

A descrição teórica da detecção eletroanalítica de resveratrol em vinhos e sucos, assistida pelo oxihidróxido de cobalto

Volodymyr V. Tkach^{1,2*}, Marta V. Kushnir¹, Nataliia M. Storoshchuk¹, Olga V. Luganska³, Vira V. Kopiika³, Nataliia V. Novosad³, Svitlana M. Lukanova¹, Yana G. Ivanushko⁴, Valentyna G. Ostapchuk⁴, Svitlana P. Melnychuk⁴, Petro I. Yagodynets¹, Sílvio C. de Oliveira⁵, José I. Ferrão de Paiva Martins², Isabel O'Neill de Mascarenhas Gaivão⁶, Maria João Monteiro⁶, Zholt O. Kormosh⁷, Jarem R. Garcia⁸, Eloi A. da Silva Filho⁹, Oksana P. Vitriak¹⁰

¹Universidade Nacional de Chernivtsi, 58012, Rua de Kotsyubyns'ky., 2, Chernivtsi, Ucrânia

²Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 4200-465, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, Porto, Portugal

³Universidade Nacional de Zaporizhzhia, 69600, Rua de Zhukovsky, 66, Zaporizhzhya, Ucrânia

⁴Universidade Estatal de Medicina de Bucovina, 58001, Praça Teatral, 9, Chernivtsi, Ucrânia

⁵Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

⁶Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, 5001-801, Folhadela, Vila Real, Portugal

⁷Universidade Nacional Leste-Europeia, 43000, Av. da Liberdade, 13, Luts'k, Ucrânia

⁸Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus de Uvaranas, Av. Gal. Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brasil

⁹Universidade Federal de Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, 29075-910, Vitória, ES, Brasil

¹⁰Universidade Nacional de Comércio e Economia de Kiev, 02156, Rua de Quioto, 19, Kiev, Ucrânia

*Correio eletrônico: nightwatcher2401@gmail.com

Recebido: 3 de julho de 2022

Revisado: 20 de fevereiro de 2024

Aceto: 26 de fevereiro de 2024

RESUMO

Introdução: A possibilidade da detecção eletroanalítica de resveratrol, assistida pelo oxihidróxido de cobalto e seus compósitos com polímeros condutores tem

sido avaliada do ponto de vista teórico. **Metodologia:** O modelo matemático correspondente tem sido desenvolvido e analisado mediante a teoria de estabilidade linear e análise de bifurcações. **Resultados:** A análise do modelo confirma que o oxihidróxido de cobalto pode servir de uma substância ativa eficaz na detecção eletroanalítica de resveratrol. **Conclusão:** A depender das condições da análise, o processo eletroanalítico pode ser controlado tanto pela difusão como pela cinética do processo. Por outro lado, o comportamento oscilatório também é possível, sendo, ademais, mais provável que nos casos mais simples, haja vista o impacto das etapas químicas e eletroquímica na dupla camada eléctrica.

Palavras-chave: resveratrol, sensor eletroquímico, oxihidróxido de cobalto, polímeros condutores, estado estacionário estável.

SUMMARY

The theoretical description for cobalt oxyhydroxide-assisted resveratrol electrochemical determination in vines and juices

Introduction: The possibility of resveratrol electrochemical determination, assisted by cobalt (III) oxyhydroxide and its composites with conducting polymers has been evaluated from the theoretical point of view. **Methodology:** The correspondent mathematical model has been developed and analyzed by means of the linear stability theory and bifurcation analysis. **Results:** The analysis of the model confirms that the cobalto oxyhydroxide may serve as an efficient electrode modifier for resveratrol electroanalytical determination. **Conclusion:** Depending on the analysis conditions, the electroanalytical process may be either diffusion- or kinetically controlled. On the other hand, the oscillatory behavior is also possible being even more probable than in the simplest cases, due to the impact of the chemical and electrochemical stages on DEL.

Keywords: resveratrol, electrochemical sensor, cobalt oxyhydroxide, conducting polymer, stable steady-state.

RESUMEN

La descripción teórica de la detección electroanalítica de resveratrol en vinos y jugos, asistida por el oxihidróxido de cobalto

Introducción: La posibilidad de la detección electroanalítica de resveratrol, asistida por el oxihidróxido de cobalto y sus compuestos con polímeros conductores ha sido teóricamente evaluada. **Metodología:** El modelo matemático correspondiente ha sido desarrollado y analizado mediante la teoría de estabilidad lineal y análisis de bifurcaciones. **Resultados:** El análisis del modelo confirma que el oxihidróxido de cobalto puede ser eficaz en la detección electroanalítica de resveratrol. **Conclusión:** Dependiendo de las condiciones de análisis, el proceso electroanalítico puede ser controlado tanto por la difusión como por la cinética del proceso. Por otro lado, el comportamiento oscilatorio también es posible, siendo, además, más probable que en los casos más simples, visto el impacto de las etapas químicas y la electroquímica en la doble capa eléctrica.

Palabras-clave: resveratrol, sensor electroquímico, oxihidróxido de cobalto, polímeros conductores, estado estacionario estable.

INTRODUÇÃO

O resveratrol, ou seja (E)-5-(4-hidroxiestiril) benzen-1,3-diol ou 3,4,5-trihidroxiestilbeno ($M = 228,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, CAS RN: 501-306-0, Fig. 1) é o principal composto polifenólico do vinho tinto e do suco e uva (*Vitis vinifera*) e o seu antioxidante mais importante [1-4]. Outra fonte ainda maior de resveratrol é uma hortaliça chamada azeda. Quanto mais intensa é a cor do vinho ou suco, tanto mais resveratrol ele possui.

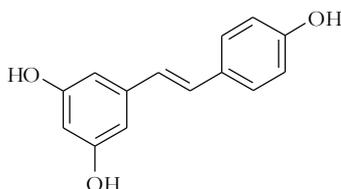


Figura 1. Resveratrol

A biossíntese de resveratrol dá-se a partir do aminoácido essencial fenilalanina, codificando-se pelos genes *TAL*, *C4H* e *STS*. Na primeira etapa, a fenilalanina fica

desaminada pela enzima fenilalaninamonioliase (PAL), transformando-se no ácido *trans*-cinâmico. Este, posteriormente, serve de substrato para as enzimas cinamato-4-hidroxilase (C4H) e é convertido no ácido *p*-cumárico, que é convertido pelo 4CL em *p*-cumaroil-CoA, que é condensado com três unidades de malonil-CoA (uma interação sequencial, assistida pela enzima STS, codificada pelo gene *STS*), o que produz resveratrol.

O resveratrol desempenha papel de antioxidante, favorece a formação, no fígado, de HDL e a redução de LDL, desentope, destarte, os vasos sanguíneos e contribui na prevenção de doenças cardiovasculares. Na própria produção de vinhos e cervejas [5, 6] o resveratrol também é importante, pois prolonga a vida das leveduras, cujo metabolismo transforma a glicose em álcool etílico, conforme a reação famosa (1):



aumentando o teor alcoólico em vinhos. Assim, a concentração do etanol em vinhos depende da sua idade e o resveratrol, prorrogando a longevidade das leveduras, promove o aumento do teor alcoólico no vinho “maduro”.

Por outro lado, o estudo dos efeitos das concentrações excessivas de resveratrol ainda não tem sido concluído, o que pode servir de advertência [7, 8] sobre o risco das concentrações altas de resveratrol para consumo humano. Assim, o desenvolvimento de um método de quantificação eficaz de resveratrol é realmente atual [9-12], e os métodos eletroquímicos podem servir de ótima resposta a este desafio [13-15], por serem rápidos, baratos e precisos.

Possuindo grupos hidroxila fenólicos, além dos fragmentos aromáticos e ligação dupla, o resveratrol pode ser facilmente oxidado. Outrossim, visto que a eletropolimerização de vários compostos polifenólicos, incluindo catecol, resorcinol, ácido gálico e floroglucinol já tem sido feita nos cinco últimos anos [16-20], o resveratrol também poderia ser eletropolimerizado, com vistas à formação de um material sensível a analitos, que se oxidam mediante a transferência de prótons e com propriedades eletrocatalíticas e eletroanalíticas.

Um dos problemas da maioria dos processos eletroanalíticos, que é a sobretensão, pode ser resolvido pelo uso dos elétrodos quimicamente modificados (EQM), cujo modificador, além de reduzir a sobretensão, aumenta a afinidade entre o eléctrodo e o analito, o que providencia a maior seletividade da detecção. Dentre os modificadores de elétrodos para compostos (poli)fenólicos destacam-se os polímeros condutores [21-24],

materiais de carbono [25-28], óxidos de metais e derivados [29-32]. Existe também um processo eletroanalítico, baseado na incorporação de um fragmento da casca de banana [33, 34], que, contendo enzimas específicas, oxida hidroquinonas em quinonas.

Neste caso, um dos modificadores de eléctrodo plausíveis para a detecção eletroanalítica do resveratrol pode ser o oxihidróxido de cobalto [35, 36], material semiconductor, frequentemente usado nos aparelhos semicondutores como substituição para o dióxido de titânio, porém, ao contrário deste, é eletroquimicamente ativo. Ele, sozinho ou em compósito com polímeros condutores [37-40], podia ter um desempenho eficiente como modificador de eléctrodo para a detecção da nereistoxina.

No entretanto, o seu uso poderia acarretar uma influência comportamental, nociva à estabilidade do sistema e à sua eficiência eletroanalítica [41-44]. Destarte, o uso prático deste sistema eletroanalítico não pode ser realizado sem uma descrição teórica prévia do comportamento do sistema, o que se faz neste trabalho.

Assim, neste trabalho, pela primeira vez, faz-se uma análise comportamental do sistema eletroanalítico da detecção eletroquímica do resveratrol sobre o oxihidróxido de cobalto, estabilizado pelo polímero condutor. A análise comportamental do sistema eletroanalítico faz-se mediante o desenvolvimento e a análise do modelo correspondente. Com isto também se faz a comparação do comportamento do sistema eletroanalítico com o dos semelhantes [45-48].

○ SISTEMA E O SEU MODELO

Para o resveratrol, a depender do potencial aplicado, são possíveis três possibilidades de eletrooxidação:

- Reação de Wagner, rendendo um derivado substituído de etilenglicol, que, posteriormente se oxida;
- Incorporação de uma hidroxila no sítio mais eletrofilico na unidade aromática do resorcinol com a formação de um derivado do ácido gálico e a oxidação ulterior para a quinona correspondente ou um composto semelhante;
- Eletropolimerização, rendendo um composto macromolecular.

Esquemáticamente, o processo eletroanalítico poder-se-á expor conforme na Fig. 2:

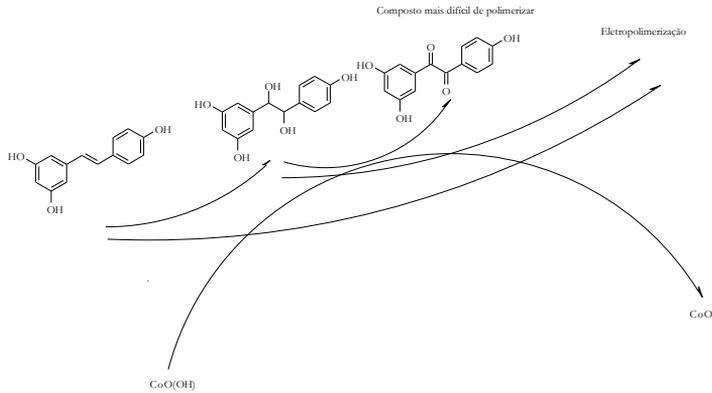


Figura 2. Oxidação gradual de resveratrol pela reação de Wagner

ou Fig. 3:

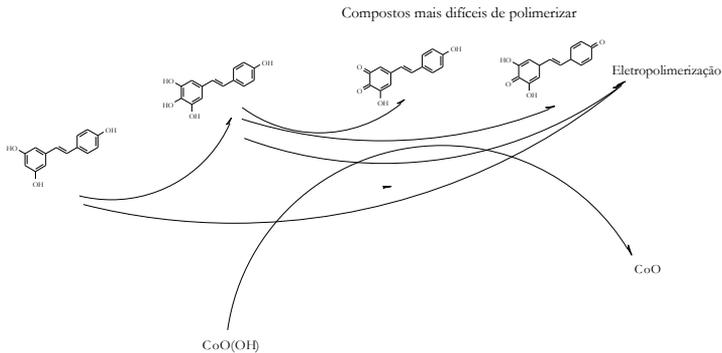


Figura 3. Oxidação gradual de resveratrol pelo derivado do ácido gálico

Como a reação de Wagner requer condições específicas para a realização, os processos, descritos na Fig. 2 e 3 se realizam em condições diferentes, e isto se reflete não só na cinética do processo eletroanalítico, mas também na condição diferencial e, por conseguinte, nas propriedades do polímero (aliás, do copolímero do resveratrol com um dos seus produtos de oxidação) resultantes. O modelo, correspondente à cinética da reação de Wagner será descrito e analisado num dos nossos próximos trabalhos. Neste trabalho descrever-se-á a eletrooxidação pelo derivado do ácido gálico. De qualquer modo, o comportamento em ambos os casos será semelhante.

Considerando os processos, descritos na Fig. 3, para descrever o compostamento do sistema eletroanalítico introduzimos três variáveis:

ρ – a concentração do resveratrol na camada pré-superficial;

ρ^* - a concentração do produto de oxidação micromolecular na camada pré-superficial;

c – o grau de recobrimento da matriz polimérica pelo óxido de cobalto.

Considerando as suposições, aceitas em [46 – 48], descrevemos o comportamento do sistema eletroanalítico pelo conjunto de três equações de balanço (2):

$$\begin{cases} \frac{d\rho}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (\rho_0 - \rho) - r_{31} - r_p \right) \\ \frac{d\rho^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_{31} - r_{32} - r_{33} - r_{34} - r_p) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{C} (r_{31} + r_{32} + r_{33} + r_{34} + r_p - r_o) \end{cases} \quad (2)$$

Sendo Δ o coeficiente de difusão, ρ_0 a concentração do resveratrol no interior da solução, C a concentração superficial máxima do óxido de cobalto na matriz polimérica e os parâmetros r são velocidades de reações correspondentes, que se podem calcular como:

$$r_{31} = k_{31}\rho(1 - c)^2 \exp(-\alpha\rho) \quad (3)$$

$$r_{32} = k_{32}\rho^* (1 - c)^2 \exp(-\beta\rho^*) \quad (4)$$

$$r_{33} = k_{33}\rho^* (1 - c)^2 \exp(-\beta\rho^*) \quad (5)$$

$$r_{34} = k_{34}\rho^* (1 - c)^2 \exp(-\beta\rho^*) \quad (6)$$

$$r_p = k_p\rho^x\rho^{*y} (1 - c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) \quad (7)$$

$$r_o = k_o c \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \quad (8)$$

Em que os parâmetros k são constantes de velocidades das respectivas reações, α e β são parâmetros, que relacionam a cinética das etapas químicas com as propriedades eletrofísicas da DCE, x , y e w são ordens de cada um dos componentes da reação da eletropolimerização, F é o número de Faraday, φ_0 é o salto do potencial, relativo ao potencial da carga zero, R é a constante universal de gases e T é temperatura absoluta do vaso.

O comportamento do sistema com a detecção eletroanalítica de resveratrol sobre o ânodo, modificado pelo oxihidróxido de cobalto é mais complexo que em sistemas semelhantes. O comportamento oscilatório é muito mais provável. Entretanto, o processo eletroanalítico da detecção de resveratrol pode ser feito eficazmente sobre o oxihidróxido de cobalto, conforme descrito abaixo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar o comportamento do sistema com a detecção eletroanalítica do resveratrol, analisamos o conjunto de equações diferenciais de balanço (2) mediante a teoria de estabilidade linear. Os elementos estacionários da matriz Jacobiana podem ser expostos como (9):

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Sendo:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{d}{\delta} - k_{31}(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) + ak_{31}\rho(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) - xk_p\rho^{x-1}\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) + ak_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) \right) \quad (10)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (-yk_p\rho^x\rho^{*y-1} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) + \beta k_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (11)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} (2k_{31}\rho(1-c) \exp(-\alpha\rho) + wk_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^{w-1} \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (12)$$

$$a_{21} = \frac{2}{\delta} (k_{31}(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) - ak_{31}\rho(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) - xk_p\rho^{x-1}\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) + ak_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (13)$$

$$a_{22} = \frac{2}{\delta} (-k_{32}(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) + \beta k_{32}\rho^* (1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) - k_{33}(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) + \beta k_{33}\rho^* (1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) - k_{34}(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) + \beta k_{34}\rho^* (1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) - yk_p\rho^x\rho^{*y-1} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) + \beta k_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (14)$$

$$a_{23} = \frac{2}{\delta} (-2k_{31}\rho(1-c) \exp(-\alpha\rho) + 2k_{32}\rho^* (1-c) \exp(-\beta\rho^*) + 2k_{33}\rho^* (1-c) \exp(-\beta\rho^*) + 2k_{34}\rho^* (1-c) \exp(-\beta\rho^*) + wk_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^{w-1} \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (15)$$

$$a_{31} = \frac{1}{c} (k_{31}(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) - \alpha k_{31}\rho(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) + xk_p\rho^{x-1}\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) - \alpha k_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (16)$$

$$a_{32} = \frac{1}{c} (k_{32}(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) - \beta k_{32}\rho^*(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) + k_{33}(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) - \beta k_{33}\rho^*(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) + k_{34}(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) - \beta k_{34}\rho^*(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) + yk_p\rho^x\rho^{*y-1} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) - \beta k_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*)) \quad (17)$$

$$a_{33} = \frac{1}{c} (-2k_{31}\rho(1-c) \exp(-\alpha\rho) - 2k_{32}\rho^*(1-c) \exp(-\beta\rho^*) - 2k_{33}\rho^*(1-c) \exp(-\beta\rho^*) - 2k_{34}\rho^*(1-c) \exp(-\beta\rho^*) - wk_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^{w-1} \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) - k_o \exp\left(\frac{F\phi_o}{RT}\right) + jk_o c \exp\left(\frac{F\phi_o}{RT}\right)) \quad (18)$$

O comportamento oscilatório é passível de realizar, desde que sejam satisfeitas as condições da bifurcação de Hopf. A sua condição necessária é a presença dos elementos positivos na diagonal principal da matriz Jacobiana (a formada pelos elementos (10), (14) e (18)). Como se vê, o comportamento oscilatório é ainda mais provável neste sistema que nos semelhantes [45-48], por haver mais de um elemento, que pode ter valores positivos.

Como foi mencionado na seção anterior, a estrutura da DCE está alterada não só durante a etapa eletroquímica, mas também aquando das etapas químicas, que causam alterações estruturais na composição química da DCE. Essas influências, por conseguinte, se refletem nas propriedades eletrofísicas e eletroquímicas da camada. Isto se manifesta sob a forma do comportamento oscilatório. Estes elementos positivos são:

$jk_o c \exp\left(\frac{F\phi_o}{RT}\right) > 0$, se $j > 0$, que descreve as influências cíclicas da etapa eletroquímica, ou seja, da oxidação do óxido de cobalto, que regenera o oxihidróxido de cobalto, na DCE e: $\alpha k_{31}\rho(1-c)^2 \exp(-\alpha\rho) > 0$, $\alpha k_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w$, $\beta(k_{32} + k_{33} + k_{34})(1-c)^2 \exp(-\beta\rho^*) > 0$, $\beta k_p\rho^x\rho^{*y} (1-c)^w \exp(-\alpha\rho) \exp(-\beta\rho^*) > 0$, se $\alpha, \beta > 0$, que descrevem as influências das etapas químicas nas capacitâncias da DCE, que também podem ser responsáveis pelo comportamento oscilatório. No entanto, a realização de todas essas influências desestabilizadoras na dupla camada dar-se-á nos valores paramétricos, afastados do limite de detecção, o que se mostrará abaixo.

Para investigar a estabilidade do estado estacionário, aplicamos ao conjunto de equações diferenciais (1-4) o critério Routh-Hurwitz. Evitando as expressões grandes, introduzimos as novas variáveis, reescrevendo o determinante conforme (19):

$$\frac{4}{\delta^2 C} \begin{vmatrix} -\kappa - \Xi - \Lambda & -P & \Phi \\ \Xi - \Lambda & P - \Sigma & -\Phi + A \\ \Xi + \Lambda & P + \Sigma & -\Phi - A - \Omega \end{vmatrix} \quad (19)$$

Segundo as propriedades do determinante, a expressão (19) pode ser rearranjada conforme (20):

$$\frac{4}{\delta^2 c} \begin{vmatrix} -\kappa - \Xi - \Lambda & -P & \Phi \\ \Xi - \Lambda & P - \Sigma & -\Phi + \Lambda \\ \Xi + \Lambda & P + \Sigma & -\Phi - \Lambda - \Omega \end{vmatrix} \sim \frac{4}{\delta^2 c} \begin{vmatrix} -\kappa - \Xi - \Lambda & -P & \Phi \\ 2\Xi & 2P & -2\Phi - \Omega \\ \Xi + \Lambda & P + \Sigma & -\Phi - \Lambda - \Omega \end{vmatrix} \sim \frac{4}{\delta^2 c} \begin{vmatrix} -\kappa - \Lambda & 0 & -\frac{\Omega}{2} \\ 2\Xi & 2P & -2\Phi - \Omega \\ \Xi + \Lambda & P + \Sigma & -\Phi - \Lambda - \Omega \end{vmatrix} \quad (20)$$

Abrindo os parênteses retos e aplicando o critério $\text{Det } J < 0$, saliente do critério, e trocando os signos pelos opostos, obtemos o requisito de estabilidade do estado estacionário, escrito conforme (21):

$$\Xi(\Omega P + \Omega \Sigma) - 2P(\kappa \Phi + \kappa \Lambda + \kappa \Omega + \Xi A + K \Omega + \Lambda A + \Lambda \Omega) + (2\Phi - \Omega)(\kappa P + \Lambda P + \kappa \Sigma + \Lambda \Sigma) > 0 \quad (21)$$

Ou então (22):

$$\Xi(\Omega P + \Omega \Sigma) + (2\Phi + \Omega)(\kappa P + \Lambda P + \kappa \Sigma + \Lambda \Sigma) > 2P(\kappa \Phi + \kappa \Lambda + \kappa \Omega + \Xi A + K \Omega + \Lambda A + \Lambda \Omega) \quad (22)$$

E representará um processo eletroanaliticamente eficiente, controlado tanto pela difusão do analito, como pela cinética do processo, com a prevalência do segundo fator. Isto se realiza, mantendo-se positivos os valores dos parâmetros das etapas químicas e eletroquímica Ξ , Σ , Λ , Ω e P . Deveras, se se supuser que todos os mencionados parâmetros têm valores positivos, ver-se-á que o lado esquerdo da inequação (22) terá valores mais positivos e maiores que a do lado direito. Havendo vista que os estados estacionários instáveis se consideram desvios dos estáveis, assim como a representação exponencial dessas desvios, que, nas inequações (21 – 22) se descrevem pelos signos opostos, o estado estacionário é considerado estabilizado.

Haja vista o serem usadas as condições de pH, correspondentes ao meio neutro ou levemente básico, a estabilidade do analito, das suas formas ionizadas e do oxihidróxido de cobalto não é comprometida em reações laterais. Assim, o estado estacionário estável é eletroanaliticamente eficiente, o que corresponde à linearidade da dependência entre a concentração do analito e o parâmetro eletroquímico (neste caso, corrente).

A condição da instabilidade monotônica, relativa ao limite de detecção, para este sistema descreve-se conforme:

$$\Xi(\Omega P + \Omega \Sigma) + (2\Phi + \Omega)(\kappa P + \Lambda P + \kappa \Sigma + \Lambda \Sigma) = 2P(\kappa \Phi + \kappa \Lambda + \kappa \Omega + \Xi A + K \Omega + \Lambda A + \Lambda \Omega) \quad (23)$$

realizando-se, neste ponto, a igualdade das influências estabilizadoras a desestabilizadoras.

O corante *esquarainico* pode ser usado na fase orgânica do material compósito como oligômero com propriedades (semi)condutoras [49]. Ele pode ser tanto sozinho como monômero ou dopante do polímero condutor. A sua função não se limita à mediação de transferência de elétrons, mas também à estabilização do oxihidróxido de cobalto, mediante a formação das ligações de coordenação (Fig. 4):

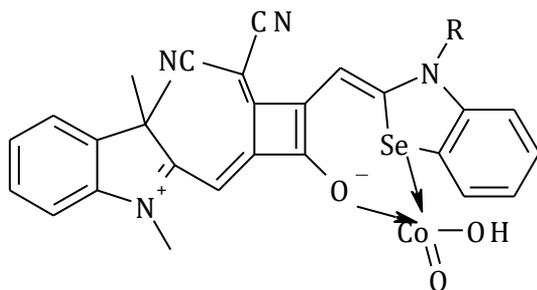


Figura 4. Coordenação do corante com o oxihidróxido de cobalto

A presença de outros substituintes, assim como do nitrogênio piridínico, aumentará a possibilidade da formação de compostos de coordenação de outra configuração. Isto também contribuirá para o desempenho eletroanalítico do sensor.

CONCLUSÕES

Da análise do comportamento do sistema eletroanalítico, baseado em oxihidróxido de cobalto na detecção eletroquímica do resveratrol nas condições da oxidação “hidroquinônica”, pode-se concluir que:

- o oxihidróxido de cobalto pode ser um modificador eficiente na determinação do resveratrol no ânodo. Realiza-se a formação de um derivado do ácido gálico, que, posteriormente, se oxida. O cenário da eletropolimerização assistida também não é descartável. A reversibilidade de $\text{CoO}(\text{OH})$ obtém-se na etapa eletroquímica;
- o processo eletroanalítico é eficiente e controlado maioritariamente pela cinética do processo, minoritariamente pela difusão do analito;
- o comportamento oscilatório neste sistema é mais provável que nos semelhantes, haja vista o existirem mais processos a influenciarem a dupla camada elétrica e as suas capacitâncias. A realização deste tipo de comportamento obtém-se quando os valores dos parâmetros estão além do limite de detecção.

NOTA DE AGRADECIMENTO

Volodymyr V. Tkach agradece à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro o seu apoio nos tempos difíceis para a Ucrânia e a sua ciência.

CONFLITOS DE INTERESSE

Os autores não têm conflitos de interesse a declarar.

REFERÊNCIAS

1. G.d.N. Barbosa de Souza, J.C.d. Sales-Ferreira, Efeitos do resveratrol nas células cancerígenas, *Research, Society and Development*, **11**(6), e3711628841 (2022). Doi: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i6.28841>
2. Y. Bian, X. Wang, Z. Zheng, G. Ren, H. Zhu, M. Qiao, G. Li, Resveratrol drives cancer cell senescence via enhancing p38MAPK and DLC1 expressions, *Food & Function*, **13**(6), 3283-3293 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1039/d1fo02365a>
3. R. Haunschild, W. Marx, On health effects of resveratrol in wine, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **19**(5), 3110 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph19053110>
4. M. Mikolajkova, N. Ladicka, M. Janusova, K. Ondrova, H.K. Mikulaskova, D. Dordevic, Resveratrol content in wine – resveratrol biochemical properties, *MASO International – Journal of Food Science and Technology*, **11**, 31-38 (2021). Doi: <https://doi.org/10.2478/mjfst-2022-0005>
5. R. Vejarano, M. Luján-Corro, Red wine and health: Approaches to improve the phenolic content during winemaking, *Frontiers in Nutrition*, **9**, e809066 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.890066>
6. M. Naiker, S. Anderson, J.B. Johnson, J.S. Mani, L. Wakeling, V. Bowry, Loss of *trans*-resveratrol during storage and ageing of red wines, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **26**(4), 385-387 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1111/ajgw.12449>

7. F. Hajizadeh-Sharafabad, A. Sahebkar, F. Zabetiah-Targhi, V. Maleki, The impact of resveratrol on toxicity and related complications of advanced glycation end products: A systematic review, *BioFactors*, **45**(5), 651-665 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1002/biof.1531>
8. A. Shaito, A.M. Posadino, N. Younes, H. Hasan, S. Halabi, D. Alhababi, A. Al-Mohannadi, W.M. Abdel-Rahman, A.H. Eid, G.K. Nasrallah, G. Pintus, Potential adverse effects of resveratrol: A literature review, *International Journal of Molecular Sciences*, **21**(6), 2084 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390%2Fijms21062084>
9. Z.S. Erdemir Tıraş, H.H. Okur, Z. Günay, H.K. Yıldırım, Different approaches to enhance resveratrol content in wine, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **37**(1), 13-28 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1051/ctv/ctv20223701013>
10. A.L. Crăciun, G. Gutt, Study on kinetics of trans-resveratrol, total phenolic content, and antioxidant activity increase in vine waste during post-pruning storage, *Applied Sciences*, **12**(3), 1450 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/app12031450>
11. I. Bononi, P. Tedeschi, V. Mantovani, A. Maietti, E. Mazzoni, C. Pancaldi, V. Brandolini, M. Tognon, Antioxidant activity of resveratrol diastereomeric forms assayed in fluorescent-engineered human keratinocytes, *Antioxidants*, **11**(2), 196 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/antiox11020196>
12. W. Wu, K. Li, C. Zhao, X. Ran, Y. Zhang, T. Zhang, Rapid HPLC-MS/MS method for the simultaneous determination of luteolin, resveratrol and their metabolites in rat plasma and its application to pharmacokinetic interaction studies, *Journal of Chromatography B*, **1191**, 123118 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2022.123118>
13. R.S. Klein, M.M. Taniguchi, P.D. Dos Santos, E.G. Bonafe, A.F. Martins, J.P. Monteiro, Trans-resveratrol electrochemical detection using portable device based on unmodified screen-printed electrode, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **207**, 114399 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114399>
14. I.G. Munteanu, C. Apetrei, A review on electrochemical sensors and biosensors used in assessing antioxidant activity, *Antioxidants*, **11**(3), 584 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/antiox11030584>

15. Ö. Güngör, C.B.A. Hassine, M. Burç, S.T. Duran, Voltammetric determination of resveratrol using poly(l-phenylalanine)-modified gold electrode, *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **39**(2), 177 (2020). Doi: <https://doi.org/10.20450/mjccce.2020.2073>
16. R. Pourghobadi, D. Nematollahi, M.R. Baezzat, S. Alizadeh, H. Goljani, Electropolymerization of catechol on wireless graphite electrode. Unusual cathodic polycatechol formation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **866**, 114180 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114180>
17. A.M. Gavrila, E.B. Stoica, T.V. Iordache, A. Sarbu, Modern and dedicated methods for producing molecularly imprinted polymer layers in sensing applications, *Applied Sciences*, **12**(6), 3080 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/app12063080>
18. G. Ziyatdinova, E. Guss, E. Yakupova, Electrochemical sensors based on the electropolymerized natural phenolic antioxidants and their analytical application, *Sensors*, **21**(24), 8385 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/s21248385>
19. C. White, *Electropolymerization and Characterization of Thin Film Dielectrics*, M. Sc. Thesis, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska, 2019. URL: <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1102&context=chemistrydiss>
20. M. Bonechi, M. Innocenti, D. Vanossi, C. Fontanesi, The fundamental and underrated role of the base electrolyte in the polymerization mechanism. The resorcinol case study, *Journal of Physical Chemistry A*, **125**(1), 34-42 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07702>
21. K.-I. Song, R. Li, K. Li, H. Yu, Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers using a three-dimensional over-oxidized polypyrrole-reduced graphene oxide composite film electrode prepared by an electrochemical method, *New Journal of Chemistry*, **44**, 20294-20302 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1039/d0nj01613f>
22. L. Ji, Q. Wang, L. Peng, X. Li, X. Zhu, P. Hu, Cu-TCPP nanosheets-sensitized electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Materials*, **15**(13), 4625 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma15134625>

23. Z. Khalifa, K. Hassan, M.F.A. Oura, A. Hathoot, M.A. Azzem, Individual and simultaneous voltammetric determination of ultratrace environmental contaminant dihydroxybenzene isomers based on a composite electrode sandwich-like structure, *ACS Omega*, **5**(30), 18950-18957 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02228>
24. J. Zuo, Y. Shen, J. Gao, H. Song, Z. Ye, Y. Liang, S. Zhang, Highly sensitive determination of paracetamol, uric acid, dopamine, and catechol based on flexible plastic electrochemical sensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **414**, 5917-5928 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04157-6>
25. S. Xue, K. Wang, Y. Cheng, B. Tu, Y. Xia, S. Yuan, H. Tao, Simultaneous determination of catechol and hydroquinone with L-cysteine and nickel cobaltite Co-functionalised graphene oxide modified glassy carbon electrode, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **103**(4), 899-914 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1865330>
26. M. Yang, H. Guo, L. Sun, N. Wu, M. Wang, F. Yang, T. Zhang, J. Zhang, Z. Pan, W. Yang, Simultaneous electrochemical detection of hydroquinone and catechol using MWCNT-COOH/CTF-1 composite modified electrode, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **625**, 126917 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126917>
27. M.M. Rao, R. Settu, Sh.-M. Chen, P. Alagarsamy, T.-W. Chen, I.-S. Hong, Electrochemical determination of catechol using functionalized multiwalled carbon nanotubes modified screen printed carbon electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, **13**(6), 6126-6134 (2018). <https://doi.org/10.20964/2018.06.121>
28. S. Piña, Ch. Candia-Onofray, N. Hassan, P. Jara-Ulloa, D. Contreras, R. Salazar, Glassy carbon electrode modified with C/Au nanostructured materials for simultaneous determination of hydroquinone and catechol in water matrices, *Chemosensors*, **9**(5), 88 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors9050088>
29. B. Dalkiran, C. Brett, Poly(safranin T)-deep eutectic solvent/copper oxide nanoparticle-carbon nanotube nanocomposite modified electrode and its application to the simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Microchemical Journal*, **179**, 107531 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107531>

30. I. Maor, S. Asadi, S. Korganbayev, D. Dahis, Y. Shamay, E. Schena, H. Azhari, P. Saccomandi, I.S. Weitz, Laser-induced thermal response and controlled release of copper oxide nanoparticles from multifunctional polymeric nanocarriers, *Science and Technology of Advanced Materials*, **22**(1), 218-233 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1883406>
31. M.A. Sheikh-Mohseny, S. Pirsá, Simultaneous determination of dopamine and acetaminophen by a carbon paste electrode doubly modified with poly (pyrrole) and CuO nanoparticles, *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, **8**(6), 777-789 (2016). URL: [http://abechem.ir/No.%206-2016/2016,%208\(6\),%20777-789.pdf](http://abechem.ir/No.%206-2016/2016,%208(6),%20777-789.pdf)
32. E. Fazio, S. Spadaro, C. Corsaro, G. Neri, S.G. Leonardi, F. Neri, N. Lavanya, C. Sekar, N. Donato, G. Neri, Metal-oxide based nanomaterials: Synthesis, characterization and their applications in electrical and electrochemical sensors, *Sensors*, **21**(7), 2494 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/s21072494>
33. Zs. Óri, A. Kiss, A.A. Ciucu, C. Mihailciuc, C.D. Stefanescu, L. Nagy, G. Nagy, Sensitivity enhancement of a “bananatrode” biosensor for dopamine based on SECM studies inside its reaction layer, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **190**, 149-156 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.063>
34. G. Selvollini, C. Lazzarini G. Marazza, Electrochemical composite single use sensor for dopamine detection, *Sensors*, **19**(14), 3097 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/s19143097>
35. N. Stasiuk, O. Smutok, O. Demkiv, T. Prokopiv, G. Gayda, M. Nisnevitch, M. Gonchar, Synthesis, catalytic properties and application in biosensorics of nanozymes and electronanocatalysts: A review, *Sensors*, **20**(16), 4509 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/s20164509>
36. Y. Zou, J. Chen, Q. Chai, T. Zhu, S. Zeng, Y. Liu, Stimuli-responsive colorimetric sensor based on bifunctional pyrophosphate-triggered controlled release and enhancing activity of CoOOH nanozyme, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **369**, 132215 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132215>
37. Garima, G.A. Sachdev, I. Matai, An electrochemical sensor based on cobalt oxyhydroxide nanoflakes/reduced graphene oxide nanocomposite for detection of illicit drug clonazepam, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **919**, 116537 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116537>

38. K. Tyszczyk-Rotko, J. Kozak, B. Czech, Screen-printed voltammetric sensors—Tools for environmental water monitoring of painkillers, *Sensors*, **22**(7), 2437 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/s22072437>
39. G. Balkourani, Th. Damartzis, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, Cost effective synthesis of graphene nanomaterials for non-enzymatic electrochemical sensors for glucose: A comprehensive review, *Sensors*, **22**(1), 355 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/s22010355>
40. J. Li, Z-P. Li, Y-F. Bai, S.-X. Luo, Y. Guo, Y.-Y. Bao, R. Li, H.-Y. Liu, F. Feng, A flexible enzymeless glucose sensor via electrodepositing 3D flower-like CoS onto self-supporting graphene tape electrode, *Journal of Electrochemistry*, **28**(1), 2104211 (2022). URL: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/cgi/viewcontent.cgi?article=1169&context=journal>
41. I. Das, N.R. Agrawal, S.A. Ansari, S.K. Gupta, Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene, *Indian Journal of Chemistry*, **47A**, 1798-1803 (2008). URL: [https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/2565/1/IJCA%2047A\(12\)%201798-1803.pdf](https://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/2565/1/IJCA%2047A(12)%201798-1803.pdf)
42. K. Aoki, I. Mukoyama, J. Chen., Competition between polymerization and dissolution of poly(3-methylthiophene) films, *Russian Journal of Electrochemistry*, **40**, 280-285 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1023/b:ruel.0000019665.59805.4c>
43. I. Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S.K. Gupta, Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono and mixed surfactants, *Journal of Physical Chemistry B*, **114**(40), 12888-12896 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/jp105183q>
44. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys' electrodes in neutral and acid organic media, *Synthetic Metals*, **130**(1), 73-83 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00101-7)
45. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, I.M. Shevchuk, S.d. Oliveira, V.V. Lystvan, A.O.V. Luganska, P.I. Yagodynets, Z.O. Kormosh, Y.G. Ivanushko, The theoretical description for ecopipam electrochemical determination on a Cobalt (III) oxyhydroxide based material, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, **8**(2), 123-129 (2022). Doi: <https://doi.org/10.48422/imist.prsm/ajees-v8i2.27095>

46. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, S.C. de Oliveira, I.M. Shevchenko, V.M. Odyntsova, V.M. Omelyanchik, *et al.*, Theoretical description for anti-COVID-19 drug molnupiravir electrochemical determination over the poly(1,2,4-triazole)-co-squaraine dye composite with Cobalt (III) oxyhydroxide, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **13**(1), 74 (2023). Doi: <https://doi.org/10.33263/briac131.074>
47. V.V. Tkach, M.M. Kucher, N. Slyvka *et al.*, The modeling for anti-Covid-19 drug molnupiravir electrochemical sensing on C₃N₄, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **13**(5), 446 (2023). Doi: <https://doi.org/10.33263/briac135.446>
48. D. Lynch, Pyrrolyl squaraines—Fifty golden years, *Metals*, **5**(3), 1349 (2015). Doi: <https://doi.org/10.3390/met5031349>
49. E. Lima, R.E. Boto, D. Ferreira, J.R. Fernandes, P. Almeida, L.F.V. Ferreira, E.B. Souto, A.M. Silva, L.V. Reis, Quinoline- and benzoselenazole-derived unsymmetrical squaraine cyanine dyes: Design, synthesis, photophysicochemical features and light-triggerable antiproliferative effects against breast cancer cell lines, *Materials*, **13**(11), 2646 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13112646>

COMO CITAR ESTE ARTIGO

V.V. Tkach, M.V. Kushnir, N.M. Storoshchuk, O.V. Luganska, V.V. Kopyika, N.V. Novosad, S.M. Lukanova, Y.G. Ivanushko, V.G. Ostapchuk, S.P. Melnychuk, P.I. Yagodynets', S.C. de Oliveira, J.I.F. de Paiva Martins, I.O'N.d.M. Gaivão, M.J. Monteiro, Z.O. Kormosh, J.R. Garcia, E.A. da Silva Filho, Oksana P. Vitriak, A descrição teórica da detecção eletroanalítica de resveratrol em vinhos e sucos, assistida pelo oxihidróxido de cobalto, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **53**(2), 336-353 (2024). <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v53n2.114424>