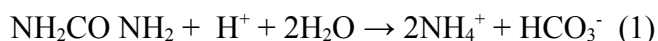


## DETERMINAÇÃO DE URÉIA VIA SENSORES ELETROQUÍMICOS.

Marcelo R. da Silva, Antono Carlos Dias Ângelo, Luiz Henrique Dall'Antonia – Química – Dep. de Química – Lab. de Eletroquímica e Materiais – UEL – Londrina - PR / Dep. de Química – Lab. de Eletrocatalise – Fac. De Ciências – Bauru – SP.

O desenvolvimento de sensores químicos e eletroquímicos vem aumentando rapidamente nos últimos anos, devido ao fato de serem componentes vitais para o monitoramento e controle automático de informações que cobrem diversas áreas tais como; saúde, poluição, ambiental, etc.

Nos seres humanos, concentração de uréia no sangue e na urina atua como um indicador de doenças renais, tornando esta análise muito freqüente em laboratórios clínicos. Entretanto, as medidas necessárias para a quantificação da uréia, utilizam métodos convencionais, como por exemplo, com indofenol. Neste método, a uréia presente na amostra é hidrolisada pela enzima urease resultando na produção de bicarbonato e íons amônio (1). Estes íons na presença de salicilato, hipoclorito e nitoprussiato (reação de Berthelot modificada) produzem o corante azul de indofenol, o qual possui um máximo de absorção em torno de 600 nm e a cor formada é proporcional à concentração de uréia existente.



A partir da reação enzimática acima, a determinação de uréia pode ser feita através de sensores convencionais, como eletrodos de pH e eletrodos seletivos a íons amônio, os quais são utilizados para detectar íons hidrogênio e íons amônio respectivamente. O maior problema dos eletrodos de pH, consiste na resposta do mesmo depender fortemente do meio amostral, uma vez que uma mudança no pH ocasionada pelo curso da reação catalisada pela enzima, pode ser mascarada pelo meio utilizado, resultando numa dinâmica bastante restrita do sensor, além de uma baixa seletividade. Para eletrodos sensíveis a íons  $\text{NH}_4^+$ , o problema reside na interferência de íons alcalinos como o  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , presentes no soro fisiológico e na urina [1].

Assim, o presente trabalho tem por objetivo, o desenvolvimento de rotas alternativas para a determinação de Ureia em organismo humano, utilizando eletrodos de níquel metálico modificados superficialmente com hidróxido de níquel, hidróxido de níquel dopado com cobalto e polipirrol dopado com níquel, devido aos mesmos demonstrarem favorecimento de eletrocatalisar diversas reações químicas dentre as quais, a hidrólise da uréia.

O hidróxido de níquel é usualmente empregado como material ativo para eletrodos de níquel e mecanismos eletrocromicos, pois apresentam algumas propriedades interessantes tais como; alto poder de densidade, ótima capacidade cíclica e alta energia específica. A adição de cobalto é benéfica ao hidróxido de níquel, pois além de deslocar o pico de oxidação para valores menores de potencial, torna o filme mais homogêneo. O único inconveniente é que ele diminui o contraste óptico do filme, se comparado ao hidróxido de níquel puro [2,6].

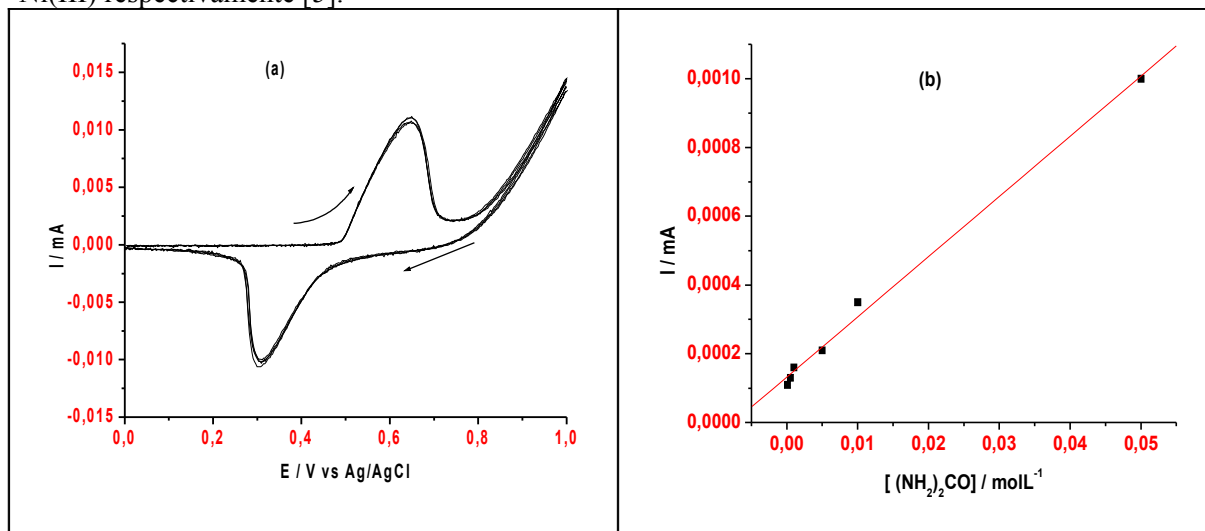
Realizou-se a eletrodeposição catódica dos filmes de hidróxido de níquel, hidróxido de níquel dopado com cobalto e polipirrol dopado com níquel, como também a análise da resposta dos eletrodos frente à uréia, utilizando-se um potenciostato MQPG modelo 01(Microquímica) acoplado a um microcomputador para a aquisição de dados.

Os filmes de hidróxido de níquel e hidróxido de níquel dopados com cobalto foram eletrodepositados sobre eletrodos de níquel a partir de uma solução  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , sendo que para a dopagem foi utilizado 5% de cobalto em massa, galvanostaticamente pela aplicação de uma corrente de  $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  durante diferentes intervalos de tempo entre 120 e 1800 s. O filme de polipirrol dopado com níquel foi preparado a partir de uma solução de pirrol destilado com nitrato de níquel ambos  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , com um potencial controlado em 0,7 V [2,3,4].

A análise do sensor foi feita em 20,0 ml de uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH, onde a resposta de corrente elétrica foi medida a + 0,500 V, sendo este potencial onde ocorre o máximo de

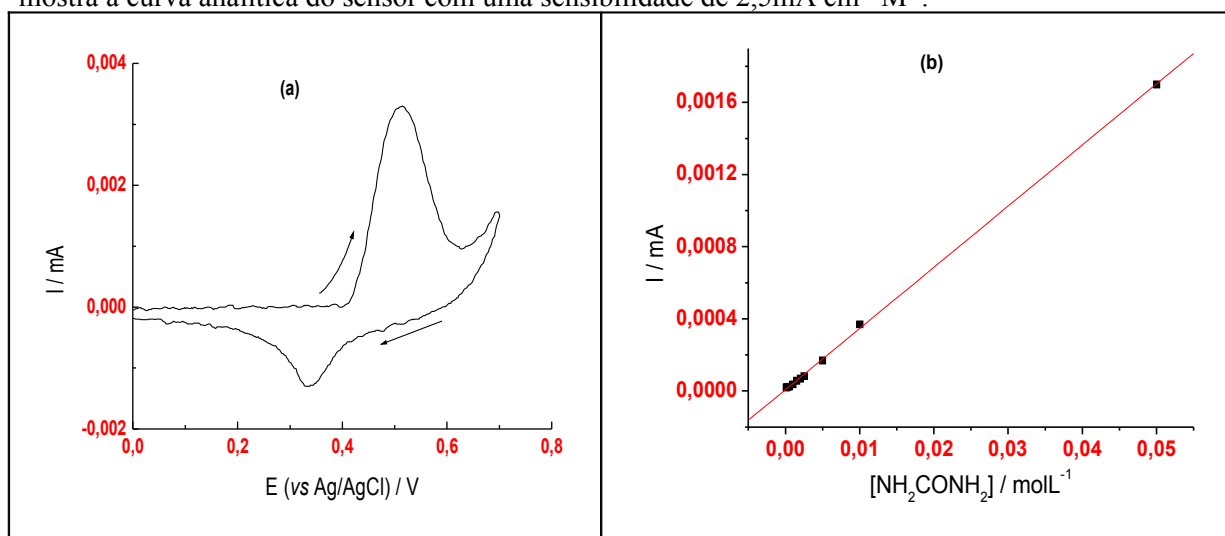
corrente anódica do respectivo voltamograma cíclico. Utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. Todas as medidas foram realizadas a condições ambientais de temperatura e pressão.

Investigou-se o comportamento eletroquímico do eletrodo de  $\text{Ni(OH)}_2$ , através de um voltamograma cíclico como mostrado na **Figura 1 (a)**, onde observa-se dois picos nos perfis de corrente em função do potencial em 0,513 e 0,330 V os quais correspondem ao par redox  $\text{Ni(II)} / \text{Ni(III)}$  respectivamente [5].



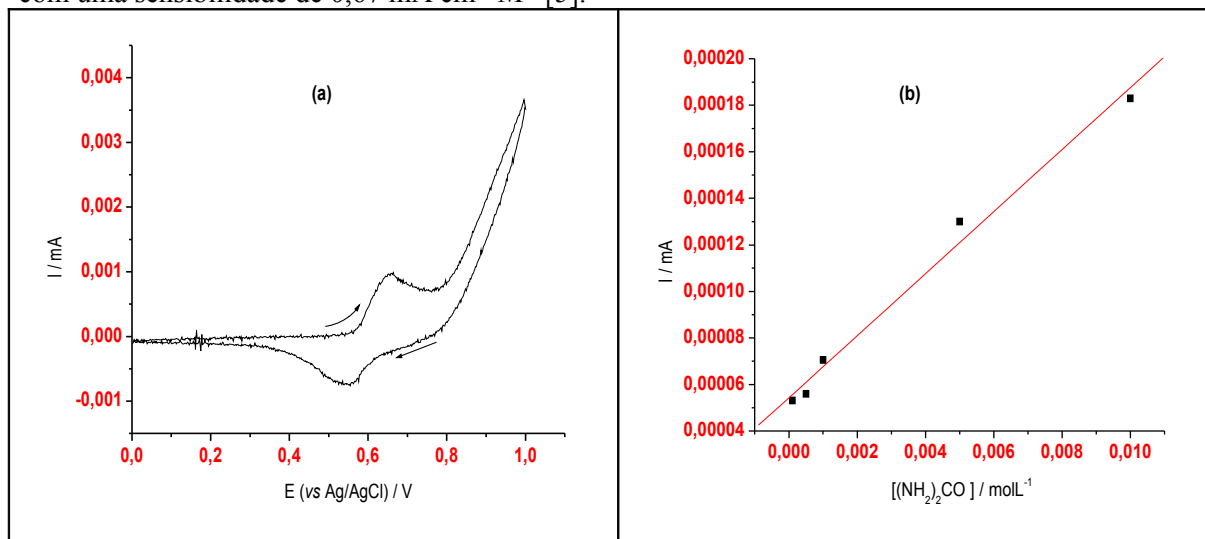
**Figura 1** – (a) Voltamograma cíclico para eletrodo de  $\text{Ni(OH)}_2$  em  $\text{NaOH } 0,5 \text{ molL}^{-1}$ ,  $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) curva analítica do sensor.

Uma resposta satisfatória do eletrodo frente à Uréia é mostrada na **Figura 1 (b)**, onde se observa que para um determinado intervalo de concentração do analito entre 0,01 e 50 mM, o comportamento apresenta-se linear, de forma que a sensibilidade encontrada é de aproximadamente  $1,71 \text{ mA cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ . Para o eletrodo de hidróxido de níquel dopado com cobalto, a **Figura 2 – (a)** mostra o voltamograma cíclico com seus respectivos pares redox  $\text{Ni(II)} / \text{Ni(III)}$  e a **Figura 2 – (b)** mostra a curva analítica do sensor com uma sensibilidade de  $2,5 \text{ mA cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ .



**Figura 2** – (a) Voltamograma cíclico para o eletrodo de  $\text{Ni(OH)}_2$  com  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{NaOH } 0,5 \text{ molL}^{-1}$ ,  $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) curva analítica do sensor.

Para o crescimento do filme de polipirrol dopado com níquel, foi utilizado um potencial controlado em 0,7 V durante um tempo de 900s. O voltamograma cíclico esta representado na **Figura 3 (a)** com seus respectivos pares redox e a **Figura 3 (b)** mostra a curva analítica do sensor com uma sensibilidade de  $0,67 \text{ mA cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$  [5].



**Figura 3 – (a)** Voltamograma cíclico para o eletrodo de polipirrol dopado com níquel em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 30 \text{ mVs}^{-1}$ . **(b)** curva analítica do sensor.

De acordo com os dados obtidos e relatados no presente trabalho, conclui-se que eletrodos de níquel metálico modificado com hidróxido de níquel, hidróxido de níquel dopado com cobalto e polipirrol dopado com níquel por eletrodeposição catódica e potencial controlado, apresentam grande reprodutibilidade e eficiência, além de uma ótima performance frente a eletrocatalise da reação de hidrólise da uréia, ratificando a sua utilização como um sensor amperométrico e voltamétrico, resultando em uma técnica eletroanalítica fácil, rápida e principalmente economicamente viável.

### Referências Bibliográficas

- [1] S. Berchamans; H. Gomathi; G. Prabhakara Rao. Enzymeless approach for the determination of some biologically important species. *Sensors and Actuators: B* **50 (1998)** 156 – 163.
- [2] K. Provasi; M. J. Giz, L. H. Dall’Antonia; S.I. Córdoba de Torresi; The effect of Cd, Co and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. *Journal of Power Sources*: **102 (2001)** 224 – 232.
- [3] R. S. Jayashree; P. V. Kamath; Nickel hydroxide electrodeposition from nitrate solutions: mechanistic studies, *Journal of Power Sources*: **93 (2001)** 273 – 278.
- [4] Y. Sasaki; T. Yamashita. Effect of electrolytic conditions on the deposition of nickel hydroxide. *Thin Solid Films*: **334 (1998)** 117 – 119.
- [5] E. E. Kalu; T.T. Nwoga; V.Srinivasan; J.W. Weidner. Cyclic voltammetric studies of the effects of time and temperature on the capacitance of electrochemically deposited nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*: **92 (2001)** 163 – 167.
- [6] Wen-Hua Zhu; Jia-Jun Ke; Hong-Mei Yu; Deng-Jun Zhang. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives. *Journal of Power Sources*: **56 (1995)** 75 – 79.

**Bolsa:** Pibic/CNPq – UEL.