



Otimização da Análise Eletroquímica de Catequina na Presença de Interferentes Flavonoídicos Utilizando Sensor Impresso em 3D

Dayane V. Petine (PG)^{1*}, Mariana C. Marra (PG)¹, Raquel G. Rocha (PG)¹, Rodrigo A. A Muñoz (PQ)¹, Raquel M. F. Sousa (PQ)¹

¹ Instituto de Química, UFU, CEP 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^{1*} dayane.petine@ufu.br

RESUMO

Este trabalho relata a otimização das condições de análise eletroquímica da catequina na presença de flavonoides interferentes, utilizando o sensor impresso em 3D com compósito de carbono (CB-PLA). Foram realizados estudos eletroquímicos por voltametria de pulso diferencial (VPD) visando maximizar a seletividade da detecção da catequina frente à quercetina, sem necessidade de complexação metálica. A separação dos sinais voltamétricos foi investigada sob diferentes pHs e eletrólitos de suporte, com destaque para o uso de ácido sulfúrico, que permitiu uma separação clara entre os picos de oxidação dos compostos. A metodologia demonstrou sensibilidade ($LOD = 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$), linearidade ($r^2 = 0,994$) e reprodutibilidade, sendo adequada para aplicações em controle de qualidade de fitoterápicos que contenham marcadores químicos da classe das catequinas.

Palavras-chave: Catequina, Voltametria de Pulso Diferencial, Impressão 3D, Interferentes, Quercetina.

Introdução

Os flavonoides constituem uma classe diversa de compostos fenólicos amplamente distribuídos no reino vegetal, associados a importantes atividades biológicas como ação antioxidante e anti-inflamatória (1). Entre eles, a classe das catequinas (flavanol) tem ganhado destaque cuja qual apresenta grupos di-hidroxilados no anel A e/ou B da estrutura flavonoídica é diretamente responsável por sua atividade redox e, portanto, por seu sinal eletroquímico (2). Contudo, a análise eletroquímica de catequina em matrizes vegetais e fitoterápicos é frequentemente dificultada pela presença de interferentes estruturais, como a quercetina (um flavonol), que apresenta potenciais de oxidação próximos e sobreposição de picos voltamétricos (3). Estratégias clássicas para resolução de sinais incluem o uso de complexantes metálicos, como AlCl_3 , que interagem preferencialmente com flavonóis e deslocam seus potenciais (1). Embora eficaz, essa abordagem exige etapas adicionais e introduz interferentes externos ao sistema. Neste contexto, sensores eletroquímicos impressos em 3D surgem como alternativa promissora devido à sua versatilidade, baixo custo, possibilidade de personalização e compatibilidade com compósitos condutores como o CB-PLA (carbon black–polylactic acid) (4,5). Este estudo tem como objetivo otimizar as condições analíticas voltamétricas para a determinação seletiva da catequina utilizando um eletrodo de CB-PLA impresso em 3D, avaliando o efeito do pH e do eletrólito de suporte na resolução dos sinais.

Experimental

Fabricação do eletrodo de trabalho

Os eletrodos de trabalho foram fabricados por modelagem por fusão (FDM) utilizando filamento condutor de CB-PLA (carbon black–poliácido láctico) em impressora 3D e submetidos a tratamento eletroquímico em solução de $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por 60 ciclos de varredura em voltametria cíclica ($-1,0$ a $1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$), seguido de ativação em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por mais 10 ciclos.

Análises voltamétricas

As análises voltamétricas foram realizadas utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD). A célula eletroquímica consistia no conjunto de: eletrodo de trabalho (CB-PLA), eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl } (3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl})$ e contra eletrodo de platina. O eletrólito de suporte utilizado foi H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 30% de etanol (v/v). Foram preparadas soluções padrão de catequina e quercetina em etanol absoluto, e diluições subsequentes foram realizadas no eletrólito final. A faixa de concentração avaliada para catequina foi de $2,5$ a $25 \mu\text{mol L}^{-1}$. A seletividade foi avaliada por meio da análise de misturas equimolares ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$) de catequina e quercetina. O efeito do pH sobre a resposta eletroquímica foi estudado em tampão Britton-Robinson com pH variando de 2 a 10. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.



Resultados e Discussão

A avaliação da resposta eletroquímica da catequina foi realizada inicialmente em diferentes faixas de pH utilizando tampão Britton-Robinson (pH 2–10). Observou-se que a molécula apresenta dois picos de oxidação bem definidos: o primeiro relacionado ao grupo catecol (anel A), com oxidação irreversível, e o segundo ao grupo resorcinol (anel B), cuja presença e intensidade variam conforme o pH. Em meio neutro ou básico, os sinais tornam-se mais largos e menos resolvidos, dificultando a interpretação. Já em meio fortemente ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}), os picos apresentaram melhor definição e corrente de pico mais elevada, indicando maior estabilidade da espécie eletroativa sob essas condições. A avaliação da seletividade de misturas equimolares de catequina e quercetina (5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ cada) foi analisada por VPD. A quercetina, por possuir maior conjugação eletrônica, oxidou-se a potencial mais positivo, permitindo a separação entre os sinais com uma diferença aproximada de 0,30 V em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . A Figura 1 apresenta os voltamogramas obtidos por VPD para essa mistura, evidenciando que o eletrodo impresso em 3D permitiu distinguir os flavonoides, mesmo na ausência de complexantes metálicos como AlCl_3 — como utilizado em trabalho anterior (1).

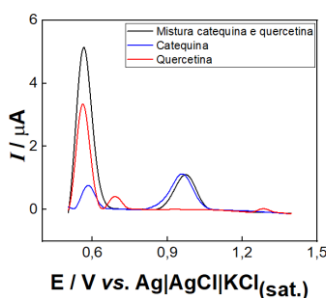


Figura 1. Voltamograma obtido por VPD da mistura de 30 μM de catequina e quercetina, 30 μM de catequina e 30 μM de quercetina, usando 0,5M H_2SO_4 e 30% etanol. As análises foram realizadas após o tratamento eletroquímico em 0,5 M H_2SO_4 (+1,8 V/30s e -1,0 V/45s). Condições da DPV: $\Delta E_p = 4$ mV; $a = 50$ mV $\text{tm} = 70$ ms.

A quantificação de catequina foi realizada por meio de uma curva analítica construída com soluções padrão na faixa de 2,5 a 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A resposta voltamétrica apresentou comportamento linear, com coeficiente de correlação $r^2 = 0,994$, indicando boa confiabilidade do modelo. O limite de detecção (LOD) foi estimado em 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação (LOQ) em 0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A repetibilidade foi avaliada por medições em triplicata, com desvio padrão relativo inferior a 5%. A Figura 2 apresenta a sobreposição dos voltamogramas da catequina nas diferentes concentrações e a respectiva curva analítica.

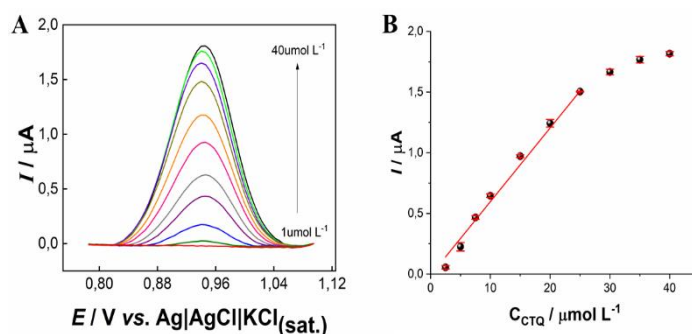


Figura 2. (A) 2° pico do voltamograma obtido por VPD com correção de linha base da catequina em diferentes concentrações; (B) Curva analítica obtida de (A). Condições: eletrólito: H_2SO_4 (0,5 mol L^{-1} etanol 30% v/v); varredura: 0-1.2 V; $\Delta E_p = 6$ mV; $a = 60$ mV $\text{tm} = 20$ ms.

Os resultados evidenciam que o sensor impresso em 3D permite quantificação seletiva de catequina, superando limitações comuns na análise conjunta de flavonoides.

Conclusões

As condições eletroquímicas otimizadas demonstraram eficácia na separação e quantificação da catequina em presença de flavonoides interferentes. A escolha adequada do eletrólito e do pH permitiu a resolução de sinais voltamétricos de compostos estruturalmente similares, sem necessidade de agentes complexantes, simplificando a metodologia. A utilização de eletrodos impressos em 3D mostrou-se eficiente, reproduzível e economicamente viável, viabilizando sua aplicação futura em análises de controle de qualidade de fitoterápicos e produtos naturais. Além disso, a abordagem adotada pode ser expandida para a análise de outras classes de compostos fenólicos em matrizes complexas, reforçando o potencial da eletroquímica aliada à manufatura aditiva na área de análises ambientais, farmacêuticas e alimentícias.

Agradecimentos

À FAPEMIG, CNPq, CAPES e ao grupo de pesquisa NuPpEn pelo auxílio à pesquisa e bolsas concedidas.

Referências

- Gomes, J. S. J. *Electrochem. Soc.* **2022**, 169, 017516.
- Ziyatdinova, G. *et al. Talanta*, **2018**, 179, 508–514.
- Silva, R. A. *et al. Quim. Nova*, **2022**, 45(2), 212–218.
- Janeiro, P. *et al. Electroanalysis*, **2004**, 16, 1771–1779.
- Cardoso, R. M. *et al. Talanta*, **2017**, 174, 456–464