



ELETRO-OXIDAÇÃO DE QUERCETINA SOBRE ELETRODOS DE LÁPIS GRAFITE MODIFICADOS COM NANOESTRUTURAS DE OURO

Manuelle K. Boeira¹; Leonardo F. Gramacho¹; Jacqueline A. D. Silva¹; Vladimir Lavayen¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

manuelleboeira45@gmail.com

Palavras-Chave: Voltametria, flavonoides, modificação.

Introdução

Os flavonoides constituem um grupo de compostos bioativos naturais de origem vegetal, distribuídos em uma ampla variedade de frutas, grãos, cascas e chás. São amplamente reconhecidos pela sua capacidade antioxidante devido à habilidade de sequestrar radicais livres, além disso, os flavonoides apresentam atividades anti-inflamatória e anticancerígena. O flavonoide mais presente na dieta humana, com ingestão estimada de 50 a 500 mg por dia [1], é a quercetina (3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavona), amplamente utilizada na área farmacêutica, nutricional, biotecnológica e médica. Apesar dos inúmeros benefícios atribuídos à quercetina, estudos recentes demonstram que altas concentrações desse flavonoide podem exercer efeito pró-oxidante [2], que promove o aumento de radicais livres de oxigênio (EROs), levando ao estresse oxidativo. Dessa forma, torna-se fundamental a elaboração de métodos analíticos para a quantificação deste composto em fármacos, suplementos e alimentos.

Os métodos mais utilizados atualmente para a quantificação deste composto são cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), UV-Vis/Espectrofotometria, e cromatografia em camada delgada de alta eficiência (HPTLC). Porém, esses métodos exigem etapas demoradas de pré-tratamento e elevado custo instrumental. Por isso, destaca-se o uso de métodos eletroquímicos para a quantificação da quercetina, pois são técnicas que se destacam por apresentar baixo custo, alta sensibilidade e seletividade, além de seu menor tempo de análise [3].

Entre os diferentes tipos de materiais de eletrodos, os eletrodos a base de lápis grafite vêm ganhando popularidade devido a sua ampla disponibilidade, baixo custo e facilidade de modificação. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver e avaliar a aplicação de eletrodos de lápis grafite modificados com nano/microestruturas de ouro para a determinação de quercetina. A modificação com nanopartículas de ouro tem como finalidade proporcionar maior área efetiva, contribuindo para maior sensibilidade do eletrodo [4].



Material e Métodos

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho incluem quercetina, hexacianoferrato (II) de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$), cloreto de potássio (KCl), sulfato de sódio (Na_2SO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), etanol, solução aquosa de ácido tetracloroáurico (III) ($HAuCl_4$) preparado a partir da dissolução de ouro em pó (99,99% de pureza), solução tampão Britton-Robinson (BR) constituídos pelos ácidos bórico, fosfórico e acético, ajustado com Hidróxido de Sódio (NaOH).

As medidas eletroquímicas foram realizadas através da técnica de Voltametria Cíclica (CV), utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 128N, acoplado a uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência Ag/AgCl, um contra eletrodo de fio de platina e o eletrodo de trabalho de lápis grafite modificado por eletrodeposição de ouro. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Na confecção dos eletrodos de trabalho, minas de grafite 2B (CIS), foram cortadas em segmentos de 2 cm e acomodadas em um suporte com fios de cobre para realizar contato elétrico, deixando exposto apenas 1 cm do grafite na solução eletrolítica. Em seguida, os eletrodos foram submetidos a esfoliação eletroquímica em solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , sob potencial constante de 2V, variando o tempo de esfoliação de cada eletrodo: 100, 200, 300, 400 e 500s. Após a esfoliação, realizou-se a eletrodeposição de ouro por cronoamperometria, os eletrodos foram imersos em solução de $HAuCl_4$ e Na_2SO_4 e submetidos ao potencial de -0,5V por 600s.

Os eletrodos modificados, denominados EPGE/Au, foram caracterizados por Voltametria cíclica utilizando solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L^{-1} a 50mV s^{-1} em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} como solução eletrolítica. Os resultados dessa caracterização foram utilizados para selecionar a condição de preparação empregada nas seguintes etapas.

O comportamento eletroquímico da quercetina foi estudado em solução tampão Britton-Robinson 0,4 mol L^{-1} , empregando a técnica de Voltametria Cíclica. Foi avaliada a influência do pH e a velocidade de varredura a fim de determinar o mecanismo envolvido na eletro-oxidação da quercetina.

Resultados e Discussões

O perfil voltamétrico do ouro eletrodepositado na superfície dos eletrodos lápis grafite foi analisado através de voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 0,01 mol L^{-1} a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . A figura 1A mostra os voltamogramas cíclicos obtidos, nos quais podem ser observados picos característicos da formação do óxido de ouro e sua redução na varredura reversa. A integração da área de redução do óxido de ouro permitiu determinar a área superficial ativa eletroquímica. A partir disso, pode-se integrar a área dos picos catódicos, e assim calcular a área eletroativa dos eletrodos (Figura 1B). Pode-se concluir que o eletrodo EPGE/Au (400s) obteve a maior área eletroativa.

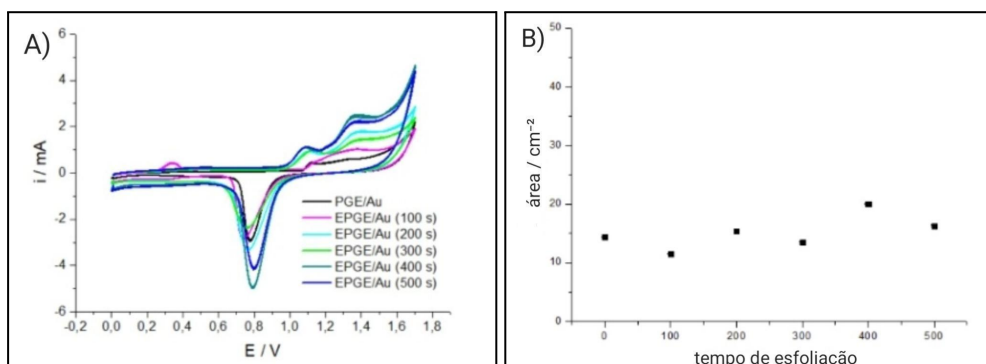


Figura 1. A) Voltamogramas cíclicos mostrando o perfil característico do ouro dos eletrodos modificados. B) Relação entre a área eletroativa e o tempo de esfoliação do grafite.

A morfologia do ouro eletrodepositado na superfície do eletrodo foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 2 são apresentadas as imagens que exibem as estruturas dendríticas do ouro. Observa-se que o aumento do tempo de esfoliação promove uma maior cobertura, tornando a estrutura mais densa, o que é condizente com a maior área superficial do ouro observado por voltametria cíclica.

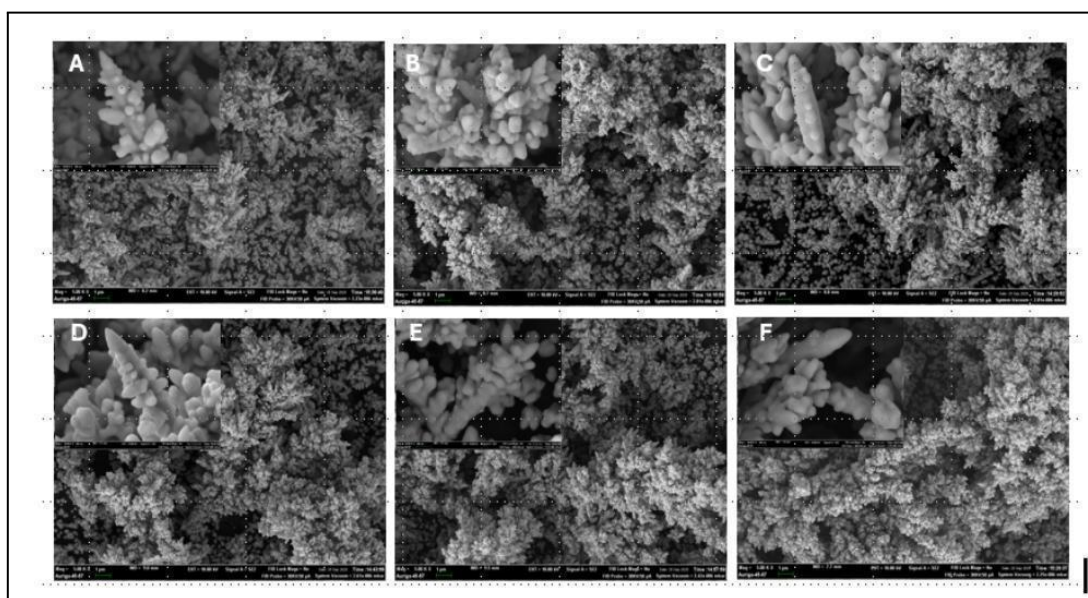


Figura 2. Imagens de MEV dos eletrodos modificados: PGE/Au (A), EPG/Au (100 s) (B), EPG/Au (200 s) (C), EPG/Au (300 s) (D), EPG/Au (400 s) (E), EPG/Au (500 s) (F).

O desempenho dos eletrodos modificados foi avaliado utilizando $K_4[Fe(CN)_6]$ como molécula sonda. Os voltamogramas, apresentados na Figura 3, demonstram um aumento significativo da corrente na presença das estruturas de ouro (A) e um melhor desempenho

para os eletrodos obtidos após 400 s e 500 s de esfoliação, EPGE/Au (400 s) e EPGE/Au (500 s) (B).

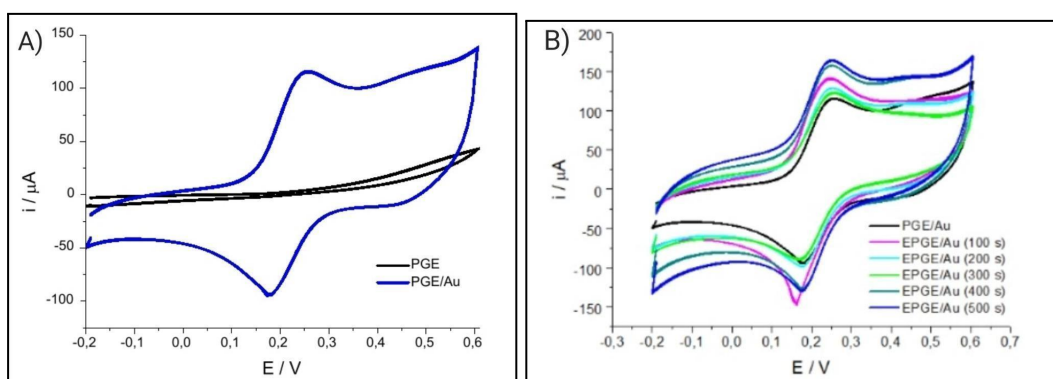


Figura 3. Voltamogramas cíclicos na presença de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L⁻¹ em solução KCl 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹, na presença e ausência do ouro (A) e o efeito do tempo de esfoliação (B).

Os estudos eletroquímicos da quercetina foram realizados utilizando o eletrodo EPGE/Au (500 s). Para avaliar a influência do pH na eletro-oxidação da quercetina foram registrados voltamogramas em solução Britton-Robinson 0,04 mol L⁻¹ com concentração de quercetina de 0,25 mmol L⁻¹, na faixa de pH de 2,0 a 8,0. A Figura 4A demonstra um deslocamento para valores menos positivos, o que indica um mecanismo de transferência de elétrons acoplado a prótons.

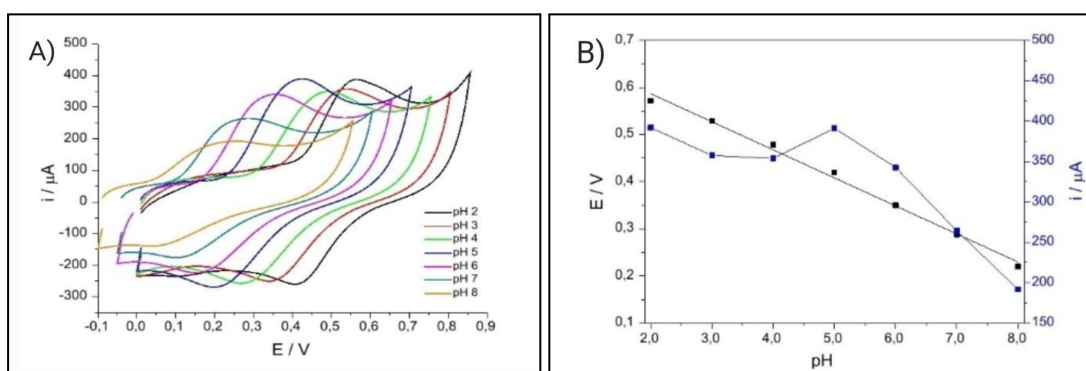


Figura 4. A) Voltamogramas cíclicos da oxidação da quercetina na faixa de pH de 2,0 a 8,0. B) Efeito da variação do pH no potencial e na corrente do pico anódico

O gráfico do potencial de pico (E_p) em função do pH, Figura 4B, apresentou uma relação linear que pode ser descrita pela equação: $E_p \text{ (mV)} = -59,5 \text{ pH} + 706$ ($R^2=0,993$). De acordo com a equação de Nernst, quando a inclinação da reta apresenta valor próximo a -59 mV/pH , o mecanismo da reação envolve o mesmo número de prótons e elétrons, visto que se obteve o valor de $-59,5 \text{ mV/pH}$, pode-se concluir que o número de prótons e elétrons envolvidas na eletro-oxidação da quercetina é o mesmo. De acordo com Zare et al. (2005)

[5], a oxidação eletroquímica da quercetina ocorre com a perda simultânea de dois elétrons e dois prótons, ocorrendo a formação da o-quinona, conforme representado na Figura 5.

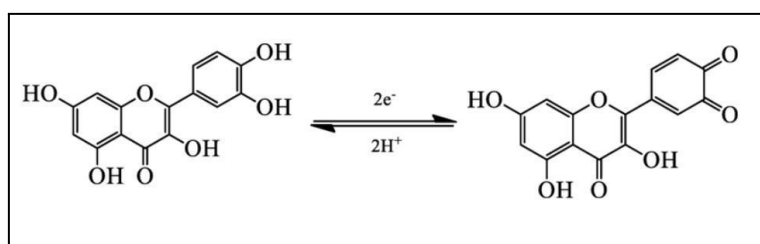


Figura 5. Reação de eletro-oxidação da quercetina.

Embora o pH 5,0 tenha apresentado maior intensidade de corrente, verificou-se que nessas condições a solubilidade do analito era reduzida. Dessa forma, o pH 2,0 foi selecionado para as demais análises realizadas, pois proporcionou maior solubilidade e estabilidade do analito.

A Figura 6A mostra voltamogramas registrados a diferentes velocidades de varredura (20 a 300 mV s^{-1}) na presença de 0,25 mmol L^{-1} de quercetina em solução tampão Britton-Robinson pH 2,0. Houve um aumento entre a razão da corrente do pico catódico (I_{pc}) e pico anódico (I_{pa}) com o aumento da velocidade de varredura. A Figura 6B evidencia uma correlação linear entre a corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), indicando que o processo eletroquímico é controlado predominantemente por difusão.

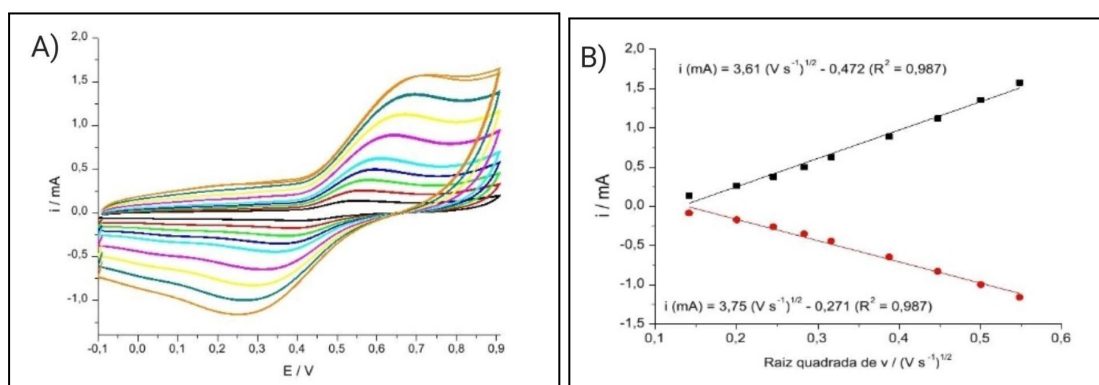


Figura 6. A) Voltamograma cíclicos da quercetina na faixa de velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} a 300 mVs^{-1} . B) Relação entre a corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Conclusões

A pesquisa se encontra em desenvolvimento, mas a partir dos resultados preliminares obtidos podemos concluir que os eletrodos de lápis grafite modificados com nano/microestruturas de ouro são promissores para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de quercetina.



Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq, FINEP, FAPERGS, CAPES, e PROPESQ-UFRGS.

Referências

- [1].BEHLING, E. B.; SENDÃO, M. C.; FRANCESCATO, H. D. C.; ANTUNES, L. M. G.; BIANCHI, M. L. P. Flavonóide Quercetina: Aspectos Gerais e Ações Biológicas. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 15, n. 3, p. 285–292, 2004.
- [2].EZZATI, M.; YOUSEFI, B.; VELAEI, K.; SAFA, A. A review on anti-cancer properties of Quercetin in breast cancer. **Life Sciences**. 248, 117463, 2020.
- [3].PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K; RITTA A, G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A Brief Review about Concepts. **Revista Virtual de Química**, 5(4), 516–537, 2013.
- [4].GUL, M.; KASHIF, M.; MUHAMMAD, S.; AZIZI, S.; SUN, H. Various Methods of Synthesis and Applications of Gold-Based Nanomaterials: A Detailed Review. **Crystal Growth & Design**, 25(7), 2227–2266, 2025.
- [5].ZARE, H. R.; NAMAZIAN, M.; NASIRIZADEH, N. Electrochemical Behavior of Quercetin: Experimental and Theoretical Studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 584(2), 77–83, 2005.