Sensor molecularmente impresso baseado em polipirrol eletropolimerizado *in situ* para detecção de limoneno

Aléxia Massinatore Zancan, José Luiz da Silva, Nelson Ramos Stradiotto. Campus Araraquara, Instituto de Química, Instituto de Pesquisa em Bioenergia, Engenharia Química, alexia.zancan@unesp.br, IC/SB.

Palavras Chave: *Eletrodos modificados, Eletropolimerização in situ, Limoneno.*

Introdução

Os principais resíduos industriais da laranja são sólidos (casca, membrana, polpa e sementes) e líquidos (água amarela) [1, 2]. O manejo destes descartes resulta na obtenção de subprodutos de alto valor agregado, tais como o limoneno. O isolamento e purificação para reaproveitamento do limoneno presente no óleo essencial da laranja são etapas cruciais do processo industrial. Assim, métodos de determinação desenvolvidos especificadamente para detecção e seleção do limoneno são ferramentas essenciais para alcançar uma recuperação altamente eficiente desta molécula que possui grande aplicabilidade nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias.

Objetivo

Desenvolver um sensor eletroquímico para determinação de limoneno utilizando eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com polímero molecularmente impresso (MIP) via eletroquímica.

Material e Métodos

O sensor MIP foi produzido por eletropolimerização de pirrol (monômero funcional) sobre a superfície de um GCE utilizando a técnica de voltametria cíclica (CV). Em seguida, o limoneno (molécula molde) foi removido das cavidades formadas no MIP, por CV em solução alcalina. A otimização do sensor foi realizada através do estudo das concentrações do limoneno (2,5 a 28 mmol L^{-1}) e pirrol (5,0 a 45 mmol L^{-1}), dos números de ciclos da polimerização (6 a 16 ciclos) e remoção da molécula molde (2 a 20 ciclos), e do tempo de incubação (5 a 25 min) utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ em KCl 1,0 mol L^{-1} como sonda redox no intervalo de potencial de -0,20 a 0,80 V usando a técnica de voltametria de pulso diferencial DPV: velocidade de varredura (ν) de 8,0 mV s^{-1}, tempo de pulso de 0,25 s e amplitude de potencial de pulso de 4,0 mV.

Resultados e Discussão

O comportamento eletroquímico de limoneno 100 mmol L^{-1} em solução de acetonitrila contendo $LiClO_4$ 0,10 mol L^{-1} foi estudado através da CV no intervalo de potencial de -0,8 a 2,8 V com ν de 50 mV s^{-1} sobre a superfície do GCE. O voltamograma resultante apresentou um pico na varredura anódica em 1,96 V (100,4 µA) e nenhum na varredura catódica. A formação do filme impresso sobre a superfície do GCE influencia diretamente na sensibilidade do sensor desenvolvido, desta forma os parâmetros experimentais da formação do filme foram estudados. Sob condições otimizadas, o sensor MIP foi preparado através da eletropolimerização de limoneno 7,0 mmol L^{-1} e pirrol 25 mmol L^{-1} em solução aquosa de $LiClO_4$ 0,10 mol L^{-1} utilizando CV no intervalo de potencial de 0,0 a 1,0 V com ν de 50 mV s^{-1} por 10 ciclos de polimerização. Após a eletropolimerização, o eletrodo modificado foi superoxidado em solução de NaOH 0,10 mol L^{-1} num intervalo de potencial de 0,0 a 1,8 V por 8 ciclos para remoção do limoneno da matriz polimérica, formando assim os sítios de reconhecimento. Após a remoção da molécula molde, o sensor MIP é empregado para o reconhecimento do limoneno (em acetonitrila contendo $LiClO_4$ 0,10 mol L^{-1}) com o tempo de incubação de 15 minutos. Voltamogramas de DPV foram usados para monitorar as variações dos picos de corrente da sonda redox antes e depois da ligação do analito nas cavidades poliméricas. As figuras de mérito para o método desenvolvido utilizando o sensor MIP foram avaliadas através de curvas analíticas. As concentrações do limoneno foram preparadas no intervalo de concentração de $1{,}0\times10^{-9}$ a $1{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1}. O sensor respondeu linearmente ao intervalo de concentração de $1{,}0\times10^{-9}$ a $1{,}0\times10^{-7}$ mol L^{-1} ($y = 3{,}0\times10^{-3} + 1{,}3\times10^{6}$ C), limite de detecção de $1{,}4\times10^{-10}$ mol L^{-1}, sensibilidade amperométrica de $1{,}3\times10^{6}$ A mol^{-1} L e coeficiente de correlação linear de 0,9997.

Conclusões

Os resultados indicaram que o método analítico proposto empregando DPV mostrou bom desempenho analítico indicando que o sensor MIP desenvolvido pode ser aplicado para detecção e quantificação de limoneno em amostras de águas residuais da indústria cítrica.

Agradecimentos

CNPq (Processo 408783/2018-7) e FAPESP (Processo 2017/25329-9).

[1] http://www.citrusbr.com/laranjaesuco/?ins=19

[2] Santos, R. M., et al., *Rev. Bras. Frutic,* **2013**, *35*, 218.