

# XI SIBEE

## Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Maragogi/Alagoas/Brasil  
5 a 9 de abril de 1999

PROCI-1999.00079  
SIL  
1999  
SP-1999.00079

#### **COMISSÃO ORGANIZADORA**

Presidente

Marília O. F. Goulart (UFAL)

Vice-Presidente

Flamarion Diniz (UFPe)

Secretários

José Carlos Pereira Silva

Josealdo Tonholo (UFAL)

Tesoureiro

Marcelo Navarro (UFAL)

#### **COMISSÃO CIENTÍFICA**

Ernesto Rafael Gonzalez (IQSC/USP)

Julien F. C. Boodts (UFU/FFCLRP-USP)

Luis Otávio de Sousa Bulhões (UFSCar)

Marco Aurélio De Paoli (UNICAMP)

Orlando Fatibello Filho (UFSCar)

#### **COMISSÃO DE APOIO**

Nivaldo Alves Soares (UFAL)

Adriana Santos Ribeiro (UFAL)

Patricia Aline Ferraz (UFAL)

Janesmar Camilo Cavalcanti (UFAL)

Luis Sérgio B. Nogara (UFAL)

Fabiane Caxico de Abreu (UFPE)

Márcio Henrique S. Andrade (UFAL/Trikem)

Wilaminni Feijó (CRQ XVII)

#### **ORGANIZAÇÃO**

Universidade Federal de Alagoas

Universidade Federal de Pernambuco

#### **APOIO FINANCEIRO**

CAPES

CFQ

CNPq

FACEPE

FAPEAL

FAPESP

#### **PATROCÍNIO**

Baterias Moura S/A

Bioanalytical System

Biodina

Instrutécnica Ltda.

Trikem S/A

Ultra Chem Ltda.

# **XI SIBEE**

## **Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**

**Maragogi/Alagoas/Brasil  
5 a 9 de abril de 1999**

# **ANAIS**

# SUMÁRIO

Conferências Plenárias	1
Mini-Conferências	10
Trabalhos apresentados de forma Oral	
Sessão A: Eletroquímica Fundamental	21
Sessão B: Eletroanalítica	65
Sessão C: Conversão Eletroquímica de Energia e Tecnologia	111
Sessão D: Eletrocatalise	155
Eletroquímica Fundamental	
Sessão E: Polímeros Condutores	196
Eletroanalítica	
Sessão F: Corrosão	240
Eletroquímica Molecular e Bioeletroquímica	
Sessão G: Eletrocatalise	285
Corrosão e Tratamento de Superfície	
Sessão H: Polímeros Condutores	322
Sessão I: Eletroquímica Molecular e Bioeletroquímica	361
Sessão Especial de premiação do CFQ	
Trabalhos apresentados em Painéis	
Sessão de Painéis 1	400
Sessão de Painéis 2	576
Índice alfabético de autores	752

- 2 - MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. & MOTEKAITIS, R. J. *Nist Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, 1997.
- 3 - OWEN, B. B., J. Am. Chem. Soc., 56. 24 (1934).

P 031

## UTILIZAÇÃO DO FEIJÃO DE PORCO (*Canavalia ensiformis* DC) NA DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE URÉIA EM LEITE POR INJEÇÃO SEQUÊNCIAL

Fernando V. Silva (PG)<sup>1,2</sup>, Ana Rita A. Nogueira (PQ)<sup>1</sup>, Gilberto B. Souza (PQ)<sup>1</sup>, Boaventura F. Reis (PQ)<sup>1</sup>, Maria C.M.B.S. Montenegro (PQ)<sup>1</sup>, José L.F.C. Lima (PQ)<sup>1</sup>.

1. Embrapa Pecuária Sudeste, C.P.339, 13560-970, São Carlos SP, Brasil; 2. Instituto de Química de São Carlos, IQSC-USP, São Carlos SP, Brasil; 3. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Cena-USP, Piracicaba SP, Brasil; 4. Dep. Química Física, Faculdade de Farmácia, Porto Portugal  
Tel.: (016) 261-5611; fax: (016) 261-5754  
[anarita@cnpse.embrapa.br](mailto:anarita@cnpse.embrapa.br)

### RESUMO

Sementes moídas de feijão de porco branco (*Canavalia ensiformis* DC), foram utilizadas como fonte de *urease*, para obtenção de extrato enzimático empregado na determinação potenciométrica de uréia em leite por injeção sequencial. O módulo de análise do sistema proposto empregou unidade de difusão gasosa e potenciómetro acoplado a eletrodo seletivo a amônio, de geometria tubular e sem referência interna, como detector.

**Palavras-chaves:** uréia; urease; leite; análise por injeção sequencial.

### INTRODUÇÃO

O leite, obtido em circunstâncias naturais, é uma emulsão de cor branca, ligeiramente amarelada, secretado pelas glândulas mamárias e constitui alimento indispensável aos mamíferos nos primeiros meses de vida. Para seu consumo deve ser obtido em ordenha higiênica e ser produzido por vacas sãs, submetidas a dieta apropriada. Sua composição e valor protéico são variáveis, sendo fortemente influenciados pela dieta a qual o animal está submetido [1]. Um aumento no interesse da determinação de uréia no leite tem sido verificado, devido a seu reconhecimento como indicador do estado nutricional e performance reprodutiva do rebanho [2]. Normalmente, a uréia é monitorada espectrofotometricamente empregando-se reações enzimáticas.

Enzimas são proteínas com funções catalíticas capazes de estimular reações químicas específicas. Tais substâncias são encontradas na natureza na forma de misturas complexas, distribuídas em diversos compartimentos celulares, bem como em diversos fluidos biológicos. A obtenção de extratos que contenham atividade enzimática é possível pela ruptura inicial da membrana celular que contenha a enzima, o que deve ser feito com a mínima desnaturação das proteínas [1].

Reações enzimáticas têm sido amplamente utilizadas em diversos procedimentos analíticos, devido à sua seletividade e sensibilidade. Neste trabalho, o extrato bruto da homogeneização das sementes de feijão de porco branco (*Canavalia ensiformis* DC) em tampão fosfato, foi utilizado como fonte natural de *urease* [3], para determinação

potenciométrica de uréia em amostras de leite. Procedimento empregando sistema de análise por injeção seqüencial [4], acoplado a unidade de difusão gasosa e eletrodo tubular seletivo a amônio [5], foi desenvolvido com a finalidade de viabilizar o tratamento "on-line" das amostras, eliminando diversas etapas mecânicas e, deste modo, simplificando e aumentando a praticidade da análise.

#### METODOLOGIA

O método de determinação se baseou na conversão enzimática da uréia a amônia, realizada pela urease. A amônia produzida se difundia através de uma membrana hidrofóbica, sendo coletada por um segundo fluxo transportador, onde ocorria a conversão  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , que, ao passar através do eletrodo tubular seletivo ao íon amônio [4], provocava uma diferença de potencial proporcional à concentração de uréia na amostra de leite.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### SISTEMA POR INJEÇÃO SEQÜENCIAL

No diagrama da Figura 1, está representado o sistema empregado. Bomba peristáltica foi conectada a válvula seletora permitindo que a amostra de leite "in-natura" e o extrato enzimático fossem aspirados seqüencialmente, misturando-se e sendo transportados para uma bobina de reação. Através de um fluxo reverso, amostra + extrato enzimático eram direcionados a uma unidade de difusão gasosa, por onde a amônia se difundia, e posteriormente ao descarte. A amônia que difundia, era coletada por um segundo fluxo transportador e convertida a íons amônio, que ao passarem através do eletrodo tubular seletivo criavam uma diferença de potencial.

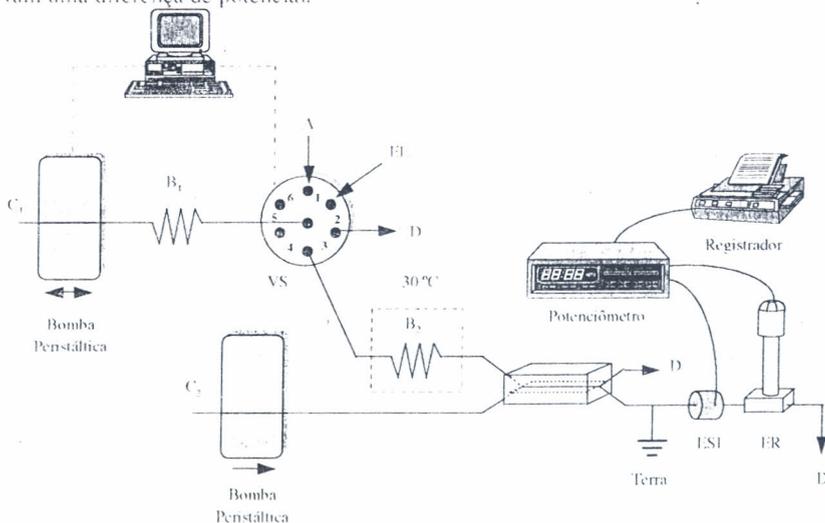


Figura 1. Sistema de Análise por Injeção Seqüencial. A, amostra (250  $\mu\text{L}$ ); EE, extrato enzimático (250  $\mu\text{L}$ ),  $C_1$  e  $C_2$ , fluxos transportadores ( $\text{H}_2\text{O}$ , 4,0  $\text{mL min}^{-1}$  e TRIS-HCl 0,01  $\text{mol L}^{-1}$  - pH 7,5, 0,35  $\text{mL min}^{-1}$ , respectivamente);  $B_1$  e  $B_2$ , bobinas de reação (1.000 cm e 100 cm, respectivamente); VS, válvula seletora; ESI, eletrodo tubular seletivo ao íon amônio; ER, eletrodo de referência; D, descarte.

#### OBTENÇÃO DO EXTRATO BRUTO ENZIMÁTICO

Massa equivalente a 25,0 g do feijão de porco (*Canavalia ensiformis* DC), finamente moído, e 2,5 g de polyclar SB-100 foram vigorosamente homogeneizados em 100,0 mL de solução tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), por 30 minutos, empregando-se um agitador magnético. Imediatamente seguida, o homogenizado foi filtrado em quatro camadas de gaze e centrifugado à 5.000 rpm e 4°C, durante 60 minutos. A solução sobrenadante foi utilizada como fonte enzimática de *urease*.

## RESULTADOS

A incorporação da unidade de difusão gasosa possibilitou o tratamento "on-line" da amostra, eliminando efeitos indesejáveis causados pela presença de espécies iônicas não-voláteis, macromoléculas e materiais particulados na matriz, que seriam potenciais interferentes ao método proposto.

Após o estabelecimento das condições de trabalho, temperatura, volumes de amostra e extrato enzimático, o sistema foi aplicado a amostras de leite, e a precisão foi estimada em termos do desvio padrão relativo de uma amostra processada dez vezes (dpr < 2 %). A exatidão foi determinada com leituras de amostras previamente analisadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (kit enzimático Wiener lab., Argentina). Testes de adição e recuperação indicaram variação entre 99-106 %. Todos os experimentos apresentaram boa repetibilidade e linearidade para o gráfico de rotina.

## CONCLUSÕES

O procedimento proposto oferece a vantagem de automatizar as etapas de manuseio e pré-tratamento das amostras de leite, simplificando e aumentando a confiabilidade da determinação. Além da robustez instrumental, em conjunto com o detector potenciométrico, apresenta grande versatilidade e facilidade quanto à aquisição de dados. O emprego de leguminosas, como fonte natural de urease na determinação potenciométrica de uréia, é perfeitamente viável e prático, pois apresentam baixos custos e são facilmente encontradas no comércio em geral.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Villela, G.G., Bacila, M., Tastaldi, H., Técnicas e Experimentos de Bioquímica, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1973): 552p.
- [2] Gustafsson, A.H., Palmquist, D.L., J. Dairy Sci. 86: 475-484 (1993).
- [3] Luca, G.C., Reis, B.F., Tumang, C.A., Fernandes, R.N., 21ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química (1998), Livro de Resumos QA 117.
- [4] Ruzicka, J., Marshall, G.D., Anal. Chim. Acta 237: 329-343 (1990).
- [5] Rover Jr, L., Oliveira N°, G., Lima, J.L.F.C., Montenegro, M.C.B.S.M., Quim. Nova 19 (5): 549-553 (1996).

FFAPESP-97/14499-2; FAPESP-JNICT-95/4445-7; EMBRAPA-12.095.010

P.032

## ESTUDO POTENCIOMÉTRICO SOBRE A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS NOS SISTEMAS FERRO(III)/FORMIATO, ACETATO E PROPIONATO

Cristina da Silva Venezuela (PG), Adriano César Pimenta (PG) e José Fernando de Andrade (PQ)

Departamento de Química da FFCI.RP/USP – Ribeirão Preto – SP – Brasil  
jfdandra@usp.br