



Desenvolvimento de sensor eletroquímico com microbandas interdigitadas para detecção de limoneno em óleo essencial de *Tagetes minuta*

Rubén D. Alaniz^{12*} (PG), Sebastián N. Robledo¹ (PQ), Eduardo M. Richter² (PQ), Rodrigo A. A. Muñoz² (PQ), Gastón D. Pierini¹ (PQ)

¹ Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC), Ruta Nac. 36, Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

² Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Av. João Naves de Ávila 2121, Santa Mônica, Uberlândia, MG, Brasil.

RESUMO

Este trabalho propõe uma metodologia eletroquímica para a detecção de limoneno (LIM) em óleo essencial (OE) de *Tagetes minuta*. O OE foi obtido por hidrodestilação e caracterizado por CG-EM. Estudos eletroquímicos compararam diferentes materiais, geometrias e configurações de eletrodos de trabalho. Um sensor baseado em microbandas interdigitadas de platina foi desenvolvido e otimizado por planejamento experimental. Os resultados mostraram boa correlação entre o sinal voltamétrico e a presença de LIM em soluções padrão. A metodologia mostra potencial como ferramenta analítica simples e de baixo custo para compostos voláteis em matrizes naturais.

Palavras-chave: sensor eletroquímico; limoneno; óleo essencial; Tagetes minuta; voltametria cíclica.

Introdução

O crescente interesse por produtos naturais com potencial terapêutico impulsiona o estudo de plantas aromáticas como *Tagetes minuta*, espécie nativa da América do Sul e amplamente difundida em outras regiões (1–3). Seu óleo essencial (OE) contém diversos metabólitos bioativos, especialmente terpenos e terpenoides, reconhecidos por propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias e antioxidantes. Entre esses compostos, o limoneno (LIM) destaca-se por suas aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (4).

A determinação de LIM em OE é geralmente realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), técnica precisa, porém de alto custo, complexa e de baixa portabilidade (5). Nesse contexto, sensores eletroquímicos surgem como alternativa viável, oferecendo dispositivos simples, sensíveis e adequados para análises *in situ* (6). Entre as diferentes geometrias disponíveis, arranjos de microbandas interdigitadas (MI) apresentam vantagens importantes sobre macro e microeletrodos convencionais, como a elevada razão área/perímetro e a ocorrência de processos de redifusão entre microbandas adjacentes. Esses efeitos resultam em maior eficiência de coleta de espécies eletroativas, intensificação do sinal e melhor relação sinal/ruído.

Experimental

Obtenção e caracterização do OE.

As amostras de *T. minuta* foram coletadas na região de Córdoba (Argentina). O OE foi obtido por hidrodestilação em aparelho tipo Clevenger e armazenado em frascos âmbar a 4 °C até a análise

Caracterização por CG-EM

A composição química foi avaliada em equipamento GCMS Clarus 580-SQ8 (Perkin Elmer) com coluna DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). O gás carreador foi hélio (1 mL/min).

Estudos eletroquímicos e desenvolvimento do sensor.

As medições foram realizadas com um BiPotenciostato/Galvanostato portátil (DropSens µStat 400) em célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho (carvão vítreo, Pt, Au ou microbandas interdigitadas de Pt), eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de Pt. Para o desenvolvimento do sensor, aplicou-se planejamento experimental fatorial seguido de Box-Behnken.

Resultados e Discussão

Determinação de LIM por CG-EM.

A quantificação de LIM foi realizada por CG-EM a partir de uma curva de calibração com soluções padrão de R-limoneno (R-LIM), no intervalo de $2,5 \times 10^{-5}$ a $2,5 \times 10^{-4}$ M. A equação de calibração obtida foi: $y = (1,2 \pm 0,1) \times 10^{10} x + (1,6 \pm 1,1) \times 10^4$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,96296$, indicando boa linearidade. As concentrações nas amostras foram determinadas por interpolação, corrigidas pela diluição (1:300) e expressas como concentração original no OE.

Estudos eletroquímicos e desenvolvimento do sensor.

Inicialmente, avaliou-se o desempenho de três materiais para o eletrodo de trabalho: ECV, EAU e EPt, por voltametria cíclica (VC) em acetonitrila (ACN) com NaClO₄ 0,1 M como eletrólito suporte (**Figura 1**). Embora o ECV tenha apresentado a maior corrente de pico, a análise da densidade de corrente indicou maior eficiência para os eletrodos metálicos. O EPt destacou-se pela melhor estabilidade frente à passivação, sendo selecionado para os estudos seguintes.

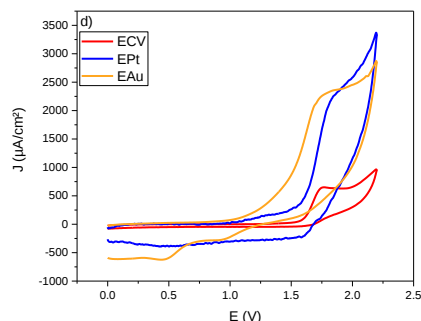


Figura 1. Comparação das respostas de densidade de corrente (ECV, EPt e EAu).

Na sequência, foi avaliado o efeito da geometria do eletrodo: macroeletrodos (ME), microeletrodos (μE) e arranjo interdigitado de microbandas (MI) (Figura 2). Os eletrodos MI apresentaram melhor desempenho em termos de densidade de corrente, resolução de picos e estabilidade em varreduras sucessivas, configurando-se como a melhor opção para a detecção eletroquímica de R-LIM.

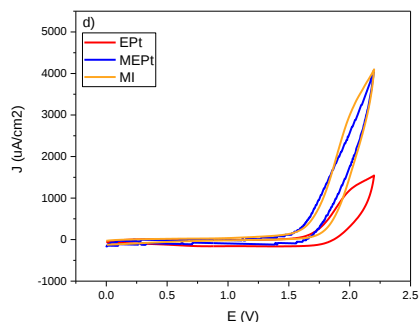


Figura 2. Comparação da resposta eletroquímica entre diferentes geometrias de eletrodos (ME, μE , MI).

Após avaliar a sensibilidade das diferentes técnicas eletroquímicas, escolheu-se a voltametria de onda quadrada (VOC) como a mais adequada. Um planejamento fatorial fracionado identificou como variáveis críticas: amplitude de onda (ΔE_{OC}), tempo de acumulação (T_{ac}) e potencial de acumulação (E_{ac}).

Posteriormente, aplicou-se um planejamento Box-Behnken para otimização dos parâmetros experimentais (Tabela 1).

Tabela 1. Níveis estudados no delineamento de otimização Box-Behnken.

Variable	Factor	Límite inferior	Límite superior	Valores ótimos
A	E_{ac} / V	0,6	1	0,63
B	T_{ac} / min	20	40	21
C	$\Delta E_{OC} / mV$	30	50	50

Foi realizada uma curva de calibração utilizando as condições otimizadas (Figura 3), apresentou excelente linearidade no intervalo de 0,1 a 1 μM com a equação $y = (29,7 \pm 0,2) x - (2,02 \pm 0,05) \times 10^{-8}$, com $R^2 = 0,99973$.

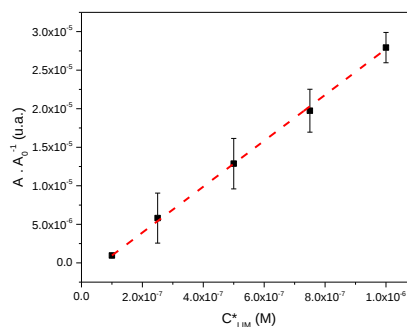


Figura 3. Curva de calibração nas condições ótimas. A/A_0 é a relação entre a área da corrente de oxidação do LIM e a do branco.

As figuras de mérito do método desenvolvido indicam alta sensibilidade ($4,9 \times 10^6 M^{-1}$) e sensibilidade analítica ($2,1 \times 10^7$), com limite de detecção de $1,9 \times 10^{-7} M$, comprovando a viabilidade do sensor para a detecção seletiva de LIM em matrizes naturais.

Conclusões

Foi desenvolvido um sensor eletroquímico baseado em um arranjo de microbandas interdigitadas. Os estudos eletroquímicos indicaram que o LIM apresenta um comportamento misto de adsorção e difusão sobre essa superfície. Variáveis como o potencial e o tempo de acumulação foram otimizadas por meio de planejamento experimental. O sensor apresentou boa resposta em soluções padrão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FONCYT, CONICET e SECyT/UNRC pelo apoio financeiro concedido. Rubén D. Alaniz agradece ao CONICET pela bolsa de doutorado recebida e à CAPES pelo suporte durante o período da pesquisa no Brasil. Também se agradece à FAPEMIG pelo apoio.

Referências

- Walia; S. Mukhia; S. Bhatt; V. Kumar; R. & Kumar, Ind Crops Prod 150 **2020**, 112449.
- Cornelius; W. Wycliffe; W. Elsevier **2016** 791–802.
- Al-Robai; S. A. et al. Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences 9 **2023**, 15–28.
- Salehi, B. et al. Molecules 23 **2018**, 2847.
- Marine; S. Clemons; J. J Chromatogr Sci 41 **2003**, 31–35.
- Wang; J. Biosens Bioelectron 21 **2006**, 1887–1892.