmetros internos dependem do tipo de coluna, podendo ser ≤ 1 mm para colunas capilares e chegando até 10 mm para colunas preparativas.

Detector: Monitora a fase móvel à medida que elui da coluna.

Figura 1: Esquema de instrumentação para CLAE.



Fonte: (NICÉSIO, 2014)

1.2 Voltametria

As técnicas voltamétricas encontram larga aplicação em estudos nas mais diversas áreas do conhecimento como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, objetivando tanto a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias orgânicas e inorgânicas, quanto o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície de um eletrodo indicador ou de trabalho durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica ((SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003);(BRETT; BRETT, 1996);(SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)).

A polarografia, que é um tipo particular de voltametria onde utiliza-se um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência., chegou a ser a primeira técnica eletroanalítica a ser utilizada em análise química e, nos anos trinta e no início dos anos quarenta a única técnica automática (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a Voltametria Cíclica (CV), a voltametria de onda quadrada (SWV) e a voltametria de pulso diferencial.

1.2.1 Voltametria cíclica

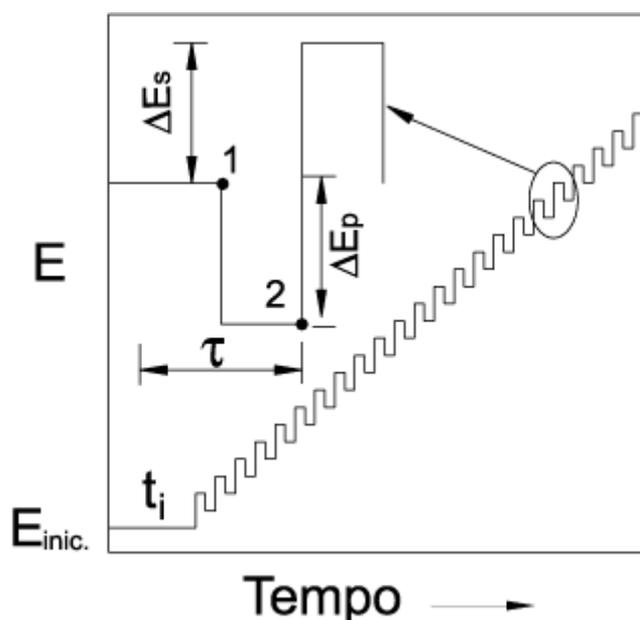
A CV é considerada uma ferramenta poderosa e versátil para estudar reações eletroquímicas, sendo muito útil na prospecção de informações qualitativas sobre a termodinâmica dos processos redox envolvidos. Além disso, possibilita avaliar a reversibilidade de processos eletroquímicos, favorecendo a realização de estudos exploratórios quando não se tem informações sobre a eletroatividade do analito em estudo (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). A CV é uma técnica de varredura onde o potencial aplicado ao eletrodo é variado numa velocidade conhecida, e ao atingir o potencial final desejado, a varredura é revertida ao valor inicial, na mesma velocidade. Obtém-se, como resposta a essa perturbação, por exemplo, um par de picos, catódicos e anódicos, cujos parâmetros eletroquímicos mais importantes, são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}), e os potenciais de meia onda

(E1/2), essenciais para caracterizar o processo eletródico ocorrido (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

1.2.2 Voltametria de Onda Quadrada

Nos processos eletroquímicos, a intensidade de corrente total deve-se não só a fenômenos faradaícos, mas também a capacitivos. Estes últimos são originados pela transferência de carga associada à formação da dupla camada elétrica enquanto que a outra é a componente residual associada com reações de impurezas da solução (traços de espécies eletroativas e ainda oxigênio dissolvido), ou decomposição do eletrólito suporte (ou solvente) ou reações do próprio eletrodo. Nos anos 80, estudos realizados por Osteryoung permitiram otimizar e popularizar a SWV, que passou a ser incorporada na maioria dos equipamentos voltamétricos comerciais, devido a varredura rápida e sensibilidade figurando entre as principais vantagens da técnica (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). A SWV é uma técnica onde a variação de potencial é realizada na forma de uma escada, onde pulsos de potencial (ΔE_s) de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante (ΔE_p) e duração 2τ (período). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto (A-catódico) e reverso (B-anódico), originando um pico simétrico com posição, largura e altura característicos do sistema avaliado (ΔI), o qual é um sinal obtido diferencialmente, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (Figura 2) (BRETT; BRETT, 1996).

Figura 2: Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada



Fonte: (SOUZA et al., 2004)

1.2.3 Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana (PACHECO et al., 2013).

O objetivo de se fazer duas medidas da corrente e trabalhar com a diferença entre elas é a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a medida da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não faradáica) pode ser desconsiderada. Assim, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo (WANG, 2006).

2 OBJETIVOS

Este relatório tem como objetivo descrever as atividades realizadas durante o Estágio Curricular Supervisionado Obrigatório realizado nos laboratórios do Centro de Pesquisa em Biodiversidade – CPBio localizado na unidade sede da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul em Dourados, MS.

O estágio teve como objetivo principal desenvolver habilidades no gerenciamento de atividades de rotina em um laboratório de pesquisa, sendo que estagiário acompanhou a execução de algumas atividades exercidas no CPBio-UEMS, como operação de alguns equipamentos ligados a cromatografia e voltametria, supervisão de alunos de IC e TCC em atividades experimentais e outras atividades rotineiras do laboratório.

3 CARACTERIZAÇÃO DA INSTITUIÇÃO DE PESQUISA

Sabe-se que a Fundação Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – UEMS, foi concebida na primeira Constituinte do Estado, em 1979, e implantada em 1993, com o objetivo de desenhar um novo cenário educacional no Estado. Instituída pela Lei Estadual nº 1461, de 20 de Dezembro de 1993, credenciada pela Deliberação CEE/MS nº 4787 do Conselho Estadual de Educação, tem como princípios norteadores o conhecimento e o desenvolvimento do homem e do meio num processo de integração e participação permanente; a abertura às inovações no âmbito de sua tríplice função: ensino, pesquisa e extensão; o espírito democrático e fraterno na condução de seus objetivos e a liberdade de pensamento e de expressão para o efetivo exercício da cidadania (“Perfil da Universidade”, 2014)

A UEMS - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, tornou-se ao longo dos anos um importante mecanismo de desenvolvimento e inclusão social. Rompendo paradigmas, ousou criar e incrementar instrumentos que viabilizaram a consolidação de um novo cenário para a Educação, lançou e efetivou empreendimentos no campo do ensino, pesquisa e extensão, numa coordenação de ações que inegavelmente a configuram hoje como usina geradora da ciência e do saber, um dos pólos irradiadores da sustentabilidade do desenvolvimento de Mato Grosso do Sul (“Perfil da Universidade”, 2014)

3.1 Centro de Pesquisa em Biodiversidade

O Centro de Pesquisa em Biodiversidade da UEMS teve sua construção financiada com o projeto Rede Integrada de Pesquisa em Biodiversidade financiado pela FINEP e vários equipamentos para foram adquiridos pelo projeto de Ampliação da Rede Integrada de Pesquisa em Biodiversidade também do FINEP. No prédio as atividades foram iniciadas em 2005 e vários equipamentos foram adquiridos para equipar os laboratórios previstos na proposta.

Este Centro tem com atividade principal a pesquisa em Biodiversidade, voltada principalmente a questões do Estado. A partir desta criação houve um crescimento nas pesquisas em produtos naturais, alimentos, pesticidas, peixes, crustáceos. Também colaborou com a fundação do Mestrado em Recursos Naturais da Unidade de Dourados e na aprovação a nível nacional e estadual de vários projetos de pesquisa com financiamento externo. Nestas linhas de pesquisa estão vinculados os pesquisadores do Centro.

4 DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS NO ESTÁGIO

Durante o período de estágio o estagiário auxiliou:

- 1- No treinamento e supervisão de alunos de IC e TCC no uso de equipamentos como cromatógrafos e potenciostato/galvanostato;
- 2- No desenvolvimento atividades de manutenção do laboratório como produção de água destilada e ultrapurificada e também na supervisão do uso adequado de instrumentos como balanças, medidores de pH entre outros, além de acompanhar a análise do pesticida Carbendazim em água por cromatografia e voltametria.

As atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Equipamentos 1 (Análises cromatográficas), no laboratório de preparo e no Laboratório de Equipamentos 3 (Potenciostato – Galvanostato) do CPBio na unidade universitária de Dourados da UEMS.

4.1 Atividades de manutenção do laboratório

4.1.1 Processo de destilação de água

Destilação é um método ou processo físico de separação de uma mistura de líquidos ou de sólidos dissolvidos em seus componentes. Esse processo é caracterizado pelo fato de o vapor formado possuir uma composição diferente do líquido residual. O vapor é condensado e o produto obtido é conhecido como destilado (SARDELLA, 1997).

Um equipamento de destilação simples consiste de um frasco de destilação, no qual será aquecida a mistura de líquidos ou de soluções de sólidos dissolvidos em solvente, uma fonte de aquecimento, um condensador e um vaso de coleta do destilado (PERUZZO; CANTO, 1996).

No processo de destilação, a água vinda da rede de abastecimento entra no destilador através de uma mangueira e é aquecida até seu ponto de ebulição (100°C), até que evapore. O vapor da água vai para um condensador onde se resfria e se condensa, transformando-se em água líquida, sendo esta a água destilada.

O CPBio conta atualmente com dois destiladores que produzem cerca de 150 litros de água destilada por mês, sendo esta uma quantidade bem inferior a sua capacidade, todavia este volume é suficiente para abastecer o uso de todos os laboratórios do Centro de Pesquisa, de acordo com informações cedidas pelo técnico do mesmo. No decorrer do estágio, foi possível acompanhar o processo de funcionamento dos destiladores, bem como a produção de água destilada e ultrapurificada (Figuras 3 e 4).

Figura 3: Sistemas de destilação do CPBio.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 4: Ultrapurificador de água do CPBio.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.1.2 Supervisão do uso adequado de instrumentos

O laboratório é um local de muito trabalho e muita concentração de todos os profissionais pertencentes ao ambiente. Este ambiente é um recinto construído especialmente para a execução de experiências e a maior parte das atividades no dia-a-dia de um químico se desenvolve no laboratório. Pelo grau de sua importância, faz-se necessário que haja um mínimo conhecimento de como é um laboratório, como se trabalha nele, os cuidados que se deve ter assim como todos os equipamentos nele existente.

As atividades de laboratório exigem por parte dos acadêmicos não só o conhecimento dos equipamentos e vidrarias utilizados, mas também o emprego correto de cada um deles. Portanto, antes de qualquer coisa, é necessário no início de cada projeto, seja ele de iniciação científica (IC) ou mesmo o trabalho de conclusão de curso (TCC), que o acadêmico passe por um período de aprendizagem sobre o funcionamento de cada equipamento, assim como sobre os cuidados necessários no manejo de cada um.

Nesse contexto, durante o estágio, foi possível que a estagiária colaborasse com o aprendizado dos acadêmicos, utilizando na prática todos os conceitos adquiridos teoricamente durante todo o período de graduação e IC a cerca do funcionamento e cuidados necessários no manejo de equipamentos como a balança analítica e pHmetro (Figuras 5 e 6).

Figura 5: Supervisão no uso adequado da balança analítica.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 6: Supervisão no uso adequado do pHmetro.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2 Análise do pesticida Carbendazim em água utilizando CLAE e SWV

4.2.1 Preparo da amostra

A amostra de água destilada foi preparada de forma a obter-se 5 mL de solução contaminada com o pesticida Carbendazim, em uma concentração de $424 \mu\text{gL}^{-1}$ partindo-se de uma solução do pesticida numa concentração de $1,01 \text{ g L}^{-1}$.

A partir da solução contaminada previamente, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada, foram realizadas diluições em tampão BR pH 5 de forma a se obter na célula eletroquímica concentrações de $16,2 \mu\text{gL}^{-1}$, $12,1 \mu\text{gL}^{-1}$ e $8,1 \mu\text{gL}^{-1}$ que serviriam como concentrações ‘desconhecidas’ para a análise utilizando o método de adição padrão amostra.

Para a cromatografia as amostras foram preparadas de forma a se obter as mesmas concentrações anteriormente citadas na voltametria em 1 mL de amostra, porem para as diluições foi empregada água ao invés de solução tampão (Figura 7).

Figura 7: Preparo da amostra de água destilada contaminada com Carbendazim.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.2 Recuperação do pesticida Carbendazim em água destilada utilizando SWV.

Utilizou-se para essa análise a voltametria de onda quadrada, sendo os parâmetros de degrau de potencial, frequência e amplitude já otimizados no laboratório para o processo de oxidação do Carbendazim sendo respectivamente, 8 mV, 30 Hz e 175 mV. Os eletrodos utilizados foram, eletrodo de fio de platina como contra eletrodo, o eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referencia, e eletrodo de pasta de carbono modificado com zeólita (3,50 gramas de grafite, 1,50 gramas de nujol e 2,00 gramas de zeólita) como eletrodo de trabalho.

As análises foram realizadas contaminando-se uma amostra da água com uma quantidade conhecida do fungicida, e a partir desta, ir contaminando com mais pesticida esta amostra. Este método é usado quando for difícil ou impossível preparar um branco da matriz sem a substância de interesse. Consiste em adições de quantidades conhecidas do analito na amostra, sendo muito utilizado por eliminar ou minimizar interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas, e porque a matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2006).

No método de adição padrão, quantidades conhecidas da substância são adicionadas em diferentes níveis numa matriz da amostra, antes do procedimento de preparo da amostra,

que já contenha quantidades (desconhecidas) da substância (DE ANDRADE, 1987). A concentração da substância de interesse na amostra original pode ser determinada gráfica e matematicamente (SNYDER; KIRKLAND; GLAJCH, 1997).

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT-12 acoplado a um computador equipado com o programa Gpes 4.9 para a aquisição de dados. (Figura 8).

Figura 8: Potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT-12.



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.2.1 Resultados obtidos utilizando SWV

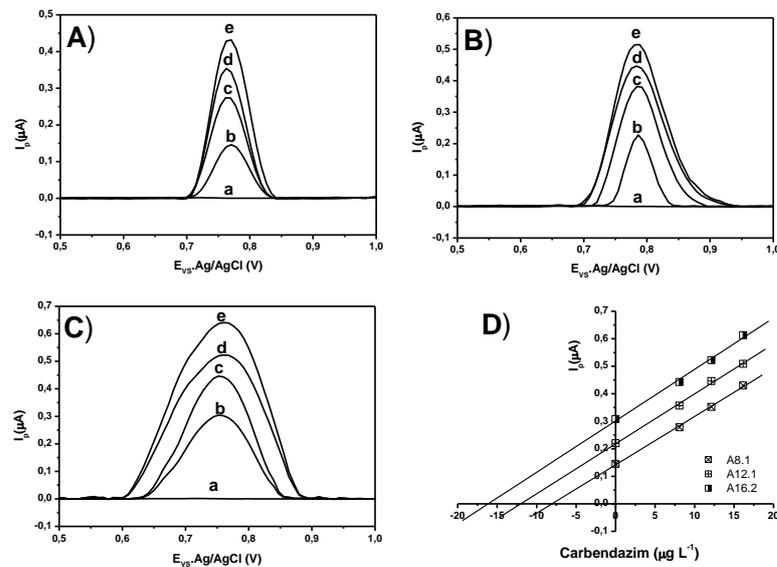
Os resultados obtidos atestaram a ausência de Carbendazim na amostra de água, visto que não foi encontrado quantidades do pesticida acima daquelas utilizadas para contaminação da amostra.

Os voltamogramas obtidos para a recuperação do pesticida em água (Figura 7) atestaram a presença de um pico em potencial de aproximadamente 0,80 V, sendo que este se deve a formação de um dímero que é reversivelmente reduzido para o álcool correspondente no mecanismo de oxidação do Carbendazim (HERNANDEZ et al., 1996). Todo o estudo realizado em água utilizando o Carbendazim é baseado na intensidade deste pico de oxidação do pesticida.

A Figura 9 apresenta os voltamogramas de onda quadrada e as curvas de adição padrão obtidas para cada concentração de contaminação de água destilada. Inicialmente é determinada a intensidade do pico da substância na amostra e em seguida são determinadas as intensidades resultantes dos diferentes níveis de adição do pesticida. Após, é construída uma curva analítica, sendo traçada uma reta correspondendo a melhor linha entre os pontos. O

ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas corresponde à intensidade do pico da substância na amostra e a extrapolação da reta no eixo das abscissas define a concentração da substância na amostra.

Figura 9: Voltamogramas de onda quadrada e curvas de adição padrão para contaminação da água destilada com Carbendazim. A) $8,1 \mu\text{gL}^{-1}$; B) $12,1 \mu\text{gL}^{-1}$; C) $16,2 \mu\text{gL}^{-1}$ e D) Curvas de adição padrão para as três concentrações.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Para a voltametria de onda quadrada os valores de recuperação encontrados para a contaminação de água destilada pelo pesticida Carbendazim foi de 99,3% para $8,1 \mu\text{gL}^{-1}$, 100,3% para $12,1 \mu\text{gL}^{-1}$ e 99,1% para $16,2 \mu\text{gL}^{-1}$, caracterizando que a voltametria de onda quadrada em conjunto com o método de adição padrão podem ser utilizados com elevada precisão para a análise de recuperação de Carbendazim em água destilada.

4.2.3 Recuperação do pesticida Carbendazim em água destilada utilizando CLAE

Para as análises cromatográficas também foi empregado o método de adição de padrão a amostra como descrito no item 4.2.2.

4.2.3.1 Injeção da amostra (CLAE)

As soluções contendo a amostra de água destilada contaminada com Carbendazim foram transferidas para um *vial* e injetadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de arranjo de diodos. Os compostos foram separados em coluna C18 (25 cm × 4.6 mm x 5 µm). A fase móvel foi água:acetonitrila (35:65 v:v) em sistema isocrático, fluxo de 1 mL minuto⁻¹. O volume injetado foi de 20µL. (Figura 10).

Foi empregada para as análises o comprimento de onda de 254 nm por apresentar melhor resposta quantitativa (ROSSO, 2013).

Figura 10 – Injeção das amostras no CLAE.

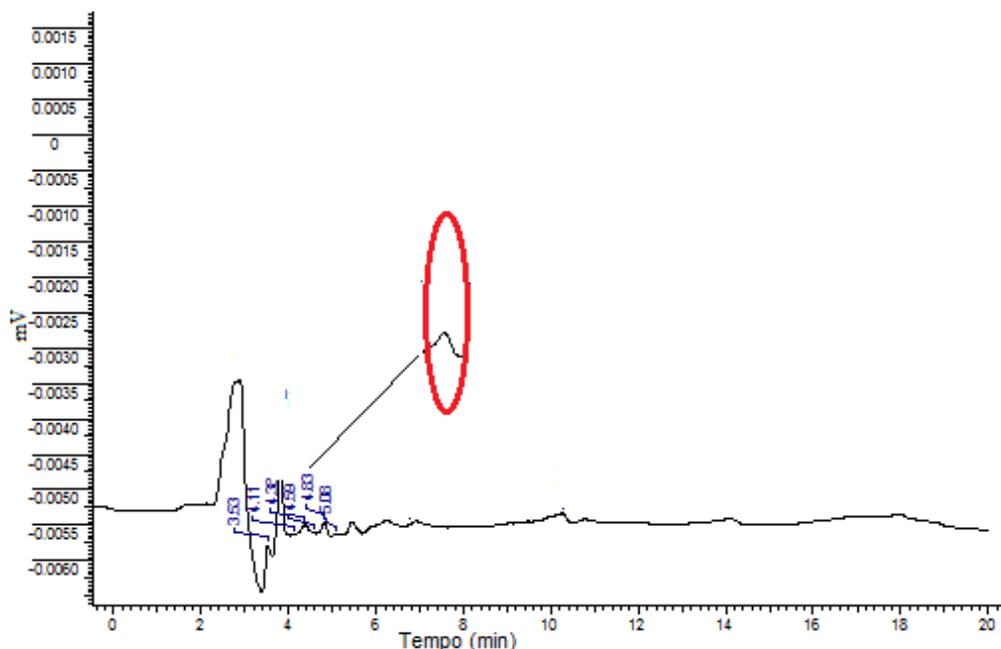


Fonte: Arquivo Pessoal.

4.2.3.2 Resultados obtidos utilizando CLAE

Na análise cromatográfica da recuperação do pesticida Carbendazim em água destilada, gerou-se um cromatograma onde pode-se observar a presença do pico do pesticida num tempo de retenção de aproximadamente 5 minutos (Figura 11).

Figura 11: Cromatograma obtido para contaminação da água destilada com Carbendazim.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Para a cromatografia os valores de recuperação encontrados para a contaminação de água destilada pelo pesticida Carbendazim foi de 99,1% para $8,1 \mu\text{gL}^{-1}$, 99,1% para $12,1 \mu\text{gL}^{-1}$ e 98% para $16,2 \mu\text{gL}^{-1}$, caracterizando que a cromatografia também pode ser utilizada com um grau elevado de precisão para a análise de recuperação de Carbendazim em água destilada.

4.3 Análises utilizando Voltametria de Impedância Eletroquímica

Foram acompanhadas algumas análises de impedância realizados no Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N interfaciado a um computador e gerenciado pelo software NOVA 1.10 para aquisição e tratamento dos dados (Figura 12), referentes a projetos de IC e TCC dos acadêmicos Marcelo Vicente Munin Ferreira (“Avaliação da resposta eletroquímica da vitamina E (α -tocoferol) utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas em formulação farmacêutica”); Thais Silva Alves (“Determinação Eletroquímica de Antioxidantes em Amostras de Biodiesel Utilizando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Nanomateriais a Base de Carbono”); Linston Romão Siara (“Determinação Voltamétrica do Herbicida Linuron Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono Quimicamente Modificado com Zeólita”) e Érica de Castro Ferro (“Avaliação da Resposta Eletroquímica do Herbicida

Trifluralina Utilizando Eletrodo de Carbono Vítreo Modificado com Filme de Nafion, Ftolacianina de Cobalto (II), Óxido de Zircônio e Poli-L-Lisina em Meio Ácido”), pertencentes ao grupo de pesquisa do CPBio.

Figura 12: Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.4 Injeções de Amostras no Cromatógrafo Gasoso

Foram acompanhadas algumas injeções de amostras no cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (Figura 13) de amostras referentes a alguns projetos do mestrado PGRN assim como de outros projetos vinculados a supervisora deste estágio.

Figura 13 – Cromatógrafo gasoso.



Fonte: Arquivo Pessoal.

5 CONTRIBUIÇÕES DO ESTÁGIO PARA A FORMAÇÃO PROFISSIONAL

A importância da realização deste estágio foi elevada, pois foi um meio de aprender aquilo que só se aprende na prática, como o trabalho em grupo, a busca por aprimoramento pessoal e profissional e o conhecimento de novas tecnologias, diretrizes, organização e funcionamento de um laboratório de pesquisa.

Todas as atividades propostas foram bem executadas (exceto o gerenciamento do almoxarifado uma vez que essa atividade não foi realizada no Centro de Pesquisa durante o período de estágio) podendo-se absorver ao máximo os conhecimentos adquiridos durante o estágio, que serviu como complemento dos conhecimentos adquiridos na graduação, além da aquisição de novos conhecimentos. A oportunidade de ter contato com aparelhos que não foram conhecidos durante o curso de química industrial, como por exemplo, CG, CLAE, e potenciostato-galvanostato, foi extremamente positiva e proveitosa.

O estágio realizado no Centro de Pesquisas em Biodiversidades –CPBio proporcionou uma visão complementar da profissão de Química Industrial oferecendo a oportunidade de dar continuidade ao aprendizado recebido durante a graduação, conciliando conhecimentos teóricos e práticos, e principalmente por ser um laboratório de pesquisa foi crucial para minha decisão de buscar uma qualificação profissional através do mestrado.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o período de estágio o ambiente de pesquisa mostrou-se propício ao aprendizado, sendo a integração nos diversos projetos e atividades realizadas pelo laboratório no período em que o estagiário esteve sob a supervisão do orientador.

Desta forma, o desenvolvimento do estágio foi extremamente positivo e engrandecedor tanto no âmbito como profissional como pessoal, cumprindo com os objetivos anteriormente traçados. A forma como o processo de aprendizagem foi elaborado ao longo do período de trabalho tornou possível não somente a aquisição, mas também a aplicação de diversos conhecimentos que foram adquiridos ao longo da vida acadêmica, favorecendo a qualificação técnica, emocional e no relacionamento pessoal com os demais colegas de laboratório.

7 REFERÊNCIAS

- AQUINO, N., F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas**. Rio de Janeiro: Intercedência, 2003.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica princípios, métodos, e aplicações**. [s.l.] Livraria Almedina- Coimbra, 1996.
- CHESTER, T. L.; PINKSTON, J. D. Supercritical Fluid and Unified Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2801–2812, jun. 2002.
- DE ANDRADE, J. C. O papel dos erros determinados em análises químicas. v. 10, n. 3, p. 159–165, 1987.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: Um breve ensaio. **Química Nova Na Escola**, n. 7, p. 21–25, Maio 1998.
- HERNANDEZ, P. et al. Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with silicone OV-17. **Electroanalysis**, v. 8, n. 10, p. 941–946, 1 out. 1996.
- LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE). **Métodos cromatográficos de análise**, v. 4, 2004.
- MERKULOVA, N. L.; SHAPOVALOVA, E. N.; SHPIGUN, O. A. Features of the separation of pesticides of different classes by reversed-phase high-performance chromatography. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 343–349, abr. 2006.
- NICÉSIO, R. G. **Métodos cromatográficos - Biomedicina Brasil**, 2014. Disponível em: <<http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html>>. Acesso em: 16 out. 2014
- PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n. 4, p. 516–537, de agosto de 2013.
- PERES, T. B. Noções Básicas de Cromatografia. **Biológico**, v. 64, n. 2, p. 227–229, jul. 2002.
- Perfil da Universidade**. Disponível em: <<http://www.portal.uems.br/perfil>>. Acesso em: 16 out. 2014.

PERUZZO, T. M.; CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo: Moderna, 1996.

POOLE, C. F. Progress in packed column supercritical fluid chromatography: materials and methods. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 43, n. 1-3, p. 3–23, jul. 2000.

ROSSO, G. T. **AVALIAÇÃO DE METAIS E PESTICIDAS EM PEIXES, ÁGUAS E SEDIMENTOS COLETADOS NO CÓRREGO CURRAL DE ARAME, DOURADOS, MS**. Mestrado—Dourados-MS: Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, 2013.

SARDELLA, A. **Curso de Química – Química Geral**. 23. ed. São Paulo: Ática, 1997. v. 1.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. **Practical HPLC Method Development: Snyder/Practical**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

SOUZA, D. DE et al. Square wave voltammetry. Second part: applications. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790–797, out. 2004.

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA. PRIMEIRA PARTE: ASPECTOS TEÓRICOS. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 1, 31 jan. 2006.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.