

MAX FABRÍCIO FALONE VARELO

**SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM PLATAFORMAS MODIFICADAS COM ÓXIDO
DE GRAFENO REDUZIDO CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E POLÍMEROS
MOLECULARMENTE IMPRESSOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ORIUNDOS
DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE GOIABA**

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

ARARAQUARA
2024

A decorative graphic in the bottom right corner of the page. It consists of a large, stylized geometric shape, possibly a star or a flower, composed of several triangular segments. The segments are filled with a blue and white dotted pattern, and the overall shape is outlined in white.

V293s

Varelo, Max Fabrício Falone

Sensores eletroquímicos baseados em plataformas modificadas com óxido de grafeno reduzido contendo nanopartículas metálicas e polímeros molecularmente impressos para a determinação de ácidos graxos oriundos de resíduos agroindustriais de goiaba / Max Fabrício Falone Varelo. -- Araraquara, 2024

142 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Nelson Ramos Stradiotto

1. Óxido de grafeno. 2. Nanopartículas. 3. Impressão molecular. 4. Ácidos graxos. 5. Goiaba. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Sensores eletroquímicos baseados em palatformas modificadas com óxido de grafeno reduzido contendo nanopartículas metálicas e polímeros molecularmente impressos para a determinação de ácidos graxos oriundos de resíduos agroindustriais de goiaba"

AUTOR: MAX FABRÍCIO FALONE VARELO

ORIENTADOR: NELSON RAMOS STRADIOTTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 NELSON RAMOS STRADIOTTO
Data: 16/03/2024 12:14:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto

MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA 1410 9888808


Documento assinado digitalmente

Prof.^a Dr.^a MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química

 MARIA DEL PILAR TABOADA SOTOMAYOR
Data: 18/03/2024 12:26:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA (Participação Virtual)
Departamento de Química / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

 FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA
Data: 18/03/2024 22:50:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. REGINA MASSAKO TAKEUCHI (Participação Virtual)
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal - UFU - Ituiutaba

Documento assinado digitalmente
 REGINA MASSAKO TAKEUCHI
Data: 18/03/2024 09:29:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Araraquara, 15 de março de 2024

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta tese apresenta alternativas analíticas inovadoras para a detecção eletroquímica de ácidos graxos em plataformas sensoriais contendo óxido de grafeno reduzido e nanopartículas metálicas recobertas com polímeros molecularmente impressos. Estas abordagens representam uma contribuição para o campo da eletroquímica e eletroanalítica podendo abrir novas perspectivas de pesquisa, especialmente para a construção de sensores eletroquímicos altamente sensíveis e seletivos. Além disso, os dispositivos desenvolvidos aqui foram aplicados na determinação de ácidos graxos provenientes de resíduos agroindustriais de goiaba, estando diretamente associados ao conceito de biorrefinaria, que visa agregar valor aos resíduos obtendo compostos de maior valor agregado. Ao propor métodos de detecção eletroquímicos para ácidos graxos em resíduos agroindustriais, a pesquisa contribui para a gestão sustentável desses resíduos, oferecendo uma maneira de aproveitar mais eficiente essas matérias primas.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This thesis presents innovative analytical alternatives for the electrochemical detection of fatty acids on sensor platforms containing reduced graphene oxide and metallic nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers. These approaches represent a contribution to the field of electrochemistry and electroanalysis and may open new research perspectives, especially for the construction of highly sensitive and selective electrochemical sensors. Additionally, the devices developed here were applied to the determination of fatty acids from guava agro-industrial residues, being directly associated with the concept of biorefinery, which aims to add value to waste by obtaining compounds of higher added value. By proposing electrochemical detection methods for fatty acids in agro-industrial residues, the research contributes to the sustainable management of these residues, offering a more efficient way to utilize these raw materials.

DADOS CURRICULARES

1 INFORMAÇÕES PESSOAIS

Nome: Max Fabrício Falone Varelo

Nome em citações bibliográficas: FALONE, M. F.; VARELO, M. F. F.

Nacionalidade: Brasileiro

Nascimento: 01/09/1991 – Alvorada do Oeste/RO – Brasil

2 INFORMAÇÕES PROFISSIONAIS

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica
Rua Prof. Francisco Degni, 55
Bairro Quitandinha, 14800–900
Araraquara, SP – Brasil

Telefone: (16) 3301 – 9581

Endereço eletrônico: max.falone@unesp.br

3 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2019 – 2024 Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Sensores eletroquímicos baseados em plataformas modificadas com óxido de grafeno reduzido contendo nanopartículas metálicas e polímeros molecularmente impressos para a determinação de ácidos graxos oriundos de resíduos agroindustriais de goiaba

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

2019 – 2021

Especialização em Processos Didático-Pedagógico para Cursos na Modalidade a Distância

Universidade Virtual de São Paulo, UNIVESP, São Paulo, Brasil.

Título: O uso das lives como recurso de interatividade no Ensino a Distância: fragilidades e potencialidades na experiência da UNIVESP

Orientador: Profa. Dra. Mônica Cristina Garbin

2016 – 2018

Mestrado em Química

Universidade Estadual de Londrina, UEL, Paraná, Brasil.

Título: Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação de Bisacodil usando Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

Orientador: Profa. Dra. Elen J. Romão Sartori

2010 – 2014

Graduação em Licenciatura em Química

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia, IFRO, Rondônia, Brasil.

Título: Química Aplicada a Crimes Ambientais: um estudo de caso na região centro-oeste de Rondônia

Orientadora: Prof. Dr. Luiz Américo da Silva do Vale

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Artigos Publicados

OLSEN, B. G., **FALONE, M. F.**, BUFFON, E., YOSHIMURA, I., VALE, R. S., CONTIERO, J., STRADIOTTO, N. R.; Alternative method for rhamnolipids quantification using an electrochemical platform based on reduced graphene oxide, manganese nanoparticles and molecularly imprinted Poly(L-Ser); **Talanta**, v. 272, 125778, 2024. (JCR: 6,1)

FALONE, M. F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Molecularly imprinted electrochemical sensor for monitoring mercaptan sulfur in aviation biofuel; **Fuel**, v. 307, p. 121783, 2022. (JCR: 7,4)

FALONE, M. F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Voltammetric study of a contaminant of aviation biokerosene; **Journal of Solid-State Electrochemistry**; v. 24, p. 1743 – 1750, 2020. (JCR: 2,5)

FALONE, M. F., SALAMANCA-NETO, C. A. R., MORAES, J. T., & SARTORI, E. R.; Electrochemical evaluation and voltammetric determination of laxative drug bisacodyl on boron-doped diamond electrode; **Measurement**, v. 137, p. 464-469, 2019. (JCR: 5,6)

2. Artigos Submetidos

FALONE, M. F., OLSEN, B. G., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Electrochemical Sensing of Palmitic Acid in Guava Oil Using a Surface Modified with Reduced Graphene Oxide-Decorated Manganese Nanoparticles and Electropolymerized Poly(L-serine) Film; Submitted in **Journal of food composition and analysis** (JCR: 4,3; under review)

3. Artigos preparados para submissão

FALONE, M. F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Electrochemical sensor containing reduced graphene oxide decorated with FeNPs and molecularly imprinted poly(aniline) film for detection of linoleic acid in guava agro-waste.

DA CONCEIÇÃO, BUFFON, E., BELUOMINI, M. A., **FALONE, M. F.**, DE ANDRADE, F. B., CONTIERO, J.; STRADIOTTO, N. R.; Electrochemical monitoring of poly(3-hydroxybutyrate)

production from *Burkholderia glumae* MA13 using a molecularly imprinted polymer-reduced graphene oxide modified electrode.

4. Trabalhos completos publicados em congressos

DE PRINSIPE, G.C., BARBIERI, A. L., **FALONE, M. F.**, BUFFON, E., STRADIOTTO, N.R., Electrochemical sensor based on electropolymerization of aminoacid on surface modified with reduced graphene oxide for quantification of sucrose in sugarcane juice; (Apresentação Oral). In XXIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Porto Alegre – RS, 2023.

OLSEN, B. G., **FALONE, M. F.**, BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Molecularly imprinted electrochemical sensor on nanostructured surface with manganese nanoparticles and polyaminoacid for determination of 3-hydroxydecanoic acid obtained from agroindustrial guava waste; (Apresentação Oral). In 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Maceió – AL, 2022.

FALONE, M. F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Electrochemical sensor based electropolymerized molecularly imprinted polymer poly(aniline) on nanostructured surface for linoleic acid detection; In 20th Brazilian Meeting on Analytical Chemistry, Bento Gonçalves – RS, 2022.

OLSEN, B. G., **FALONE, M. F.**, BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polyaminoacid containing rGO and MnNPs for the determination of palmitic acid; In 20th Brazilian Meeting on Analytical Chemistry, Bento Gonçalves – RS, 2022.

FALONE, M. F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R.; Sensores eletroquímicos para análise de compostos em resíduos de fruticultura; (Apresentação Oral). In XXV Congreso Virtual de la SIBAE, México, 2022.

FALONE, M. F. STRADIOTTO, N. R. Electrochemical sensor based on nanostructured materials containing molecularly imprinted polymers for determination of free fatty acids and derivatives in guava agro-industrial residues. In I Workshop de Fruto-Refinaria, 2021.

FALONE, M.F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N.R.; Electrochemical determination of organic contaminants in aviation biokerosene; (Apresentação oral) In BBEST 2020-21/BIOFUTURE SUMMIT II, São Paulo – SP, 2020.

FALONE, M.F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N.R. Sensor voltamétrico baseado em polímero molecularmente impresso para determinação de mercaptana em bioquerosene (Apresentação oral). XXIV Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 2020.

BELUOMINI, **M. FALONE, M.F.,** BUFFON, E., ZANONI, M. V. B. STRADIOTTO, N.R Sensores para Resíduos de Fruto-Refinarias. III Workshop INCT DATREM, 2020.

FALONE, M. F., BUFFON, E., STRADIOTTO, N. R. Oxidation behavior of butanethiol on glassy carbon electrode in basic media. In XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Ribeirão Preto - SP, 2019.

FALONE, M. F. SALAMANCA-NETO, C. A. SARTORI, E. R. Determinação voltamétrica de Bisacodil em comprimidos. In. XXV Encontro de Química da Região Sul, SBQ-SUL, Londrina – PR, 2018.

FALONE, M. F.; LOPES, F. H. B.; OLIVEIRA, R. F. Química aplicada a crimes ambientais: um estudo de caso na região centro-oeste de Rondônia. In: Anais do X Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação: artigos e resumos – Rio Branco, AC: Editora IFAC, p. 3413 – 3419, 2016. (ISBN 978-85-65402-12-5)

FALONE, M. F.; DE LIMA, M.A.; GONÇALVES, M.A.; DE SOUZA, A.C.L.S.M. A contextualização aplicada ao ensino de Química. In: Anais do 53º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro – RJ, 2013. (ISBN 978-85-85905-06-4).

5. Supervisões Científicas

Bruna Gabrielle Olsen Pinto. Sensor eletroquímico molecularmente impresso em superfície nanoestruturada para determinação de ácido 3-hidroxicaproico em ramnolipídeos obtidos de resíduos agroindustriais de goiaba. (2021 – 2022). Iniciação científica (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo: 2021/02370-6)

André Lucas Barbiéri Alves. Sensor eletroquímico contendo óxido de grafeno reduzido e filme molecularmente impresso de poliaminoácido para determinação de sacarose em cascas de banana e laranja. (2021 – 2022). Iniciação científica (Bacharelado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo: 4/2021).

Gabriele Correa de Prinsipe. Detecção de sacarose usando uma plataforma eletroquímica modificada com óxido de grafeno reduzido e ácido aspártico molecularmente impresso. (2023 – 2024). Treinamento Técnico (Técnico em Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (Processo: 2023/01137-1).

Gisella Cavalcante Bortoleto. Construção de plataforma eletroquímica baseada em poliaminoácido molecularmente impresso em superfície modificada óxido de grafeno reduzido e nanopartícula de cobre para a determinação de 1-Kestose em banana (2023 – 2024) Iniciação científica (Engenharia Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo: 4/2023).

6. Outros

- Bolsista da Universidade Virtual de São Paulo (2019 – 2021).
- Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico (substituto), no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia, *campus* Ji-Paraná (2015 – 2016).
- Participação no projeto “Educação Ambiental como elemento transformador do ensino de química e biologia no Sul e Centro-Oeste de Rondônia” como bolsista de Iniciação à Docência (PIBID/IFRO) Carga horária: 20 h (2011 – 2014)
- Premiado pelo Melhor pôster na área de sensores no III Workshop do INCT-DATREM (2020).
- Membro equipe do Pint of Science Brasil, realizado em Araraquara-SP, maio de 2023 (30 horas).

*À **Simone Martins Falone**. Fonte incondicional e inesgotável
de amor que renova minhas forças todos os dias.*

*Ao meu querido amigo **Edervaldo Buffon** (1993 – 2023), que em sua partida tão precoce deixou um vazio imensurável em nossos corações. Éder foi mais do que um amigo. Ele era um raio de luz, um sorriso constante em meio às adversidades. Sua memória vive em cada página deste trabalho, pois ele sempre acreditou no meu potencial. Amado amigo, sinto sua falta todos os dias e esta conquista também é dedicada a você! Éder, será eternamente lembrado como a pessoa extraordinária que foi.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por honrar meu sonho, caminhar ao meu lado, me fortalecer, e me fazer sentir o Seu amor a cada segundo dos meus dias.

À **mamãe**, que é uma mulher guerreira, que sonhou este sonho comigo e não mediu esforços para que ele se tornasse realidade. Sempre por lutou mim como uma força da natureza e abraçou cada desafio meu como se fosse o dela. Me esforçarei diariamente na minha vida pessoal e profissional, transmitir seu olhar empático pelas pessoas, seu sorriso encantador, seu coração puro e toda sua energia contagiante, mamãe! Que benção ser seu filho! Te amo infinitamente! Obrigado!

Ao meu irmão **Kaio Falone**, obrigado por todo apoio e zelo pela nossa família e por estar presente ao lado da mamãe, em todas as vezes que eu estive longe fisicamente. Te amo e te admiro infinitamente, irmão!

Ao meu Pai, **Santos Varelo**, pelo incentivo, suporte, cuidado e sobretudo, o amor!

Às minhas avós **Maria Luiza Falone** e **Francisca Varela** (*in memoriam*) e minha tia **Luiza Maria**. Obrigado por cada oração. Sem dúvidas, o Senhor honrou cada uma delas! Amo vocês! Nunca conseguirei retribuir tanto amor.

Ao **Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto** por me receber em seu grupo com tamanha hospitalidade, pelas ricas orientações e por oportunizar meu desenvolvimento pessoal e profissional. Por todos os seus ensinamentos, confiança aliados à sua dedicação, ética e amor pela pesquisa. Me sinto honrado em fazer parte do seu grupo.

À **Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni**, mulher inspiradora, por todo suporte, por oportunizar momentos de muito aprendizagem e descontração.

A **Profa. Dra Patrícia Cordeiro** e o **Prof. Dr. Marcelo Firmino** pela avaliação e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho no Exame Geral de Qualificação.

À comissão examinadora composta pela **Profa. Dra. Regina Massako Takeuchi**, **Profa. Dra. Maria Del Pilar Sotomayor**, **Prof. Dr. Felipe Almeida La Porta** e **Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira** pelas valiosas contribuições e sugestões para o enriquecimento deste trabalho.

Ao **Instituto de Química de Araraquara (IQAr)** pela excelente infraestrutura e recursos disponibilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

A todo **Grupo de Eletroanalítica de Araraquara (GEAr)** pelo convívio e discussões que promoveram muito aprendizado. Especialmente, aos companheiros e ex-companheiros de pesquisa, **Rafael Fonseca, José Luiz da Silva, Maísa Beluomini, Thúlio Pereira, João Ângelo e Lilian Torquato, Matheus Paula, Matheus Bispo, Aléxia Zancan, Gabriela Fonseca, Carolina Primo, Emanuela Conceição, Bárbara Araújo, Brenda Clara, Bruna Mello, Clécia Andrade, Fernanda Romeiro, Miguel Flores, Gabriel Gonçalves**. Amo vocês! Aos alunos de iniciação científica: **Gabriele de Prinsipe, Natália França e André Barbiéri**. Obrigado pelo ambiente de trabalho agradável, pela companhia, amizade, conversas, discussões científicas e momentos de alegria e de descontração.

Ao **Edervaldo Buffon** (*in memoriam*), não há um experimento realizado neste trabalho que não fosse pensado por nós dois. Aliás, você foi a melhor parceria que eu poderia ter, amigo! Obrigado, obrigado e obrigado! “*nossa parceria vai continuar!*”. Você segue latente na minha memória! Te amo, amigo!

À **Bruna Olsen**, obrigado por permitir que eu aprendesse com você diariamente, por trazer alegria e me fazer passar vergonha nos congressos! Muito orgulho da nossa parceria! Você é brilhante!

À **Profa. Dra. Elise Marques Freire Cunha**, por todo o apoio, ensinamentos e incentivo à pesquisa durante o período da graduação.

Ao **Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE)** pela realização das análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e ao **Laboratório de Microscopia Avançada (LMA-IQ)** pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e do microscópio de força atômica.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)** pelo auxílio financeiro concedido durante o desenvolvimento deste trabalho (*Processo nº 2017/22401-8*) e à **Universidade Virtual de São Paulo (UNIVESP)** pela oportunidade de colaborar como facilitador de aprendizagem e também pelas vivências pedagógicas proporcionadas.

Ao Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Contaminantes Emergentes e Radioativos (INCT-DATREM), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida (Processo nº 381310/2022-1) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradeço profundamente a todos os meus **AMIGOS**. Minha gratidão é imensurável por aqueles que estiveram ao meu lado durante todo o meu percurso, compartilhando minhas tristezas, celebrando minhas conquistas. Expressar o quão afortunado me sinto é desafiador. Não posso mencionar todos os nomes, mas cada um de vocês é essencial. Sem o amor de vocês, nenhum esforço teria valido a pena. Vocês representam a melhor parte de mim. Agradeço por cada vida que se entrelaçou com a minha nesta jornada. Obrigado!

A todos que contribuíram direta e indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho,

Meu amor infinito e gratidão eterna.

É a educação que faz o futuro parecer um lugar de esperança e transformação.

Marianna Moreno

RESUMO

O setor fruticultura é importante setor da economia brasileira, com destaque para a produção de goiabas, que tem crescido significativamente. Apesar disso, o processo de beneficiamento da goiaba é potencial gerador de resíduos cujo descarte em locais inadequados podem desencadear problemas ambientais. Os principais resíduos gerados são constituídos pela polpa, casca e sementes que por sua vez é rica em ácidos graxos em geral. O ácido linoleico (AL) e o ácido palmítico (AP) são encontrados em concentrações majoritárias e, além disso, podem ser destinados para formulação de vários produtos das indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Assim, dentro do contexto de biorrefinaria, esses compostos podem ser extraídos dos resíduos agroindustriais de goiabas para serem utilizados na obtenção de outros compostos de maior valor agregado. Dessa forma, é imprescindível que sejam desenvolvidos métodos analíticos que caracterizem estes resíduos visando a sua posterior reutilização. Neste sentido, dentre os métodos analíticos disponíveis para análises químicas os métodos eletroanalíticos apresentam alta relevância devido suas características proeminentes que incluem a avaliação de amostras de maior complexidade com alta confiabilidade, baixo custo relativo, alta seletividade, baixo limite de detecção e ampla faixa linear de concentração. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver sensores eletroquímicos em plataformas modificadas com óxido de grafeno reduzido (rGO), nanopartículas metálicas e polímeros molecularmente impressos para a determinação de AL e AP em resíduos agroindustriais de goiaba. A nanoestrutura contendo rGO e nanopartículas metálicas contribuíram significativamente para a sensibilidade dos sensores. Adicionalmente, o uso dos polímeros molecularmente impressos agregou alta seletividade aos sensores eletroquímicos propostos. Assim, estes dispositivos (GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/MIP) foram caracterizados eletroquimicamente por Voltametria Cíclica (CV) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), quimicamente por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Espectroscopia RAMAN e morfologicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrando que as modificações foram efetivamente realizadas na superfície dos eletrodos. Os resultados foram avaliados através da voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando uma sonda eletroquímica constituída de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Os métodos analíticos apresentaram baixos limites de detecção, $3,0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ para AL e $8,6 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ para AP, ampla faixa linear de resposta, excelente repetibilidade, boa reprodutibilidade e alta estabilidade após longos períodos de armazenamento. Além disso, os sensores foram aplicados com sucesso na determinação dos ácidos graxos em amostra de resíduos agroindustriais de goiaba, com reconhecimento altamente seletivo para as moléculas alvo mesmo na presença de interferentes. Os resultados dos ensaios de recuperação comprovaram a precisão dos métodos analíticos desenvolvidos, validando sua aplicabilidade para a detecção e quantificação de ácidos graxos em resíduos de goiaba.

Palavras-chave: óxido de grafeno reduzido; nanopartículas metálicas; polímeros molecularmente impressos; ácidos graxos, goiaba, resíduos agroindustriais

ABSTRACT

The fruit-growing sector is an important sector of the Brazilian economy, with a highlight on guava production, which has been growing significantly. However, the guava processing process is a potential generator of waste whose disposal in inappropriate locations can trigger environmental problems. The main generated residues consist of pulp, peel, and seeds, which in turn are rich in fatty acids in general. Linoleic acid (LA) and palmitic acid (PA) are found in major concentrations and, moreover, can be destined for the formulation of various products in the food, cosmetic, and pharmaceutical industries. Thus, within the context of a biorefinery, these compounds can be extracted from guava agro-industrial waste to be used in obtaining other compounds of higher added value. Therefore, it is essential to develop analytical methods that characterize these residues aiming at their subsequent reuse. In this sense, among the available analytical methods for chemical analysis, electroanalytical methods present high relevance due to their prominent characteristics, which include the evaluation of samples of higher complexity with high reliability, low relative cost, high selectivity, low detection limit, and a wide linear range of concentration. Therefore, the objective of this work was to develop electrochemical sensors on platforms modified with reduced graphene oxide (rGO), metallic nanoparticles, and molecularly imprinted polymers for the determination of LA and PA in guava agro-industrial residues. The nanostructure containing rGO and metallic nanoparticles significantly contributed to the sensitivity of the sensors. Additionally, the use of molecularly imprinted polymers added high selectivity to the proposed electrochemical sensors. Thus, these devices (GCE/rGO/FeNPs/MIP and GCE/rGO/MnNPs/MIP) were electrochemically characterized by Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), chemically by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and RAMAN Spectroscopy, and morphologically by Scanning Electron Microscopy (SEM), showing that the modifications were effectively performed on the electrode surface. The results were evaluated through Differential Pulse Voltammetry (DPV) employing an electrochemical probe consisting of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in a solution of KCl 0.10 mol L^{-1} . The analytical methods presented low detection limits, $3.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ for LA and $8.6 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ for PA, a wide linear response range, excellent repeatability, good reproducibility, and high stability after long storage periods. Moreover, the sensors were successfully applied in the determination of fatty acids in guava agro-industrial waste samples, with highly selective recognition for the target molecules even in the presence of interferents. The results of recovery assays confirmed the accuracy of the developed analytical methods, validating their applicability for the detection and quantification of fatty acids in guava residues.

Keywords: reduced graphene oxide; metallic nanoparticles; molecularly imprinted polymers; fatty acids; guava; agro-industrial waste

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESTRUTURA MOLECULAR DO AL E AP.....	39
FIGURA 2 – ESTRUTURAS DO GRAFENO (A) E SEUS DERIVADOS, ÓXIDO DE GRAFENO (B) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO(C).....	43
FIGURA 3 – ESQUEMA GERAL DA FORMAÇÃO DE UM MIP NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO	46
FIGURA 4 – ESTRUTURA MOLECULAR DA ANILINA.....	47
FIGURA 5 – ESTRUTURA MOLECULAR L-SERINA.	48
FIGURA 6 – PANORAMA DE PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO SENSORES ELETROQUÍMICOS MODIFICADOS COM FILMES MOLECULARMENTE IMPRESSOS.....	49
FIGURA 7 – (A) ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE RGO SOBRE O ELETRODO GCE: (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM (A) SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} E (B) SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 0,10 mol L^{-1} CONTENDO GO 0,50 mg mL^{-1} ; VELOCIDADE DE VARREDURA: 50 mV s^{-1} . (B) EFEITO DA CARGA DO ELETRODÓSITO DE RGO SOBRE A CORRENTE DE PICO ANÓDICA DA Sonda ELETROQUÍMICA CONSTITUÍDA DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} PREPARADA EM KCl 0,10 mol L^{-1}	58
FIGURA 8 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DO SENSOR GCE/RGO/FeNPs/MIP.....	60
FIGURA 9 – (A) ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE FeNPs SOBRE O ELETRODO GCE/RGO. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1} PARA (A) SOLUÇÃO DE KCl 0,10 mol L^{-1} CONTENDO $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} (B) EFEITO DA CARGA DO ELETRODÓSITO DE FeNPs SOBRE A CORRENTE DE PICO ANÓDICA DA Sonda ELETROQUÍMICA CONSTITUÍDA DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5,0 $\times 10^{-3}$ mol L^{-1} EM SOLUÇÃO KCl 0,10 mol L^{-1}	61
FIGURA 10 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS DURANTE A ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE 0,1 mol L^{-1} DE PANI NA (A) PRESENÇA E (B) AUSÊNCIA DE 3,0 $\times 10^{-5}$ mol L^{-1} DE AL (H_2SO_4 , 0,5 mol L^{-1}); VELOCIDADE DE VARREDURA: 50 mV s^{-1}	63
FIGURA 11 – MECANISMO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO DA PANI.....	65

FIGURA 12 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS EM UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1} PARA: (A) GCE, (B) GCE/RGO, (C) GCE/RGO/FeNPs, (D) GCE/RGO/FeNPs/MIP E (E) GCE/RGO/FeNPs/NIP. A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA UTILIZANDO $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA.66

FIGURA 13 – ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA: (A) GCE, (B) GCE/RGO, (C) GCE/RGO/FeNPs, (D) GCE/RGO/FeNPs/MIP, (E) GCE/RGO/FeNPs/Nip, (F) GCE/RGO/FeNPs/MIP APÓS O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA MOLÉCULA MOLDE DE AL, (G) GCE/RGO/FeNPs/MIP APÓS A ETAPA DE RELIGAÇÃO DA MOLÉCULA MOLDE DE AL APÓS O PROCESSO DE RELIGAÇÃO POR 40 MINUTOS USANDO UMA SOLUÇÃO $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ DE AL EM $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ DE H_2SO_4 , UTILIZANDO UM POTENCIAL DE $0,22 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) E UMA AMPLITUDE DE POTENCIAL (RMS) DE $10 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) EM UMA FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 100 kHz A $0,10 \text{ Hz}$. INSERÇÃO: CIRCUITO EQUIVALENTE AO DIAGRAMA DE NYQUIST COMPOSTO PELA RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO (R_s), PELA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA (R_{ct}), PELO ELEMENTO DE CONSTANTE DE FASE (CPE) E PELO ELEMENTO DE DIFUSÃO DE WARBURG (W).67

FIGURA 14 – IMAGENS FEG-SEM PARA: (A) GCE, (B) GCE/RGO, (C) GCE/RGO/FeNPs, (D) GCE/RGO/FeNPs/MIP, (E) GCE/RGO/FeNPs/NIP E (F) ESPECTRO EDS OBTIDO PARA GCE/RGO/FeNPs. TAXAS DE AMPLIAÇÃO DAS IMAGENS É IGUAL A 25.000 VEZES. (G) HISTOGRAMA PARA A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS FeNPs ELETRODEPOSITADAS SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO GCE/RGO ($N = 174$).70

FIGURA 15 – ESPECTROS DE XPS DECONVOLUÍDOS: (A) C 1s E (B) O 1s (C) Fe $2p_{3/2}$ E (F) N 1s.71

FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ANI SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO GCE/RGO/FeNPs/MIP QUANDO UMA QUANTIDADE DE $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ AL FOI EMPREGADA NO PROCESSO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO. A CORRENTE FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA.73

FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CICLOS VOLTAMÉTRICOS SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO GCE/RGO/FeNPs/MIP DURANTE O PROCESSO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO. A CORRENTE FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA.74

- FIGURA 18** – INFLUÊNCIA DO TEMPO REQUERIDO PARA A REMOÇÃO DAS MOLÉCULAS DE AL DA ESTRUTURA POLIMÉRICA DE PANI UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO/ETANOL (8:2; v:v). A CORRENTE FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3}$ MOL L⁻¹ EM SOLUÇÃO DE KCl 0,10 MOL L⁻¹ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 75
- FIGURA 19** – INFLUÊNCIA DO TEMPO DURANTE O PROCESSO DE RELIGAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE AL ÀS CAVIDADES IMPRESSAS NA REDE POLIMÉRICA. A CORRENTE FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3}$ MOL L⁻¹ EM SOLUÇÃO DE KCl 0,10 MOL L⁻¹ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 77
- FIGURA 20** – CURVA ANALÍTICA PARA O ELETRODO GCE/RGO/FENPs/MIP (A) E GCE/RGO/FENPs/MIP (B) EM UMA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE $1,0 \times 10^{-12}$ A $1,0 \times 10^{-10}$ MOL L⁻¹. INSERÇÃO: VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDOS APÓS O PROCESSO DE RELIGAÇÃO POR 40 MIN UTILIZANDO SOLUÇÕES DE H₂SO₄ 0,5 MOL L⁻¹ CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AL. OS VOLTAMOGRAMAS FORAM OBTIDOS USANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3}$ MOL L⁻¹ EM SOLUÇÃO DE KCl 0,10 MOL L⁻¹ COMO SONDA ELETROQUÍMICA 80
- FIGURA 21** – RESPOSTAS DE CORRENTE DOS SENSORES GCE/RGO/FENPs/MIP E GCE/RGO/FENPs/NIP EM RELAÇÃO À DETECÇÃO $1,0 \times 10^{-10}$ MOL L⁻¹ DE AL, AP, AO, AA, ALI E 3-HDA EM SOLUÇÃO H₂SO₄ 0,5 MOL L⁻¹ APÓS RELIGAÇÃO POR 40 MINUTOS (N = 3). TODAS AS MEDIÇÕES FORAM REALIZADAS USANDO $5,0 \times 10^{-3}$ MOL L⁻¹ DE $K_3[Fe(CN)_6]$ EM SOLUÇÃO DE KCl 0,10 MOL L⁻¹ COMO SONDA REDOX. AS RÉPLICAS DOS EXPERIMENTOS FORAM REALIZADAS COM SENSORES DIFERENTES. 82
- FIGURA 22** – CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO AL EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE GOIABA 85
- FIGURA 23** – ESQUEMA ILUSTRATIVO DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DO SENSOR GCE/RGO/MNNPs/MIP 88
- FIGURA 24** – (A) ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DE MNNPs SOBRE O ELETRODO GCE/RGO. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV s⁻¹ PARA (A) SOLUÇÃO DE $5,0 \times 10^{-3}$ MOL L⁻¹ DE MnO₄S.H₂O EM Na₂SO₄ 0,1 MOL L⁻¹. (B) EFEITO DA CARGA DO ELETRODEPÓSITO DE MNNPs SOBRE A CORRENTE DE PICO ANÓDICO DA SONDA ELETROQUÍMICA CONSTITUÍDA DE $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3}$ MOL L⁻¹ PREPARADA EM KCl 0,10 MOL L⁻¹. 89
- FIGURA 25** – (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS PARA A ELETROSSÍNTESE DO FILME MOLECULARMENTE IMPRESSO DE POLI(L-SERINA) ($1,0 \times 10^{-5}$ MOL L⁻¹) NA PRESENÇA DE PA ($1,0 \times 10^{-6}$ MOL L⁻¹) EM

SOLUÇÃO DE PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0). INSERÇÃO: VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS PARA A ELETROSSÍNTESE DO FILME NÃO IMPRESSO DE POLI(L-SERINA) ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) EM PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) NA AUSÊNCIA DE PA. (B) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DA SUPEROXIDAÇÃO DO FILME DE POLI(L-SERINA) MOLECULARMENTE IMPRESSO NA SUPERFÍCIE GCE/RGO/MnNPs USANDO UMA SOLUÇÃO FORTEMENTE ALCALINA (NaOH, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). TODOS OS EXPERIMENTOS FORAM REALIZADOS EM UMA TAXA DE VARREDURA DE 50 mV s^{-1}91

FIGURA 26 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A 50 mV s^{-1} PARA: (A) GCE (A), GCE/RGO (B), GCE/RGO/MnNPs (C), E (B) GCE/RGO/MnNPs/MIP (D) E GCE/RGO/MnNPs/NIP (E), GCE/RGO/MnNPs/MIP (F) APÓS A SUPEROXIDAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO, GCE/RGO/MnNPs/MIP (G) APÓS O PROCESSO DE RELIGAÇÃO UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ DE PA EM SOLUÇÃO DE PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) POR 10 MIN. AS MEDIDAS DE CV FORAM REALIZADAS USANDO $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO Sonda eletroquímica94

FIGURA 27 – DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS EM UMA FAIXA DE FREQUÊNCIA DE 100 kHz A 0,010 Hz usando um potencial fixo de 0,22 V e uma amplitude de potencial (RMS) de 10 mV PARA: PARA: (A) GCE (A), GCE/RGO (B), GCE/RGO/MnNPs (C), E (B) GCE/RGO/MnNPs/MIP (D) E GCE/RGO/MnNPs/NIP (E), GCE/RGO/MnNPs/MIP (F) APÓS A SUPEROXIDAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO, GCE/RGO/MnNPs/MIP (G) APÓS O PROCESSO DE RELIGAÇÃO UTILIZANDO UMA SOLUÇÃO DE $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ DE PA EM SOLUÇÃO DE PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) POR 10 MIN. AS MEDIDAS DE EIS FORAM REALIZADAS USANDO $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO Sonda eletroquímica.96

FIGURA 28 – IMAGENS DE SEM PARA: GCE SEM MODIFICAÇÕES (A), (B) GCE/RGO, (C) GCE/RGO/MnNP, (D) GCE/RGO/MnNPs/MIP E (E) GCE/RGO/MnNP/NIP APÓS O PROCESSO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO, (F) ESPECTRO RAMAN PARA O ELETRODO GCE/RGO/MnNPs E (H) HISTOGRAMA PARA A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS MnNPs ELETRODEPOSITADAS SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO GCE/RGO ($N = 144$).....98

FIGURA 29 – ESPECTROS DE XPS DE ALTA RESOLUÇÃO DECONVOLUÍDOS PARA: (A) C 1s, (B) O 1s, (C) Mn $2p_{3/2}$ E (D) N 1s.100

- FIGURA 30** – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE L-SERINA SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO DURANTE A ELETROPOLIMERIZAÇÃO. A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 102
- FIGURA 31** – INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CICLOS VOLTAMÉTRICOS SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO DURANTE A ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE POLI(L-SERINA) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ NA PRESENÇA DE AP PARA $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. EM PB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0). A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 102
- FIGURA 32** – INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO DURANTE O PROCESSO DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE POLI(L-SERINA) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ NA PRESENÇA DE AP PARA $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 104
- FIGURA 33** – INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CICLOS VOLTAMÉTRICOS SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO DURANTE O PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA MOLÉCULA DE AP USANDO UMA SOLUÇÃO NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 105
- FIGURA 34** – INFLUÊNCIA DO pH SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO DURANTE O PROCESSO DE RELIGAÇÃO UTILIZANDO SOLUÇÕES DE PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) CONTENDO $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ DE AP. A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 107
- FIGURA 35** – INFLUÊNCIA DO TEMPO SOBRE A RESPOSTA DO ELETRODO DURANTE O PROCESSO DE RELIGAÇÃO USANDO SOLUÇÕES DE PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) CONTENDO $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ DE AP. A RESPOSTA DO SENSOR FOI MONITORADA POR DPV UTILIZANDO $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA ELETROQUÍMICA. 108
- FIGURA 36** – (A) CURVA ANALÍTICA OBTIDA PARA O SENSOR GCE/RGO/MnNPs/MIP NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE $2,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ A $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. INSERÇÃO: DPVs OBTIDAS APÓS O PROCESSO DE RELIGAÇÃO POR 10 MINUTOS UTILIZANDO SOLUÇÕES DE PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0)

CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE AP. (B) COMPARAÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA OS SENSORES GCE/RGO/MnNPs/MIP E GCE/RGO/MnNPs/NIP. TODAS AS MEDIÇÕES FORAM REALIZADAS UTILIZANDO $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ EM SOLUÇÃO DE KCl 0.10 mol L^{-1} COMO SONDA REDOX. AS REPLICATAS DOS EXPERIMENTOS FORAM REALIZADAS COM DIFERENTES SENSORES. 110

FIGURA 37 – RESPOSTAS DE CORRENTE DOS SENSORES GCE/RGO/MnNPs/MIP E GCE/RGO/MnNPs/NIP EM RELAÇÃO À DETECÇÃO $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ DE AP, AL, AO, AA, ALI, AE E 3-HDA EM SOLUÇÃO PB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$. PH 7,0) APÓS RELIGAÇÃO POR 10 MINUTOS ($N = 3$). TODAS AS MEDIÇÕES FORAM REALIZADAS USANDO $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ EM SOLUÇÃO DE KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ COMO SONDA REDOX. AS RÉPLICAS DOS EXPERIMENTOS FORAM REALIZADAS COM SENSORES DIFERENTES. 113

FIGURA 38 – ANÁLISE DA (A) REPETIBILIDADE POR MEIO DE 15 MEDIDAS CONSECUTIVAS E (B) REPRODUTIBILIDADE REALIZADA EM 12 DISPOSITIVOS DIFERENTES, E (C) ESTABILIDADE DA CORRENTE DO ELETRODO ARMAZENADO POR 80 DIAS. 115

FIGURA 39 – CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO AP EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE GOIABA 116

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS FRUTAS PRODUZIDAS NO BRASIL.....	35
TABELA 2 – PRODUÇÃO DE BRASILEIRA DE GOIABA: ÁREA PLANTADA, PRODUÇÃO E VALOR DA PRODUÇÃO ENTRE 2019 E 2022.	36
TABELA 3 – LÍDERES BRASILEIROS DE PRODUÇÃO DE GOIABA EM 2022.	37
TABELA 4 – PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS MAJORITÁRIOS ENCONTRADOS NO ÓLEO DE GOIABA (PSIDIUM GUAJAVA L)	38
TABELA 5 – COMPARAÇÃO DO TEMPO DE RELIGAÇÃO DA MOLÉCULA MOLDE DO SENSOR GCE/RGO/FeNPs/MIP COM DEMAIS SENSORES ELETROQUÍMICOS OBTIDOS EM SUPERFÍCIES MODIFICADAS CONTENDO MIPS DE PANI.....	77
TABELA 6 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS QUE INFLUENCIAM A PERFORMANCE ANALÍTICA DO ELETRODO GCE/RGO/FeNPs/MIP.....	78
TABELA 7 – ANÁLISE COMPARATIVA DO MÉTODO PROPOSTO E ALGUNS MÉTODOS ANALÍTICOS REPORTADOS NA LITERATURA PARA DETECÇÃO DE AL	81
TABELA 8 – PARÂMETROS DE SELETIVIDADE PARA OS SENSORES GCE/RGO/FeNPs/MIP E GCE/RGO/FeNPs/NIP USADOS PARA A DETECÇÃO DE LA E ALGUMAS MOLÉCULAS POSSIVELMENTE INTERFERENTES.	83
TABELA 9 – DETERMINAÇÃO DE AL EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS DE GOIABA (N = 3).	85
TABELA 10 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS QUE INFLUENCIAM A PERFORMANCE ANALÍTICA DO ELETRODO GCE/RGO/MnNPs/MIP.....	108
TABELA 11 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DO AP	111
TABELA 12 – PARÂMETROS DE IMPRESSÃO E SELETIVIDADE PARA A DETECÇÃO DE AP	114
TABELA 13 – DETERMINAÇÃO DE AP EM ÓLEO DE SEMENTE DE GOIABA (N = 3).....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido araquidônico
AE	Ácido esteárico
AGMI	Ácidos graxos monoinsaturados
AGPI	Ácidos graxos Polinsaturados
AGS	Ácidos graxos saturados
ANI	anilina
3-HDA	Ácido 3-hidroxidecanóico
LIG	Ácido lignocérico
AL	Ácido linoleico
AO	Ácido oleico
AP	Ácido palmítico
C	Concentração
CME	eletrodo quimicamente modificado (do inglês: <i>chemically modified electrode</i>)
CPE	elemento de constante de fase (do inglês: <i>constant phase element</i>)
CV	voltametria cíclica (do inglês: <i>cyclic voltammetry</i>)
DPV	voltametria de pulso diferencial (do inglês: <i>differential pulse voltammetry</i>)
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (do inglês: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês: <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
FAO	Organização para a Alimentação e Agricultura (do inglês: <i>Food and Agriculture Organization</i>)
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (do inglês: <i>glassy carbon electrode</i>)
GCE/rGO	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido

GCE/rGO/FeNPs	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ferro
GCE/rGO/FeNPs/MIP	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ferro e polímero molecularmente impresso de poli(anilina)
GCE/rGO/FeNPs/NIP	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ferro e polímero molecularmente não impresso de poli(anilina)
GCE/rGO/MnNPs	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de manganês
GCE/rGO/MnNPs/MIP	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de manganês e polímero molecularmente impresso de poli(L-Serina)
GCE/rGO/MnNPs/NIP	Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ferro e polímero molecularmente não impresso de poli(L-Serina)
NPS	Nanopartículas
FeNPs	Nanopartículas de ferro
FEG-SEM	microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (do inglês: <i>field emission gun scanning electron microscopy</i>)
GO	óxido de grafeno (do inglês: <i>graphene oxide</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I _D /I _G	razão entre as bandas D e G de um espectro RAMAN
LOD	limite de detecção
LOQ	limite de quantificação
m	sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica)
MnNPs	Nanopartícula de manganês
MIP	polímero molecularmente impresso (do inglês: <i>molecularly imprinted polymer</i>)
n	número de réplicas de uma medida

nm	nanômetros
NIP	polímero não impresso (do inglês: <i>non-imprinted polymer</i>)
PB	tampão fosfato (do inglês: <i>phosphate buffer</i>)
PANI	poli(anilina)
R _{ct}	resistência à transferência de carga (do inglês: <i>charge transfer resistance</i>)
rGO	óxido de grafeno reduzido (do inglês: <i>reduced graphene oxide</i>)
R _s	resistência da solução
RSD	desvio relativo padrão (do inglês: <i>relative standard deviation</i>)
SD	desvio padrão (do inglês: <i>standard deviation</i>)
v:v	relação volume:volume
W	elemento de difusão de Warburg
XPS	espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (do inglês: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

$>$	maior que
$\leq$	menor ou igual que
$\geq$	maior ou igual que
μA	microampere
μL	microlitro
A	ampere
Ag/AgCl	eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
cm	centímetro
e^-	elétron
E	potencial
eV	elétron-volt
g	grama
H^+	próton
ha	hectare
Hz	hertz
i	corrente
i_0	corrente inicial
i_x	corrente final
keV	quiloelétron-volt
kg	quilograma
kHz	quilo-hertz
$\text{k}\Omega$	quiloohm
L	litro
m	metro
mA	miliampere
mC	milicoulomb
min	minuto
mL	mililitro
ms	milissegundo
mV	milivolt

nm	nanômetro
°C	grau Celsius
pH	logaritmo negativo da concentração de hidrogênio
R\$	real brasileiro
R ²	coeficiente de determinação
t	tonelada
US\$	dólar americano
V	volt
α	fator de impressão
β	fator de seletividade
Δi	diferença de corrente
λ	comprimento de onda
π	pi
π^*	pi antiligante
Ω	ohm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	34
1. 1 FRUTICULTURA.....	34
1. 1. 1 Goiaba	36
1. 2 ÁCIDOS GRAXOS	38
1. 2. 1 Métodos analíticos de determinação de ácidos graxos em geral	40
1. 3 SENSORES ELETROQUÍMICOS	41
1. 3. 1 Nanomateriais baseados em carbono.....	42
1. 3. 2 Nanopartículas metálicas	44
1. 3. 3 Polímeros molecularmente impressos.....	45
2 OBJETIVOS.....	51
2.1 OBJETIVO GERAL	51
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	52
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	52
3.2 EQUIPAMENTOS	52
3.3 LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DO GCE	53
3.4 MODIFICAÇÃO COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	53
3.5 PREPARAÇÃO DO ELETRODO GCE/RGO/FeNPs	53
3.6 FORMAÇÃO DE FILME MOLECULARMENTE IMPRESSO DE PANI PARA DETECÇÃO DE ÁCIDO LINOLEICO.....	54
3.7 PREPARAÇÃO DO ELETRODO GCE/RGO/MnNPs	54
3.8 FORMAÇÃO DE FILME MOLECULARMENTE IMPRESSO DE POLI(L-SERINA) PARA DETECÇÃO DE ÁCIDO PALMÍTICO	54

3.9 MEDIDAS EXPERIMENTAIS	55
3.10 DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS DE GOIABA	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	57
4. 2 SENSOR ELETROQUÍMICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO LINOLEICO	59
4.2.1 Modificação do GCE/rGO com nanopartícula de ferro	61
4.2.2 Eletrossíntese do filme molecularmente impresso de PANI sobre o eletrodo GCE/rGO/FeNPs para detecção do ácido linoleico	62
4.2.3 Caracterização eletroquímica do GCE/rGO/FeNPs/MIP.....	66
4.2.4 Caracterização da superfície do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP	69
4.2.5 Avaliação dos parâmetros experimentais para a fabricação do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP	72
4.2.5.1 Efeito da concentração monomérica necessária para a eletrossíntese do filme MIP ..	72
4.2.5.2. Efeito da quantidade de ciclos voltamétricos no processo de eletropolimerização	73
4.2.5.3 Efeito do tempo requerido para a remoção das moléculas molde da estrutura de PANI	74
4.2.5.4 Efeito do tempo requerido para a religação das moléculas molde à estrutura de PANI	76
4.2.6 Desempenho analítico do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP	78
4.2.7 Avaliação da seletividade do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP	82
4.2.8 Repetibilidade e estabilidade do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP.....	84
4.2.9 Aplicação do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP para a determinação de ácido linoleico.....	84
4. 3 SENSOR ELETROQUÍMICO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO PALMÍTICO.....	87

4.3.1 Modificação do GCE/rGO com nanopartícula de manganês.....	89
4.3.2 Eletrossíntese do filme molecularmente impresso de poli(L-Serina) sobre o eletrodo GCE/rGO/MnNP para detecção do ácido palmítico	90
4.3.3 Caracterização eletroquímica do GCE/rGO/MnNPs/MIP	93
4.3.4 Caracterização da superfície do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP	97
4.3.5 Avaliação dos parâmetros experimentais para a fabricação do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP	101
4.3.5.1 Efeito da concentração monomérica necessária para a eletrossíntese do filme molecularmente impresso de poli(L-Serina)	101
4.3.5.2 Efeito da quantidade de ciclos voltamétricos no processo de eletropolimerização ...	102
4.3.5.3 Efeito do pH na solução de eletropolimerização	103
4.3.5.4 Efeito da quantidade de ciclos voltamétricos no processo de extração da molécula molde	104
4.3.5.5 Efeito do pH da solução de religação	106
4.3.5.6 Efeito do tempo requerido para a religação das moléculas molde à estrutura de poli(L- Ser)	107
4.2.6 Desempenho analítico do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP	109
4.2.7 Avaliação da seletividade do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP	113
4.2.8 Repetibilidade e estabilidade do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP	115
4.2.9 Aplicação do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP para a determinação de ácido palmítico ..	116
5 CONCLUSÕES	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

1 INTRODUÇÃO

Esta seção está organizada em cinco subseções. Inicialmente, serão discutidos os aspectos gerais da fruticultura brasileira. Em seguida, será explorado o cultivo da goiaba, destacando suas características gerais, processamento, geração de resíduos agroindustriais e potencial de biorrefinaria. Posteriormente, serão apresentados ácidos graxos bem como suas características, propriedades gerais, aplicações e sua presença em resíduos agroindustriais de goiaba. Na sequência, serão abordados os métodos analíticos gerais utilizados para a determinação de ácidos graxos. Por fim, será apresentada uma discussão detalhada sobre sensores eletroquímicos, com ênfase nos nanomateriais baseados em grafeno, nanopartículas metálicas e polímeros molecularmente impressos, destacando suas aplicações na análise de ácidos graxos em resíduos agroindustriais de goiaba.

1. 1 Fruticultura

A fruticultura brasileira contribui com cerca de 5% da produção global de frutas, posicionando o Brasil em terceiro lugar no *ranking* do maiores produtores mundiais, China e Índia [1]. Este cenário é impulsionado por fatores propícios como clima tropical, abundância de recursos hídricos, solo fértil e extensa área territorial, que são elementos que contribuem significativamente para o desenvolvimento notável na produção de frutas no país que, no período de 2018 a 2021, apresentou um crescimento estimado em 5% na média anual de produção evidenciando a robustez e a expansão continua deste segmento [2–4].

Atualmente, a produção brasileira de frutas abrange uma extensa área de cultivo, totalizando cerca de 2,6 milhões de hectares. No ano de 2022, esse setor alcançou uma marca significativa, atingindo 59 milhões de toneladas, com um valor estimado em R\$ 58 bilhões [2]. Além disso, ao longo de toda a sua cadeia produtiva, a fruticultura desempenha um papel importante na geração de empregos, contribuindo com aproximadamente 5,5 milhões de postos de trabalho [1]. Esses números destacam a fruticultura como uma das atividades econômicas mais dinâmicas e promissoras no âmbito do agronegócio brasileiro, não apenas pela sua expressiva produção e impacto econômico, mas também pelo seu papel fundamental na criação de oportunidades de emprego em diversas regiões do país [5].

Levando em consideração as regiões geográficas, a região Sudeste destacou-se por sua significativa produção de frutas em comparação com as demais, representando

aproximadamente 40% do total nacional, seguida da região Nordeste (21,6%), Sul (17,3%), Norte (14,5%) e Centro-Oeste (5,7%)[6]. Considerado a diversidade de cultivos, a Tabela 1 apresenta as principais frutas brasileiras produzidas em um intervalo que compreende os anos 2020 e 2021 considerando fatores como toneladas produzidas (Mil t.) e área de cultivo (Mil ha).

Tabela 1 – Principais frutas produzidas no Brasil.

Ano	2020		2021	
Produto	Mil t.	Mil ha	Mil t.	Mil ha
Laranja	16.722	572,6	16.215	578,1
Banana	6.614	454,0	6.811	453
Açaí	1.478	221,3	1.485	208,1
Uva	1.436	73,7	1.748	75,6
Cacau	270	588,5	302	600,8
Abacaxi	1.637	65,0	1.545	63,6
Maçã	983	32,5	1.297	32,9
Manga	1.547	74,7	1.505	76,1
Goiaba	567	21,9	552	22,1

Fonte: adaptado de Kist *et al.* [1]

Fatores como valor nutricional, sabor e palatabilidade fazem das frutas um dos alimentos mais consumidos no Brasil e no mundo [4]. Esses elementos não apenas contribuem para o apreço global por frutas, mas também promovem o fortalecimento da fruticultura local, que tem apresentado resultados otimistas tanto em termos de produção quanto de exportação. Em 2023, relatórios oficiais indicaram que o Brasil exportou 940,9 mil toneladas de frutas frescas no intervalo de janeiro a novembro, apresentando um aumento de quase 12% em comparação com o mesmo período de 2022 [2,7]. No que diz respeito à receita, os resultados apontaram um crescimento de cerca de 30,4%, totalizando US\$ 1,08 bilhão, superando o recorde estabelecido em 2021[1].

Diante deste contexto, é notável o amplo desenvolvimento da fruticultura brasileira e sua importância no aquecimento da economia, na geração de receita e na contribuição para a criação de empregos. Ademais, é necessário ressaltar, neste contexto, que a cultura da goiaba vem apresentando grande potencial de crescimento, gerando ótimas perspectivas comerciais.

1. 1. 1 Goiaba

A goiaba (*Psidium guajava* L) é uma fruta tropical cuja planta apresenta ampla adaptabilidade em todas as regiões do território brasileiro [4,8,9]. Esta fruta é apreciada na alimentação humana há 2.000 anos graças ao seu sabor e aroma distintos. Além disso, destaca-se pelo seu rico valor nutricional, sendo uma fonte elevada de vitaminas A, B1 (tiamina), B2 (riboflavina), B6 (piridoxina), C, açúcares, sais minerais e fibras. Possui capacidade antioxidante e é abundante em potássio, auxiliando na redução dos níveis de colesterol [10,11].

Os principais produtores internacionais de goiaba são: Índia, China, Tailândia, Paquistão, México, Indonésia seguido pelo Brasil [12,13]. A goiabicultura vem se desenvolvendo gradativamente dentro a fruticultura brasileira conforme indicado na Tabela 2. Entretanto, nos mercados de importação, a goiaba apresenta baixa disponibilidade devido a sua menor capacidade de transporte conforme analisa relatórios da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO, do inglês: “*Food and Agriculture Organization*”) [14].

Tabela 2 – Produção de brasileira de goiaba: área plantada, produção e valor da produção entre 2019 e 2022.

Ano	2019	2020	2021	2022
Área / mil ha	11,04	21,90	22,10	22,63
Produção / t	297,25	567,00	552,00	564,76
Valor da produção / mil (R\$)	922,923	1.009,049	970,35	1.109.140

Fonte: Adaptado de Kirst *et al.* [1].

No Brasil, os estados de Pernambuco e São Paulo destacam-se como líderes nacionais na produção de goiaba, sendo responsáveis por uma safra avaliada em 384.675 t equivalentes a aproximadamente 68,03% da produção total em 2022, os respectivos desempenhos estão apresentados na Tabela 3. Na região central de São Paulo, observa-se um notável crescimento na produção de goiaba, impulsionado pelo clima propício, preço favorável da fruta e a alta produtividade da planta, que supera até mesmo a da laranja, uma cultura amplamente difundida na área. Um grande volume da produção, equivalente a 70 mil toneladas por ano, é encaminhado à Predilecta®, a principal empresa de processamento de goiaba no mundo, sediada na cidade de Matão, interior de São Paulo (SP). Atualmente, a empresa processa cerca de 10 milhões de unidades por mês, oriundas de 300 produtores. Assim, 70% permanece no mercado interno para a produção de diversos produtos como geleias, doces, sucos, sorvetes,

óleos essenciais entre outros enquanto o restante (30%) é direcionada para a produção de celulose [15]. Dessa maneira, o beneficiamento se torna um dos principais geradores de receita para a economia regional.

Tabela 3 – Líderes brasileiros de produção de goiaba em 2022.

Estado	São Paulo	Pernambuco
Área / mil ha	6,59	5,59
Produção / t	188,29	196,38
Valor da produção / mil (R\$)	304,37	377,02
Maior Produtor	Vista Alegre do Alto	Petrolina

Fonte: adaptado de Kirst *et al.* [1].

Adicionalmente, estima-se que o Brasil processe cerca de 330 mil toneladas de goiaba por ano [16]. Destes, cerca de 30% resultam em resíduos agroindustriais, constituídos por polpa residual, casca e sementes, correspondendo a 10% a 15% da massa total do fruto [17]. Entretanto, a má gestão destes rejeitos é forte geradora de impactos ambientais, como lixiviação, contaminação do solo e dos recursos hídricos. Neste sentido, uma alternativa sustentável para mitigar tais impactos está inserida no conceito de biorrefinaria em que os resíduos agroindustriais oriundos do processamento da goiaba que são ricos em compostos de interesse incluindo bioativos como licopeno, compostos fenólicos como os ácidos elágico e gálico, ácidos orgânicos, açúcares, fibras, celulose, pectina e especialmente os ácidos graxos, que possuem amplas aplicações [15,16,18] poderiam ser reaproveitados para a obtenção de produtos com maior valor agregado [15,17,19] contribuindo com os Desafios Globais das Nações Unidas (ODS). Em primeiro lugar, esse desenvolvimento está alinhado com o ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura, ao promover avanços tecnológicos na área de sensoriamento e análise de compostos orgânicos, contribuindo para a criação de soluções mais eficientes e sustentáveis para o setor agroindustrial. Além disso, ao utilizar resíduos agroindustriais como fonte de matéria-prima, o projeto se alinha ao ODS 12 - Consumo e Produção Sustentáveis, ao reduzir o desperdício e promover a utilização de recursos de forma mais eficiente, enquanto também aborda questões relacionadas à inovação e pesquisa (ODS 4 e ODS 17), visando o desenvolvimento de soluções científicas para desafios globais [20]. Assim, essa abordagem integrada demonstra um compromisso com a sustentabilidade e a

resolução de problemas interligados, destacando a importância do avanço científico e tecnológico no contexto do desenvolvimento sustentável [21].

1. 2 Ácidos graxos

Estruturalmente, os ácidos graxos (AGs) apresentam cadeias carbônicas cujas extremidades possuem um grupo metil (CH_3) e um grupo carboxílico (COOH). A classificação desses ácidos está relacionada ao grau de saturação, que, por sua vez, está diretamente ligado à presença ou ausência de ligações duplas [22].

Dessa maneira, eles podem ser categorizados como saturados e insaturados. Inicialmente, os ácidos graxos saturados (AGS) exibem cadeias lineares de hidrocarbonetos variando de 12 a 22 átomos de carbono. Adicionalmente, nos ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), ocorre apenas uma insaturação carbono-carbono em diferentes posições ao longo de uma cadeia carbônica que contém de 16 a 22 átomos. A presença de mais de uma insaturação ao longo da estrutura origina os ácidos graxos poli-insaturados (AGPI), e sua classificação é baseada no posicionamento da insaturação em relação à extremidade metil da cadeia. Eles podem ser do tipo ômega-3 (n-3) ou ômega-6 (n-6), dependendo se as insaturações estão posicionadas no terceiro ou sexto átomo de carbono, respectivamente [23].

Os AGs constituem uma classe de compostos orgânicos amplamente distribuídos na natureza, presentes tanto em plantas quanto em animais, desempenhando um papel fundamental na sustentação da vida. Esses compostos despertam considerável interesse devido às suas propriedades intrínsecas, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, custo acessível, e pode servir como matéria-prima de construção químicos renováveis para a obtenção de uma infinidade de produtos [24]. Devido às suas notáveis características, os AGs possuem variadas aplicações químicas e biotecnológicas [25–29], petroquímicas [30], farmacêuticas [23,31,32], nutricionais [16,18,26,27] e médicas [27,33,34].

No que se refere aos resíduos agroindustriais de goiaba (*Psidium guajava* L), as sementes possuem rendimento de até 16% de óleo rico em AGs em geral [29]. No entanto, um perfil mais detalhado é descrito na Tabela 4 conforme relatos da literatura.

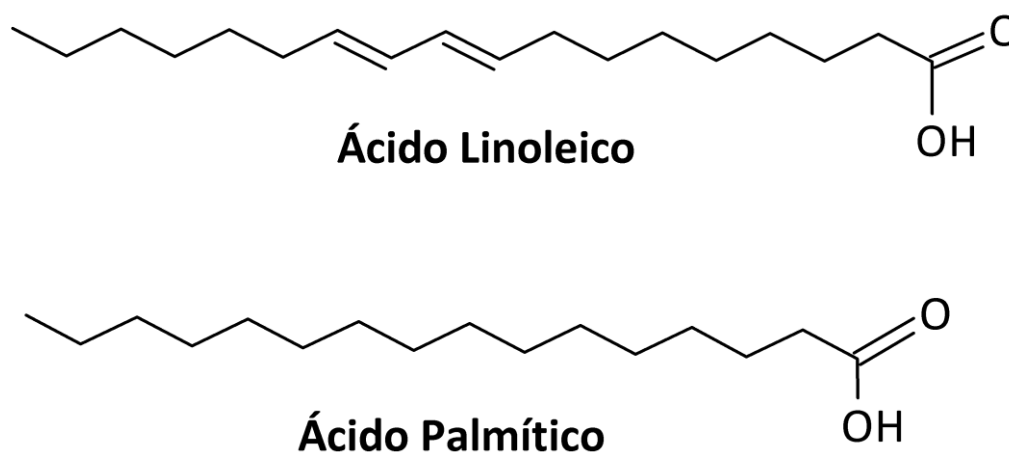
Tabela 4 – Perfil dos ácidos graxos majoritários encontrados no óleo de goiaba (*Psidium guajava* L)

Classe	Ácido graxo	Composição (%)	Ref.
AGS	Ácido Palmítico (C16:0)	8,00 – 14,81	[35–37]
	Ácido Esteárico (C18:0)	0,16 – 4,48	

AGMI	Ácido Berêmico (C22:0)	0,33 – 2,72
	Araquidônico (C20:0)	0,12 – 1,31
	Ácido Oleico (C18:1)	7,11 – 12,57
	Ácido Elaídico (C18:1)	3,56
	Ácido Nervônico (C24:1)	0,10
AGPI	Ácido Linoleico (C18:1)	75,25 – 77,35
	Cis-11,14Eicosadienóico (C21:2)	0,12 – 0,39

Conforme mostrado (Tabela 4), o ácido linoleico (AL; Figura 1) e o ácido palmítico (AL; Figura 1) são compostos predominantes em óleo de goiaba. Ambos apresentam as propriedades gerais atribuídas aos AGs. Entretanto, o AL tem atraído a atenção da comunidade científica devido aos seus efeitos fisiológicos altamente benéficos, incluindo ricas propriedades anticancerígenas, antiobesidade e antidiabéticas. Além disso, este composto possui atividade antioxidante e anti-inflamatória que o torna um suplemento alimentar promissor[38–40].

Figura 1 – Estrutura molecular do AL e AP.



Fonte: Próprio autor (2024)

O AP é um ácido graxo saturado de cadeia longa. Recentemente, tem sido objeto de investigação em relação à sua atividade antitumoral contra alguns tipos de câncer [41]. Estudos consolidados na literatura mostram que o AP possui uma ampla gama de atividades farmacológicas, incluindo propriedades antivirais, anti-inflamatórias e analgésicas, além de apresentar eficácia na regulação do metabolismo lipídico [34]. Além disso, o AP e seus derivados são considerados matérias-primas para a produção de biocombustíveis,

plastificantes, surfactantes e outros produtos químicos finos [42]. Esse composto também é amplamente utilizado na fabricação de sabonetes, cosméticos, lubrificantes e amaciantes [43].

A ampla aplicabilidade industrial dos AGs evidencia a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas eficientes para a quantificação desses compostos em óleo de semente de goiaba oriundo de resíduos agroindustriais visando a sua caracterização e oportunizando seu reaproveitamento em alternativas industriais mais rentáveis, sustentáveis e ambientalmente favoráveis.

1. 2. 1 Métodos analíticos de determinação de ácidos graxos em geral

Os principais métodos de determinação analítica de AGs em geral são majoritariamente baseados em técnicas cromatográficas [44,45], eletroforéticas [46] e espectroscópicas.

Inicialmente, as técnicas cromatográficas incluem: Cromatografia Líquida (LC) acoplada à espectrometria de massas (LC/MS) [47–51] e à espectrometria de massas em tandem com ionização por *eletrospray* (LC-ESI-MS/MS) [52]; Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) [53], acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS) [54] e outros detectores como detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) [55], detector de aerossol carregado por espectrometria de massa em armadilha de íons/tempo de voo (HPLC-CAD- MS-IT-TOF) [56], detector eletroquímico (HPLC-ED) [57–59], detector de Fluorescência [60–63] e detector ultravioleta (HPLC-UV) [64]; Cromatografia Gasosa (GC)[65–67] acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) [68,69]; Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance (UHPLC) [70] com espectrometria de massas em tandem (UHPLC-MS-MS) [71]. Métodos baseados em Eletroforese Capilar (CE)[72–74], com detecção fotométrica indireta [75] e no ultravioleta-visível (CE-UV) [76] também são reportados na literatura. Os métodos espectroscópicos também são empregados na determinação analítica de AGs, incluindo Ressonância Magnética Nuclear (^1NMR) [77–86], espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) [87–90] espectroscopia UV [91–93] e RAMAN [94–96].

Estes métodos de determinação apresentados são bem estabelecidos na literatura, entretanto, são observadas algumas características inconvenientes: em relação aos métodos cromatográficos e eletroforéticos apresenta elevado custo instrumental, procedimentos prolongados, pré-tratamento rigoroso da amostra a ser analisada, alta demanda por

reagentes/solventes orgânicos que possuem considerável toxicidade, além disso, tempo de análise relativamente longo [97–99]. No que se refere aos métodos espectroscópicos, conforme a complexidade da amostra há um comprometimento da seletividade e baixa sensibilidade [100]. Esses fatores evidenciam a necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas com maior simplicidade, sensibilidade, seletividade e baixo custo para a determinação de AGs em óleo de semente de goiaba oriundo de resíduos agroindustriais.

A literatura também descreve métodos eleanalíticos para a detecção de AL [101–103]. e AP [104–106] que apresentem características vantajosas ao ponto de vista analítico, tais como, baixo custo relativo de instrumentação, tempo de resposta rápido, rapidez de análise, elevada sensibilidade, possibilidade de miniaturização dos dispositivos o que possibilita a aplicação do método *in situ* e em tempo real [78].

1. 3 Sensores eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos são dispositivos aplicados na aquisição de informações qualitativas e quantitativas baseadas em propriedades elétricas das espécies intrínsecas na amostra de interesse. Seus principais componentes incluem um elemento de reconhecimento cujo papel é reconhecer o analito de interesse na amostra avaliada; um transdutor, que realiza a conversão do sinal oriundo da interação em sinal analítico mensurável. No caso de sensores eletroquímicos, o sinal monitorado pode ser a corrente, potencial ou condutividade [107].

Fundamentalmente, os sensores eletroquímicos podem ser: potenciométricos, em que ocorre o monitoramento do potencial elétrico em detrimento da atividade de uma espécie iônica; condutométricos, onde a condutividade elétrica de uma solução é medida; amperométricos, em que a variação de corrente é monitorada em potencial fixo; e voltamétricos, em que a variação de corrente é analisada em um intervalo de potencial. Neste caso, os sensores voltamétricos são amplamente empregados devido alta sensibilidade, intervalo de concentração amplo e também a possibilidade de realizar determinações simultâneas. Estes dispositivos podem ser constituídos por eletrodos de carbono, ouro, platina dentre outros, ou em Eletrodos Quimicamente Modificados (CME, do inglês: “*Chemically Modified Electrode*”).

Historicamente, o primeiro relato na literatura sobre a utilização de um CME ocorreu em 1973 no trabalho de Lane e Hubbard [108] em que olefinas funcionalizadas foram adsorvidas à superfície de um eletrodo de platina visando analisar o desempenho do ácido 3-

alil-salicílico em coordenar de forma seletiva íons de ferro em determinado potencial aplicado. No entanto, somente em 1975, Murray *et al.* [109] trouxeram pela primeira vez o conceito de CME em seu trabalho envolvendo a modificação de eletrodos de SnO₂ com grupamentos orgânicos. Assim, os CMEs foram designados como eletrodos cuja superfície possui algum tipo de espécie quimicamente ativa imobilizada estabelecendo maior controle da natureza físico-química na interface eletrodo/solução com o objetivo de alterar a reatividade e aprimorar a seletividade do eletrodo em relação à espécie analisada [110].

Os trabalhos mencionados foram grandes impulsionadores para o surgimento de outros materiais e técnicas empregadas para a modificação de superfícies eletródicas, promovendo o desenvolvimento de sensores eletroquímicos cada vez mais eficientes para a determinação de compostos de forma simples, seletivas, rápidas e com aplicações nas áreas industrial, ambiental e médica [110–116]. Neste contexto, nanomateriais condutores como grafeno e nanopartículas metálicas têm sido largamente explorados na literatura como alternativas eficientes para modificação de eletrodos, pois promovem o aprimoramento de características analíticas importantes como sensibilidade e seletividade do dispositivo em relação a espécie avaliada [78].

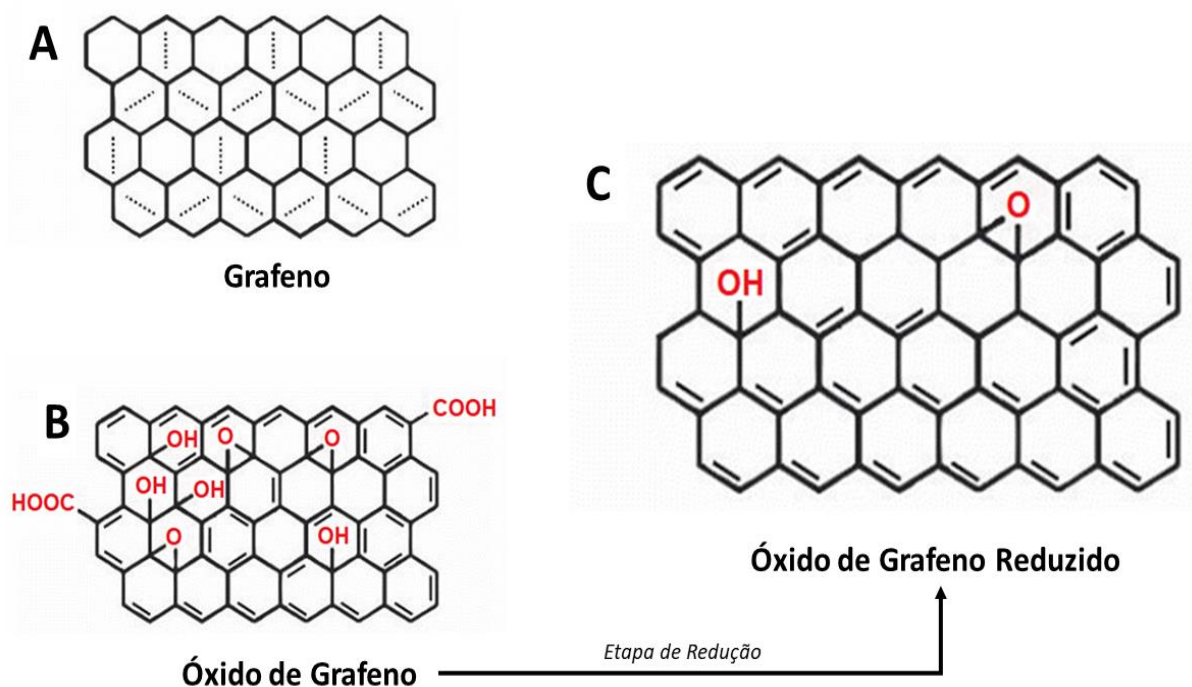
No que se refere ao desempenho de sensores eletroquímicos em amostra complexas como no caso dos resíduos agroindustriais de goiaba, um dos principais desafios está relacionado com a seletividade destes dispositivos, tendo em vista a presença de compostos com potencial interferência na matriz. Assim, para superar este desafio os Polímeros Molecularmente Impressos (MIP, do inglês: “*Molecularly Imprinted Polymer*”) tornaram-se uma alternativa adequada para o reconhecimento específico das espécies de interesse [98]. Desta maneira, uma abordagem de detecção baseada na combinação de óxido de grafeno reduzido, nanopartículas metálicas e MIPs se torna altamente promissora para a fabricação de sensores eletroquímicos com elevada performance analítica para a determinação e quantificação de AGs em óleo de semente de goiaba oriundo de resíduos agroindustriais.

1. 3. 1 Nanomateriais baseados em carbono

Por definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês: “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”), o grafeno trata-se de uma camada densamente compactada em uma rede hexagonal bidimensional (2D) de átomos de carbono com hibridização sp² que estabelecem ligações σ com outros três átomos de carbono (Figura

2A). Esta estrutura apresenta uma extensa nuvem eletrônica devido às ligações π conjugadas. Logo, esta característica agrega ao grafeno propriedades superiores em comparação às formas alotrópicas do carbono, incluindo: alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica e expressiva área superficial. Em contrapartida, além do elevado custo, o grafeno é insolúvel em meio aquoso o que desfavorece sua utilização para a modificação de eletrodos motivando a busca por outros derivados que superem essas desvantagens [117–121].

Figura 2 – Estruturas do grafeno (A) e seus derivados, óxido de grafeno (B) e óxido de grafeno reduzido (C)



Fonte: adaptado de Tadyszak *et al.* [122].

O óxido de grafeno (GO, do inglês: “*graphene oxide*”) (Figura 2B) é um dos derivados do grafeno obtidos a partir do processo oxidação do grafite, em que grupos oxigenados como epóxios, hidroxilas, carboxilas e carbonilas são inseridos nas folhas de grafeno alterando a hibridização dos átomos de carbono de sp^2 para sp^3 agregando maior solubilidade, e tornando-o mais favorável a funcionalização com outros materiais em comparação com o grafeno. Entretanto, uma diminuição na condutividade elétrica ocorre em consequência da quebra das ligações conjugadas ocasionadas pela presença de carbonos com hibridização sp^3 . Por esse motivo, a redução do GO para óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês: “*reduced graphene oxide*”) (Figura 2C) tem sido reportada como alternativa para contornar este

problema tendo em vista que este processo remove grande parte dos grupos oxigenados [117,123–125].

Os principais métodos de obtenção do rGO baseiam-se em tratamentos químicos, eletroquímicos, fotoquímicos ou térmicos. A abordagem eletroquímica é amplamente utilizada na construção de sensores eletroquímicos, visto que o processo de redução ocorre diretamente sobre a superfície do eletrodo e, proporciona maior controle sobre o grau de redução do material por meio dos métodos eletroquímicos empregados. Assim, o GO pode ser reduzido sob controle de uma faixa potencial com determinado número de ciclos voltamétricos através da voltametria cíclica (CV, do inglês: “*Cyclic voltammetry*”) ou o processo pode ser realizado por Cronoamperometria em que um potencial é fixado durante um determinado período de tempo [123,126].

O crescente uso do rGO é observado em eletroanálises, pois este material é facilmente funcionalizado com vários materiais dentre eles, nanopartículas metálicas e polímeros molecularmente impressos. Esta abordagem promove a elevação da sensibilidade e da seletividade à metodologia desenvolvida [127–130].

1. 3. 2 Nanopartículas metálicas

As Nanopartículas (NPs) são materiais com dimensões que variam entre 1 nm e 100 nm. Nos últimos anos, as NPs têm ganhado notoriedade em diversas áreas, incluindo eletroquímica, eletroanalítica e bioeletroquímica devido ao seu baixo custo e elevada atividade catalítica. Adicionalmente, as NPs promovem o aumento da área eletroativa e a sensibilidade do eletrodo. Deste modo, facilitam o transporte de massa e a transferência eletrônica na interface eletrodo/solução, contribuindo significativamente para o controle do microambiente local [131–134].

Comumente, as NPs mais estudadas para a preparação de sensores eletroquímicos são ouro, platina, paládio, rutênio, cobre e níquel [131]. Entretanto, outras alternativas como ferro (FeNPs) e manganês (MnNPs) têm sido reportadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Dessa maneira, FeNPs podem ser preparadas facilmente, além de apresentarem baixa toxicidade e alta biocompatibilidade [135]. Seus efeitos em sensores eletroquímicos estão relacionados à sua alta relação área/volume que contribuem para o aumento da taxa de transferência eletrônica na interface eletrodo-solução [136].

O manganês é um metal de abundância natural, caracterizado por sua dureza e ductilidade. Além disso, a utilização de MnNPs na fabricação de sensores e biossensores eletroquímicos tem sido reportada na literatura devido às suas propriedades, como custo acessível, não toxicidade e perfil ambientalmente favoráveis. Também apresenta atividade catalítica, rápido transporte de massa e uma grande área superficial [137].

As FeNPs e MnNPs podem ser obtidas por diferentes metodologias, tais como reações sólidas à temperatura ambiente, sonoquímica, adsorção física, sol-gel, decomposição térmica, coprecipitação, microemulsão e métodos de monodispersão. Essas técnicas oferecem uma variedade de abordagens para a síntese controlada e eficiente dessas NPs, permitindo a adaptação às necessidades específicas de cada aplicação [128,134,136–138]. No desenvolvimento deste trabalho, a síntese das NPs foi realizada via eletrodeposição direta na superfície do eletrodo de forma simples, rápida e fácil. Adicionalmente, o processo de eletrodeposição promove maior controle da cristalinidade, pureza e do tamanho por meio do conjunto de condições eletroquímicas adotadas [136].

Além das características supracitadas, as FeNPs e MnNPs também promovem a catálise de reações de oxidação de AGs [101,139–141]. Portanto, são consideradas promissoras candidatas para a fabricação de sensores eletroquímicos para a determinação de AGs devido ao aumento da sensibilidade que podem proporcionar às metodologias analíticas desenvolvidos.

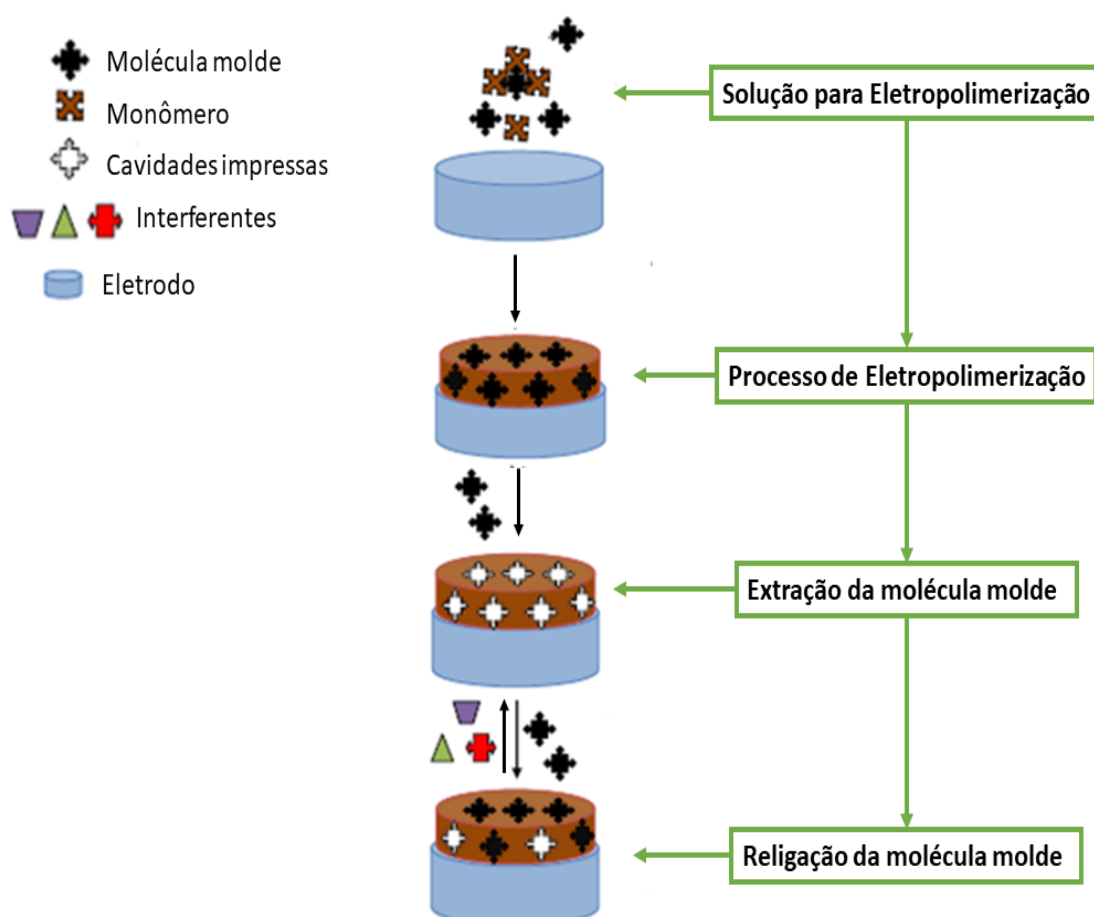
1. 3. 3 Polímeros molecularmente impressos

Os nanomateriais descritos anteriormente contribuem efetivamente com a obtenção de sensores eletroquímicos altamente sensíveis e com excelente desempenho analítico. Entretanto, a seletividade é um fator de extrema relevância, porque propicia análises com notável seletividade e com amplo intervalo linear de concentração. Em amostras complexas como os resíduos agro industriais de goiaba há uma série de compostos com estrutura similares. Dessa maneira, é possível contornar este problema a partir da funcionalização da superfície nanoestruturada do eletrodo com um polímero juntamente com a molécula molde utilizando a tecnologia de Impressão Molecular ou Polímero Molecularmente Impresso (MIP, do inglês: “*Molecularly Imprinted Polymer*”).

Conceitualmente, os MIPs são estruturas sintéticas com alta capacidade de reconhecimento de uma molécula molde através da mimetização das interações seletivas que

ocorrem em receptores biológicos, como antígeno/anticorpo e enzima/substrato [78,142,143]. A tecnologia de impressão molecular (Figura 3) consiste na polimerização de um ou mais monômeros funcionais na presença de uma determinada molécula molde [98,144–146]. Em seguida, a molécula molde é extraída da estrutura polimérica dando origem às cavidades tridimensionais que são complementares em tamanho, forma e orientação espacial à molécula molde garantindo ao MIP extraordinária capacidade de reconhecimento seletivo e até mesmo enantiosseletiva [147–149]. MIPs possuem propriedades notáveis como estabilidade química e mecânica, baixo custo relativo de produção e fácil preparação, assim, são altamente recomendados como unidade de reconhecimento em diversos sensores eletroquímicos [142,150].

Figura 3 – Esquema geral da formação de um MIP na superfície do eletrodo



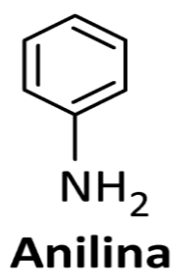
Fonte: Adaptado de Sharma *et al.* [151]

A preparação dos MIPs envolve uma diversidade de métodos como: geração de radical livre, processo sol-gel, fotopolimerização, polimerização em massa, polimerização por

precipitação, polimerização por suspensão, polimerização por emulsão e eletropolimerização [146,152,153]. A eletropolimerização é amplamente utilizada devido ao seu método de baixo custo, simples e rápido, que pode controlar a porosidade, a densidade e a espessura na formação da plataforma de detecção. Além disso, cria uma camada rígida, uniforme e compacta com impressão molecular que adere bem à superfície do transdutor de qualquer formato e tamanho [154].

A variedade de monômeros funcionais disponíveis para o processo de eletropolimerização faz com que essa técnica seja largamente aplicada no desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em MIP [151]. Pirrol, Fenol e anilina (ANI; Figura 4) são os principais monômeros utilizados para a preparação de sensores eletroquímicos molecularmente impressos [98,128,161,162,129,148,155–160].

Figura 4 – Estrutura molecular da Anilina.



Fonte: Próprio autor (2024).

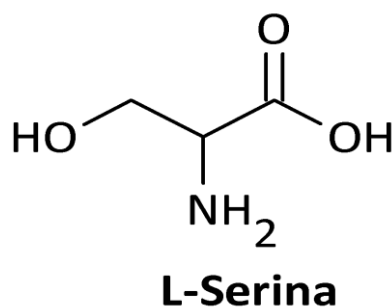
No desenvolvimento deste trabalho a anilina foi utilizada como monômero levando em consideração suas vantagens essenciais em termos de reconhecimento molecular, como excelente condutividade elétrica, facilidade de controle de condutividade, alta estabilidade mecânica e térmica e fácil polimerização. Nesse contexto, há relatos na literatura envolvendo a construção de sensores eletroquímicos baseados na eletropolimerização de polianilina (PANI) [163,164,173,174,165–172].

Adicionalmente, a utilização de monômeros naturais como aminoácidos para a fabricação de sensores eletroquímicos baseados em MIPs têm ganhado espaço na literatura. Este fato está correlacionado com às suas propriedades notáveis como a biocompatibilidade promovida pelos grupos funcionais em sua estrutura e sua contribuição substancial para ganho de corrente em eletroanálises considerável atividade eletrocatalítica e alta estabilidade. Portanto, a incorporação desses monômeros em plataformas eletroquímicas

com impressão molecular melhora o desempenho analítico, produzindo dispositivos mais sensíveis e seletivos.

Os principais trabalhos envolvendo a obtenção de sensores eletroquímicos baseados em MIPs de poliaminoácidos eletrossintetizados empregaram como monômero funcional poli(L-ácido glutâmico) [175], poli(L-arginina) [176–179], poli (DL-fenilalanina) [180], poli(L-cisteína) [181], poli(L-metionina) [182,183]. Adicionalmente, a L-Serina (Figura 5), além das propriedades gerais do poliaminoácidos também apresenta alta capacidade de interação com os analitos , assim, sendo empregada para a obtenção de um sensor MIP sendo eletropolimerizada na superfície de um eletrodo de pasta de carbono [184].

Figura 5 – Estrutura molecular L-Serina.



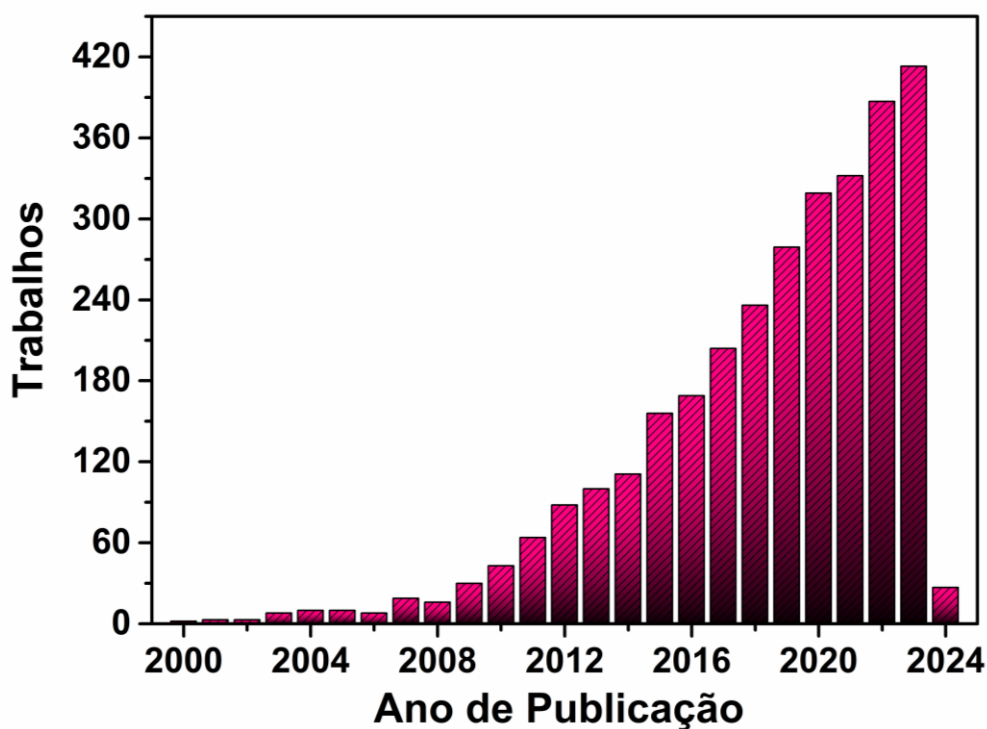
Fonte: Próprio autor (2024).

O sensor eletroquímico apresentou uma faixa linear de concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com Limite de Detecção (LOD, do inglês: “*limit of detection*”) de $5,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. Como prova de conceito, o dispositivo foi empregado na determinação simultânea de ácido ascórbico e dopamina em preparações farmacêuticas e clínicas e as taxas de recuperação obtidas variaram entre 99,5% a 101%. Este dispositivo apresentou notável sensibilidade e seletividade, alta reprodutibilidade aliada à facilidade de preparo e regeneração da superfície do eletrodo, tornando o eletrodo adequado para a determinação de dopamina na presença de ácido ascórbico.

Neste sentido, ambos os monômeros, anilina e L-Serina, apresentaram propriedades intrínsecas consideráveis já relatadas e foram consideradas como exímias candidatas para a construção de sensores eletroquímicos baseados em MIPs eletrossintetizados em superfície nanoestruturadas para a determinação analítica de ácidos graxos oriundos de resíduos agroindustriais de goiaba.

Apesar das vantagens expressivas atribuídas aos MIPs na obtenção de sensores eletroquímicos sensíveis e seletivos, a literatura atual destaca uma escassez de trabalhos voltados para sensores eletroquímicos revestidos com essas estruturas poliméricas, especialmente na determinação de ácidos graxos [185]. Contudo, é notável uma tendência crescente na adoção dessa abordagem analítica ao longo dos anos. Em 2023, foi registrado um avanço proeminente totalizando 413 trabalhos publicados descrevendo a preparação de sensores eletroquímicos utilizando MIPs (Figura 6).

Figura 6 – Panorama de publicações envolvendo sensores eletroquímicos modificados com filmes molecularmente impressos.



Fonte: Web of Science; palavras-chave: “electrochemical sensor” e “molecularly imprinted polymer”. Pesquisa realizada em fevereiro de 2024.

Um aspecto importante que está inerente a sensibilidade dos sensores eletroquímicos baseados em MIPs é a sensibilidade que possui relação direta com a quantidade de cavidades de reconhecimento formadas ao longo da estrutura polimérica. Dessa maneira, a eletrossíntese de MIPs em superfícies nanoestruturadas contendo rGO e NPs se tornaram uma alternativa para aprimorar a sensibilidade desses dispositivos. Conforme as considerações realizadas nas sessões 1.5.1 e 1.5.2, a utilização de nanomateriais eleva a rugosidade dos eletrodos e também sua área eletroativa. Estes fatores contribuem para a melhor adesão do

filme polimérico sobre a superfície e a formação de maior número de cavidades impressas de reconhecimento[129,130,145,186].

Em comparação com superfícies planares, os filmes MIP obtidos em superfícies nanoestruturadas apresentam até 15 vezes mais cavidades [187,188]. Portanto, sensores eletroquímicos baseados em plataformas modificadas com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas metálicas recobertas por MIPs são considerados dispositivos altamente recomendados para a detecção e quantificação de ácidos graxos em resíduos agroindustriais de goiaba.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver sensores eletroquímicos GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/MIP para determinação dos ácidos graxos em óleo de goiaba oriundo de resíduos agroindustriais de goiaba.

2.2 Objetivos específicos

- Fabricar os sensores eletroquímicos GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/MIP a partir da eletropolimerização dos monômeros: anilina e L-Serina, respectivamente;
- Otimizar os parâmetros experimentais envolvidos no processo de fabricação dos sensores GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/MIP;
- Caracterizar os sensores eletroquímicos GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/MIP através de técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e microscópicas;
- Desenvolver as metodologias analíticas determinação dos ácidos graxos;
- Avaliar os possíveis interferentes, bem como verificar a estabilidade, reprodutibilidade e repetibilidade das medidas;
- Aplicar os métodos desenvolvidos na determinação de ácidos linoleico e palmítico em amostras de resíduos agroindustriais de goiaba.
- Validar as metodologias analíticas desenvolvidas utilizando ensaio de recuperação.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção serão detalhados os reagentes e equipamentos que foram utilizados para o desenvolvimento do trabalho, bem como os procedimentos realizados na preparação dos eletrodos modificados, na realização das medidas eletroquímicas, na caracterização e no desenvolvimento do método analítico.

3.1 Materiais e Reagentes

(±)-Ácido 3-hidroxidecanóico (3-HDA – pureza > 98%), Ácido acético glacial (pureza ≥ 99,8%), Ácido araquídico (AA – pureza ≥ 99%), Ácido esteárico (AE – pureza > 95%), Ácido lignocérico (ALI – pureza ≥ 99%), Ácido linoleico (AL – pureza ≥ 99%), Ácido oleico (AO – pureza ≥ 99%), Ácido palmítico (AP – pureza ≥ 99%), Ácido sulfúrico (pureza = 98%), Anilina (pureza ≥ 99,5%), Cloreto de ferro (III) hexahidratado (pureza = 97%), Cloreto de potássio (pureza = 99%), Etanol (pureza = 99%), Ferricianeto de potássio (pureza = 99,5%), Fosfato de sódio dibásico (pureza = 99%), Fosfato de sódio monobásico (pureza = 98%), Hidróxido de sódio (pureza = 99%), L-Serina (L-Ser, pureza ≥ 99,0%), Metanol (pureza = 99%), Óxido de grafeno (GO, 4 mg mL⁻¹, pureza > 95,0%), Sulfato de manganês (II) monohidratado (pureza ≥ 99,0) e Sulfato de sódio (pureza ≥ 99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Para a preparação de todas as soluções foi utilizada água deionizada (MILLI-Q), com resistividade de 18,2 MΩ cm.

3.2 Equipamentos

Um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 controlado pelo software NOVA 2.11 (Metrohm, Suíça) foi utilizado para a realização de todas as medidas eletroquímicas.

As caracterizações morfológicas dos eletrodos desenvolvidos foram realizadas através da microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM, do inglês: “*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*”) empregando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-7500F) acoplado a um módulo de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, do inglês: “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*”) da Thermo Scientific, modelo UltraDry.

Os espectros RAMAN das superfícies dos eletrodos foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman (Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR) equipado com laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm).

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro UNI-SPECS UHV System com pressão menor que 5×10^{-7} Pa. A linha Mg K α foi utilizada ($h\nu = 1254.6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução C 1s, O 1s, N 1s, S 2p e Fe 2p $_{3/2}$ foi subtraído utilizando o método de Shirley [189]. Os espectros obtidos foram deconvoluidos utilizando uma função do tipo pseudo-Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,3 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

3.3 Limpeza da superfície do GCE

O GCE (GCE, do inglês: “Glassy Carbon Electrode”) foi polido mecanicamente com pó de alumina com diâmetro de 0,30 μm em tecido de feltro e eletroquimicamente a partir da aplicação de ciclos voltamétricos sucessivos na faixa de potencial de - 0,50 a + 1,5 V vs. Ag/AgCl (3,0 mol L $^{-1}$ KCl) (50 mV s $^{-1}$) em solução 0,50 mol L $^{-1}$ de H $_2$ SO $_4$, até a obtenção de um voltamograma reprodutível, confirmando que sua superfície estava livre de qualquer substância adsorvida.

3.4 Modificação com óxido de grafeno reduzido

Primeiramente, uma suspensão aquosa de óxido de grafeno (GO) a uma concentração de 1,0 mg mL $^{-1}$ foi submetida a um banho ultrassônico por 4 horas para promover a esfoliação das folhas de GO. Em seguida, preparou-se uma suspensão de GO a uma concentração de 0,50 mg mL $^{-1}$ em solução Na $_2$ SO $_4$ a 0,10 mol L $^{-1}$. Posteriormente, realizou-se a redução do GO na superfície do GCE, aplicando um potencial fixo de -1,4 V (vs. Ag/AgCl) por 500 s. Após esse processo, o eletrodo foi designado GCE/rGO.

3.5 Preparação do eletrodo GCE/rGO/FeNPs

O eletrodo GCE/rGO foi seco à temperatura ambiente, em seguida, foi imerso em 5×10^{-3} mol L $^{-1}$ de uma solução de cloreto de ferro (III) em KCl 0,1 mol L $^{-1}$, onde foi aplicado um potencial fixo de -1,4 V até atingir uma carga de 30 mC para a formação de FeNPs. Em seguida, o eletrodo GCE/rGO/FeNPs foi retirado da solução e lavado com água deionizada.

3.6 Formação de filme molecularmente impresso de PANI para detecção de ácido linoleico

A síntese do filme molecularmente impresso sobre a superfície do eletrodo GCE/rGO/FeNPs foi realizada por meio da eletropolimerização de anilina (monômero funcional) na presença de ácido linoleico (AL), utilizado como molécula molde. A solução empregada nesse processo foi composta por $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina e $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido linoleico em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . O processo de eletrossíntese foi conduzido via voltametria cíclica (CV), em que 15 ciclos voltamétricos sequenciais foram aplicados em um intervalo de potencial de $0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl) a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Em seguida, o eletrodo foi submetido à remoção da molécula molde (AL) para a formação das cavidades impressas de reconhecimento. Esse procedimento envolveu a imersão do eletrodo em uma mistura de ácido acético e metanol na proporção de 8:2 (v/v) por 120 minutos, concluindo assim a fabricação do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP. Paralelamente, um sensor não impresso foi preparado nas mesmas condições, porém, na ausência da molécula de AL, sendo designado como GCE/rGO/FeNPs/NIP. Esse dispositivo foi utilizado como de controle durante os experimentos de reconhecimento molecular.

3.7 Preparação do eletrodo GCE/rGO/MnNPs

Nesta etapa, foi utilizada uma solução contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn SO_4 em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, as MnNPs foram eletrodepositadas na superfície do GCE/rGO através da aplicação de um potencial fixo em $+0,7 \text{ V}$ atingir uma carga de $0,9 \text{ mC}$, resultando na formação de o eletrodo GCE/rGO/MnNPs.

3.8 Formação de filme molecularmente impresso de poli(L-Serina) para detecção de ácido palmítico

A eletrossíntese do filme molecularmente impresso de poli(L-Ser) foi realizada em uma faixa de potencial de $-0,3 \text{ V}$ a $1,3 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl) utilizando CV. Esse procedimento consistiu na aplicação de 10 ciclos consecutivos a uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} empregando uma solução tampão PB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) contendo $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de AP e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-Serina (monômero funcional). Após o processo de eletropolimerização, o filme polimérico foi superoxidado em meio fortemente alcalino, visando a formação de cavidades seletivas para reconhecimento do AP. Nesta etapa de construção, foram aplicados 6 ciclos voltamétricos na faixa de potencial de 0 V a $1,5 \text{ V}$ vs.

Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl; 50 mV s^{-1}) em solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O sensor GCE/rGO/MnNPs/ MIP foi obtido nesta etapa de construção. Foi obtido um polímero não impresso GCE/rGO/MnNPs/NIP sob as mesmas condições experimentais sem a presença da molécula molde, utilizadas com o objetivo de comparação e controle, visando a confiabilidade das medições.

3.9 Medidas experimentais

A partir da fabricação dos sensores eletroquímicos, foi realizada a detecção dos ácidos graxos a partir do processo de reconhecimento situado na etapa de religação da molécula molde às cavidades impressas na estrutura polimérica. Assim, os sensores foram imersos em uma solução contendo solução padrão dos ácidos graxos. Então, após o processo de religação, a solução padrão da molécula molde foi substituída por uma solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ que atua como sonda eletroquímica na realização das medidas eletroquímicas e detecção dos compostos de interesse.

Nesta fase de religação, as moléculas dos ácidos graxos ocupam cavidades de reconhecimento e, conseqüentemente, causam a diminuição dos sítios disponíveis para que a sonda eletroquímica acesse a superfície eletródica. Dessa forma, a resposta voltamétrica obtida para este processo é inversamente proporcional a concentração de ácidos graxos analisados. Esta abordagem indireta de detecção foi utilizada porque os ácidos graxos não possuem eletroatividade nas superfícies dos eletrodos propostos inviabilizando a detecção destes analitos e o desempenho analítico dos sensores eletroquímicos desenvolvidos neste trabalho.

As medidas eletroquímicas foram executadas via voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês: “*Differential Pulse Voltammetry*”) em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , uma altura de pulso de 50 mV , uma largura de pulso de 50 ms e um tempo de pulso de $0,50 \text{ s}$. A equação $\Delta i = i_0 - i_x$, foi usada para a obtenção das correntes dos sensores eletroquímicos, nela os termos i_0 e i_x correspondem as correntes antes e após o processo de religação, respectivamente. Logo, as curvas analíticas foram construídas a partir do gráfico corrente (Δi) de cada sensor em função das concentrações de cada ácido graxo.

As figuras de mérito como sensibilidade amperométrica (m), limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) de cada sensor foram estimados a partir das curvas analíticas sendo calculadas usando as seguintes equações $\text{LOD} = 3\text{SD}/m$ e $\text{LOQ} = 10\text{SD}/m$, em que “SD” e “ m ”

correspondem ao desvio padrão e à inclinação da curva analítica, respectivamente ($n = 3$)[190].

3.10 Determinação dos ácidos graxos em resíduos agroindustriais de goiaba

As amostras de óleo extraído de sementes de resíduos agrícolas de *Psidium guajava* L. foram obtidas através do processo de maceração/percolação da matéria-prima. A extração do óleo foi realizada no Laboratório de Processamento e Manutenção de Equipamentos de Café AGTTEC LTDA, utilizando uma prensa multiproduto de extração a frio (Agitec, modelo PF-AG2), com capacidade de 20 kg/hora, acionada por motor de 2CV. Inicialmente, as amostras foram dissolvidas em etanol. Em seguida, a solução resultante foi adequadamente diluída em solução de religação da molécula molde e levada para a realização das medidas eletroquímicas. A determinação dos ácidos graxos foi realizada pelo método de adição padrão. Os resultados obtidos foram validados por ensaios de recuperação, em que concentrações conhecidas dos analitos foram adicionadas às amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção está estruturada em três subseções distintas, cada uma abordando um tipo específico de eletrodo modificado. Primeiramente, será discutido o eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido (rGO). Em seguida, será explorado eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido contendo nanopartículas de ferro para eletropolimerização de anilina com ácido linoleico (GCE/rGO/FeNPs/MIP), seguido pelo eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido contendo nanopartículas de manganês para eletropolimerização de L-Serina com ácido palmítico (GCE/rGO/MnNPs/MIP). Em cada subseção serão discutidas as avaliações eletroquímicas, as caracterizações, processos de otimização das condições experimentais, performance analítica e aplicação na amostra de cada sensor desenvolvido.

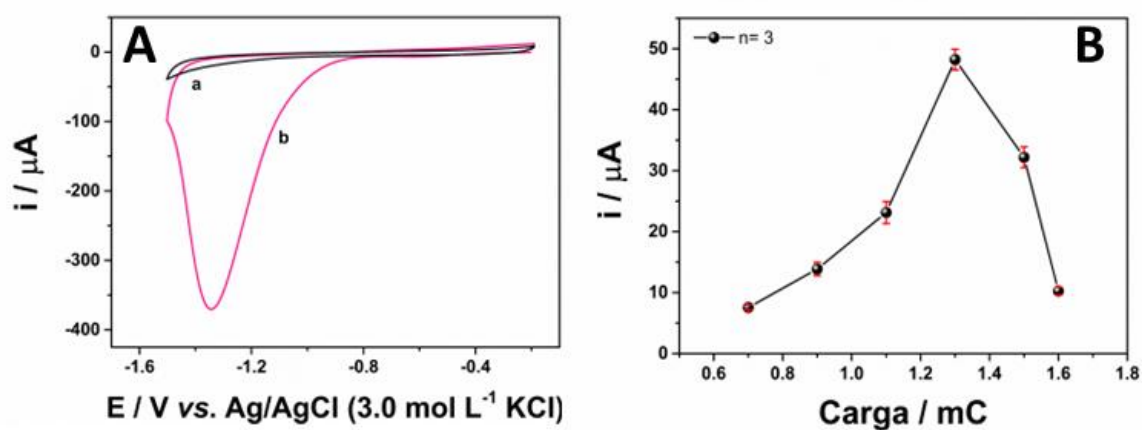
4.1 Modificação da superfície do GCE com óxido de grafeno reduzido

Um estudo exploratório foi realizado por voltametria cíclica visando a identificação do potencial de redução do GO. Conforme apresenta a Figura 7A, a redução eletroquímica do GO na superfície de um GCE acontece em potencial aproximadamente -1,4 V. Neste processo, os grupamentos oxigenados existentes nas camadas de GO reduzidos resultando na restauração da hibridização sp^2 dos átomos de carbono agregando ao rGO características como elevada condutividade elétrica e notável resistência mecânica e térmica [78,144].

Após determinação do potencial de redução do GO, foi realizada a otimização da carga de eletrodeposição do rGO. Para isso, o potencial de -1,4 V foi aplicado visando a obtenção do rGO a partir do GO. Neste estudo, a influência da carga de eletrodeposição foi avaliada usando uma sonda eletroquímica formada de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ em KCl 0,10 mol L^{-1} . A Figura 7B mostra um aumento da resposta de corrente do pico anódico da sonda eletroquímica em função da carga de rGO atingindo o valor máximo em 1,3 mC. Observa-se que valores de cargas maiores que 1,3 mC resultam em um decaimento expressivo da corrente da sonda eletroquímica que está relacionado à formação de uma camada espessa de rGO na superfície do GCE tornando o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução dificultoso. Assim, na etapa de modificação do GCE com rGO foi empregada uma dispersão de 0,50 mg mL^{-1} . O potencial para eletrodeposição do rGO na superfície do GCE foi fixado em -1,4 V até que a carga de 1,3 mC fosse atingida. Após esta fase, o eletrodo

GCE/rGO foi seco a temperatura ambiente e utilizado nas próximas etapas de desenvolvimento deste trabalho.

Figura 7 – (A) Estudo de otimização para eletrodeposição de rGO sobre o eletrodo GCE: (A) Voltamogramas cíclicos em (a) solução de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) solução de Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo GO $0,50 \text{ mg mL}^{-1}$; velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . (B) Efeito da carga do eletrodepósito de rGO sobre a corrente de pico anódica da sonda eletroquímica constituída de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ preparada em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor (2024).

4. 2 Sensor eletroquímico para a determinação de ácido linoleico

Conforme pode ser observado na seção 1.2.1, a literatura descreve métodos de determinação de ácidos graxos, que abrangem técnicas cromatográficas, eletroforéticas e espectrométricas. Adicionalmente, são mencionados métodos eletroanalíticos específicos para a determinação do ácido linoleico em várias amostras.

Inicialmente, um sensor eletroquímico foi desenvolvido para a determinação de AL em óleo comercial de cártamo. Este dispositivo consiste em um eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT) contendo um mediador de ftalocianina de cobalto (II) (Co (II)Pc) [101]. O sensor Co (II)Pc/MWCNT/CPE otimizado foi aplicado em um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA). A faixa linear de concentração obtida variou de $2,5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ a $6,7 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ apresentando LOD de $8,3 \times 10^{-12}$. A partir da aplicação do sensor em amostra real, foi determinado um teor de hidroperóxido de ácido linoleico de $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($n = 3$; DPR = 1,4%). O sensor apresentou boa repetibilidade e estabilidade ($n = 3$; 15%).

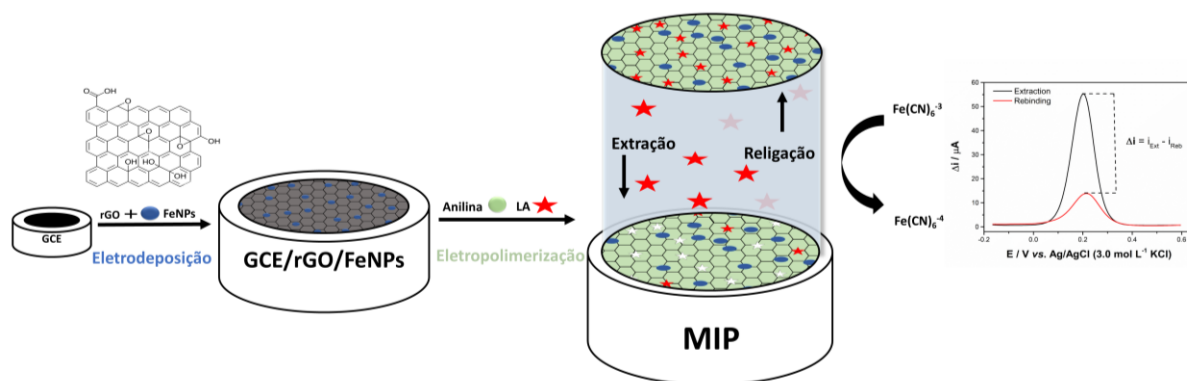
Um sensor eletroquímico baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com azul da Prússia foi desenvolvido para a determinação de AL [102]. Um LOD de $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ foi obtido para LAH. As análises realizadas apresentaram repetibilidade intra-dia de 2,7% ($n = 9$). O método proposto foi aplicado em amostras de óleo comestível e apresentou tempo rápido de resposta ($\sim 20 \text{ s}$), simplicidade, e baixo custo de análise e alta capacidade de amostragem podendo analisar mais de 120 amostras/h.

Uma estrutura de monocamada de L-cisteína formada na superfície de um eletrodo de ouro foi desenvolvida para análise de AL [103]. As condições ideais para a determinação do AL por DPV. Assim, foi obtido um LOD de $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. O dispositivo foi aplicado para a quantificação de AL em azeite apresentando acurácia de 5,3% ($n=10$). Informações sobre a seletividade, repetibilidade e reprodutibilidade não foram relatadas.

Embora os sensores eletroquímicos preconizados na literatura sejam abordagens eficientes para a determinação de AL, esta seção descreverá a fabricação do primeiro sensor eletroquímico baseado em uma superfície nanoestruturada contendo MIPs para a determinação de AL. Portanto, nas subseções a seguir serão discutidos os resultados referentes a modificação do GCE/rGO com FeNPs, bem como a eletropolimerização de PANI juntamente com as moléculas de ácido linoleico para formação do GCE/rGO/FeNPs/MIP. Também será

abordada a sua caracterização eletroquímica, química e morfológica assim como o desenvolvimento do método analítico e sua aplicação na determinação de ácido linoleico em resíduos agroindustriais de goiaba (Figura 8).

Figura 8 – Esquema ilustrativo das etapas de preparação do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP.



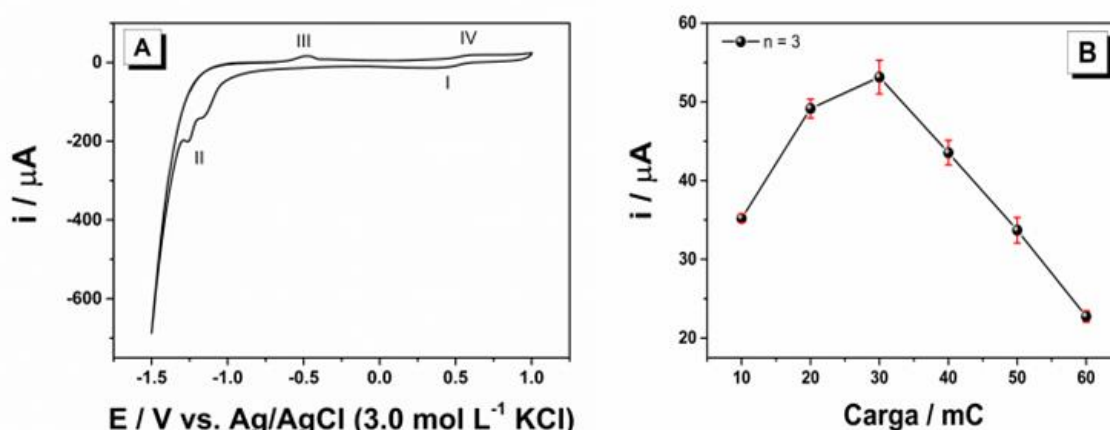
Fonte: Próprio autor (2024).

4.2.1 Modificação do GCE/rGO com nanopartícula de ferro

Inicialmente, a CV foi empregada para a realização da avaliação eletroquímica exploratória visando a determinação dos potenciais de oxirredução das espécies de ferro na superfície do eletrodo GCE/rGO. Assim, conforme mostra os voltamogramas (Figura 9A) obtidos em solução $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ é possível observar a presença de dois picos na varredura anódica (picos I e II) e outros dois picos na varredura catódica (picos III e IV). Dessa maneira, os picos I ($0,46 \text{ V}$) e II ($-1,30 \text{ V}$) estão relacionados com a redução de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq.})}$ para $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq.})}$ e Fe^{2+} para $\text{Fe}^0_{(\text{s})}$, respectivamente. Adicionalmente, os picos III ($-0,45 \text{ V}$) e IV ($0,56 \text{ V}$) estão atribuídos ao processo de oxidação $\text{Fe}^0_{(\text{s})}$ para $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq.})}$ e $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq.})}$ para $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq.})}$, respectivamente estando em conformidade com a literatura [135]. Então, o processo de eletrodeposição das FeNPs na superfície do GCE/rGO foi controlado a partir da carga do eletrodepósito formado na superfície do eletrodo.

Posteriormente, o processo de otimização da carga de eletrodepósito da FeNPs foi realizado empregando uma sonda eletroquímica $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Dessa forma, um potencial fixado em $-1,3 \text{ V}$ foi aplicado para a eletrodeposição das FeNPs até que a carga desejada fosse atingida. Na Figura 9B é possível perceber um considerável aumento na corrente de pico anódica da sonda eletroquímica $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em função da carga da FeNPs atingindo o valor máximo em 30 mC .

Figura 9 – (A) Estudo de otimização para eletrodeposição de FeNPs sobre o eletrodo GCE/rGO. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para (a) solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (B) Efeito da carga do eletrodepósito de FeNPs sobre a corrente de pico anódica da sonda eletroquímica constituída de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



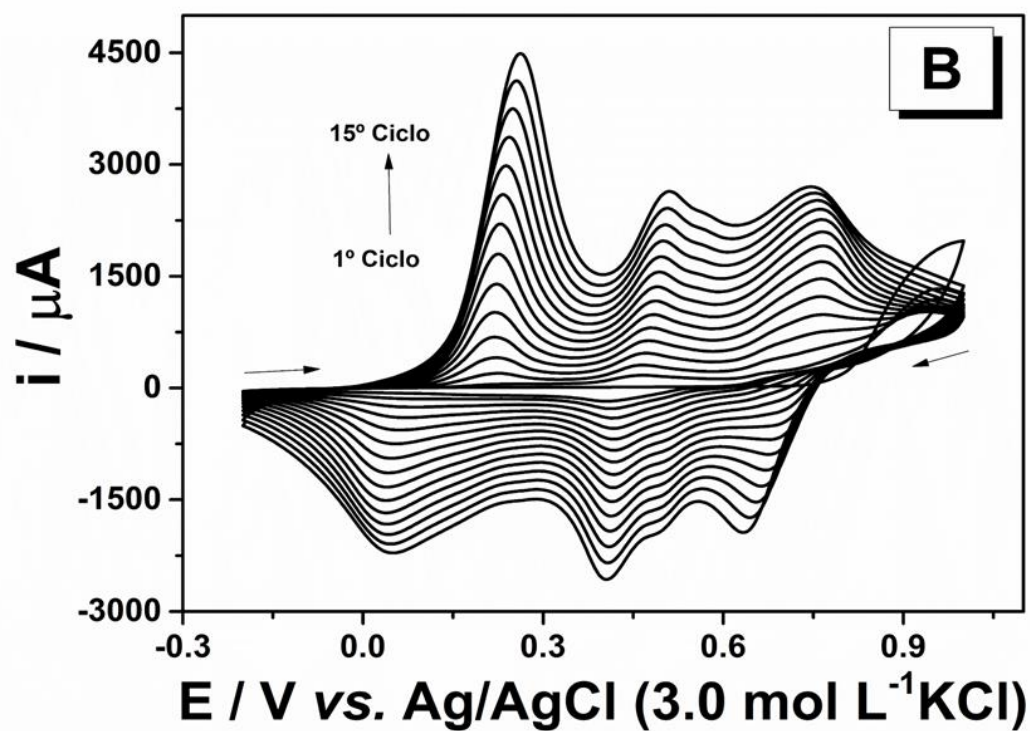
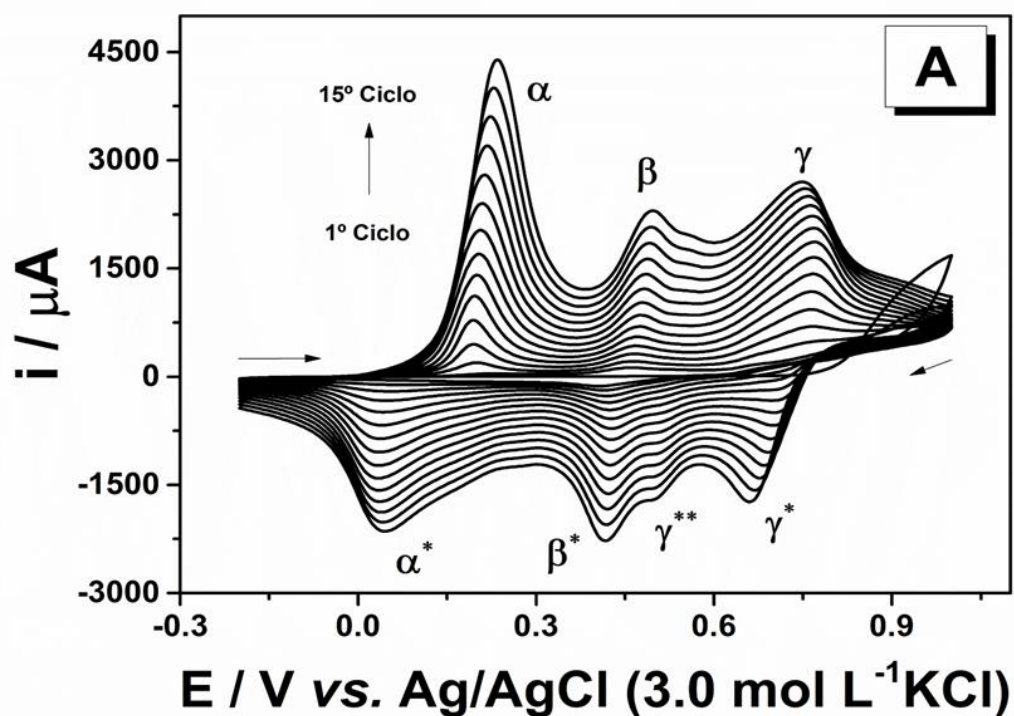
Fonte: Próprio autor (2024).

Por outro lado, em valores de carga superiores 30 mC, um decréscimo na corrente da sonda eletroquímica é observado. Este fato está relacionado à uma possível aglomeração das nanopartículas e a formação de um filme metálico na superfície eletródica resultando na diminuição de sua área eletroativa quando comparado a eletrodos modificados com nanopartículas metálicas[132,191]. Portanto, a carga de eletrodeposição das FeNPs escolhida para modificar o eletrodo GCE/rGO foi de 30 mC.

4.2.2 Eletrossíntese do filme molecularmente impresso de PANI sobre o eletrodo GCE/rGO/FeNPs para detecção do ácido linoleico

As modificações realizadas na superfície do GCE usando nanomateriais promovem um aumento da sua rugosidade conforme discutido na seção 1.5. Isto resulta no favorecimento da adesão do filme polimérico obtido na superfície modificada com os nanomateriais e contribui para o aumento da quantidade de cavidades impressas formadas para o reconhecimento da molécula AL. Assim, após a fabricação do GCE/rGO/FeNPs, o mesmo foi empregado como substrato para a eletropolimerização de PANI via CV na faixa potencial -0,2 a 1,0 V vs. Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ com aplicação de 15 ciclos voltamétricos usando solução de 0,1 mol L⁻¹ de ANI preparada em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ contendo AL 3,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹. As Figuras 10A e 10B apresentam os voltamogramas obtidos durante o processo de eletrossíntese dos filmes MIP e NIP sobre a superfície do eletrodo GCE/rGO/FeNPs, respectivamente.

Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos durante a eletropolimerização de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PANI na (A) presença e (B) ausência de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de AL (H_2SO_4 , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: Próprio autor (2024)

Os voltamogramas obtidos mostram a presença de picos anódicos mais pronunciados em $E(\alpha) = 0,23 \text{ V}$, $E(\beta) = 0,49 \text{ V}$, $E(\gamma) = 0,75 \text{ V}$, e picos catódicos: $E(\alpha^*) = 0,02 \text{ V}$, $E(\beta^*) = 0,46 \text{ V}$, $E(\gamma^*) = 0,66 \text{ V}$, $E(\gamma^{**}) = 0,49 \text{ V}$. Inicialmente, o pico α é associado a formação de dímeros cátions radicais oriundos da oxidação do dímero p-aminodifenilamina e também é atribuído ao processo de oxidação da leucoesmeraldina (uma forma totalmente reduzida de PANI) para esmeraldina (uma forma parcialmente reduzida de PANI)[192–194]. Em seguida, o pico anódico β está relacionado à formação dos produtos de degradação intermediários como p-benzoquinona) e posteriormente à sua oxidação. O pico catódico β^* está relacionado à redução dos produtos de degradação intermediários, p-benzoquinona para hidroquinona[192,195–197]. O pico catódico α^* está relacionado à redução da esmeraldina para leucoesmeraldina. A oxidação da esmeraldina para pernigranilina que se trata de uma forma totalmente oxidada de PANI é atribuída ao pico anódico γ . Ademais, o pico catódico γ é composto por dois picos, γ^* e γ^{**} , ambos atribuídos à redução de pernigranilina para esmeraldina[192,195–197].

A Figura 10B mostra os voltamogramas obtidos na ausência da molécula de AL durante a preparação do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/NIP. Nesta figura, observa-se que esses voltamogramas não apresentaram diferenças significativas em comparação com aqueles obtidos na presença da molécula de AL (Figura 10A). Este resultado mostra que a estrutura de AL não interfere na formação das cadeias poliméricas de PANI.

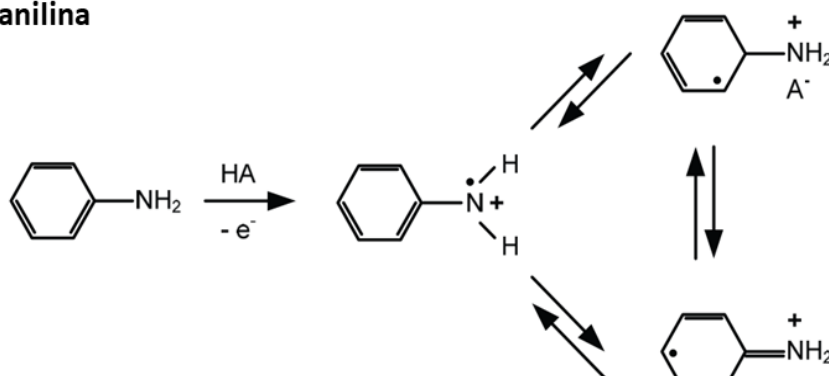
A Figura 11 mostra o mecanismo de eletropolimerização da PANI. Nesta figura é possível observar que este processo acontece em quatro etapas distintas. Primeiramente, ocorre a formação de um cátion-radical desencadeando a formação dos dímeros através da desprotonação e rearomatização. Em seguida, ocorre o crescimento adicional e formação da cadeia polimérica a partir da oxidação dos dímeros um cátion-radical e sua reação adicional com monômeros cátion-radical.

A última etapa é uma dopagem espontânea da cadeia polimérica resultante para obter o polímero em uma forma dopada. Por último, há a dopagem espontânea da cadeia polimérica resultante para obter o polímero em uma forma dopada, um processo exclusivo do método eletroquímico[192,194,198]. Em seguida, as etapas de oxidação, acoplamento e rearomatização são repetidas sucessivamente para formar da cadeia polimérica de PANI sobre a superfície do eletrodo GCE/rGO/FeNPs.

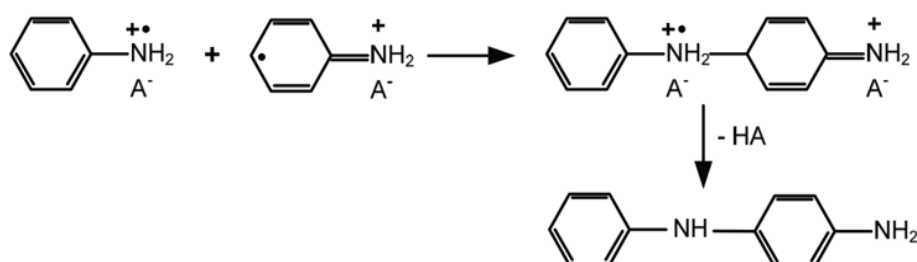
Além disso, as moléculas de AL permanecem presas na matriz polimérica, revelando uma capacidade de interagir com unidades PANI. Assim, a interação entre os grupos hidroxila da estrutura LA e os átomos de N presentes no PANI é estabelecida via ligações de hidrogênio, promovendo a formação de cavidades com formato e posição dos grupos funcionais que suportam o reconhecimento seletivo da molécula molde.

Figura 11 – Mecanismo de eletropolimerização da PANI.

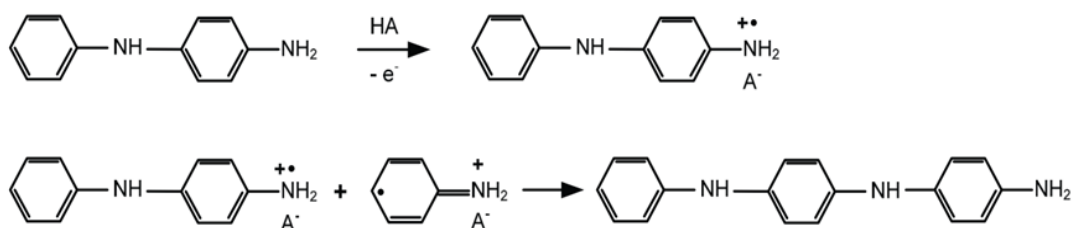
▪ **Oxidação da anilina**



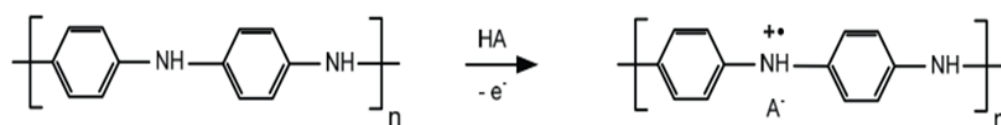
▪ **Formação de dímeros**



▪ **Propagação da PANI**



▪ **Oxidação e dopagem da PANI**

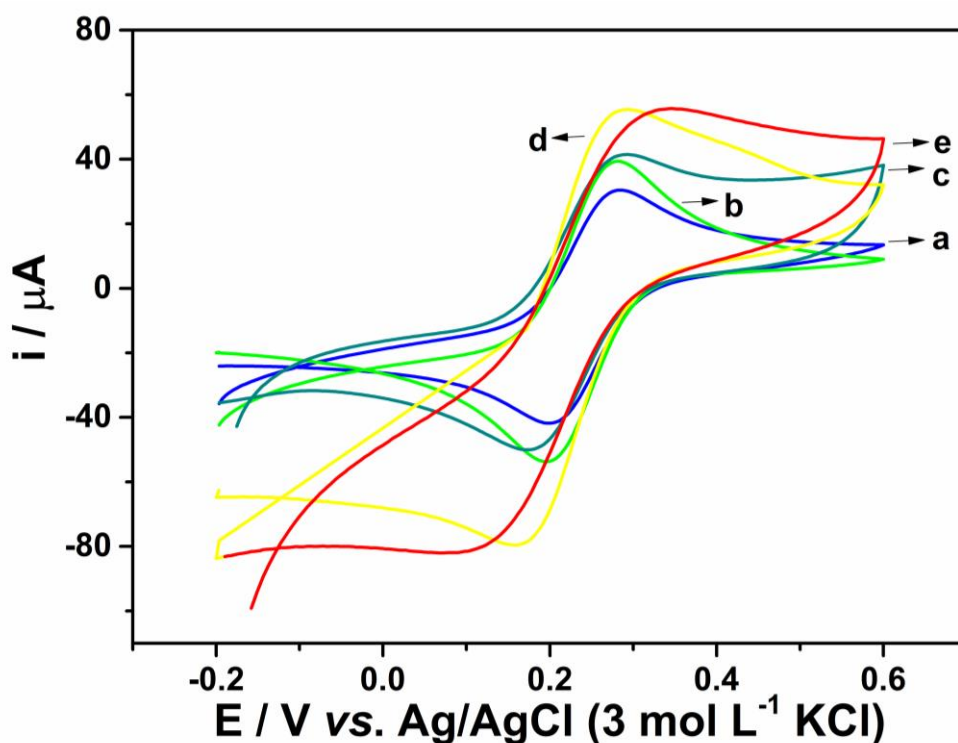


Fonte: adaptado de Korent *et al.* [192]

4.2.3 Caracterização eletroquímica do GCE/rGO/FeNPs/MIP

Todas as etapas de construção do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP foram monitoradas eletroquimicamente com as técnicas de CV e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) utilizando uma solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ como sonda eletroquímica. Inicialmente, os voltamogramas cíclicos obtidos nas etapas de fabricação do sensor estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos obtidos em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para: (a) GCE, (b) GCE/rGO, (c) GCE/rGO/FeNPs, (d) GCE/rGO/FeNPs/MIP e (e) GCE/rGO/FeNPs/NIP. A resposta do sensor foi monitorada utilizando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

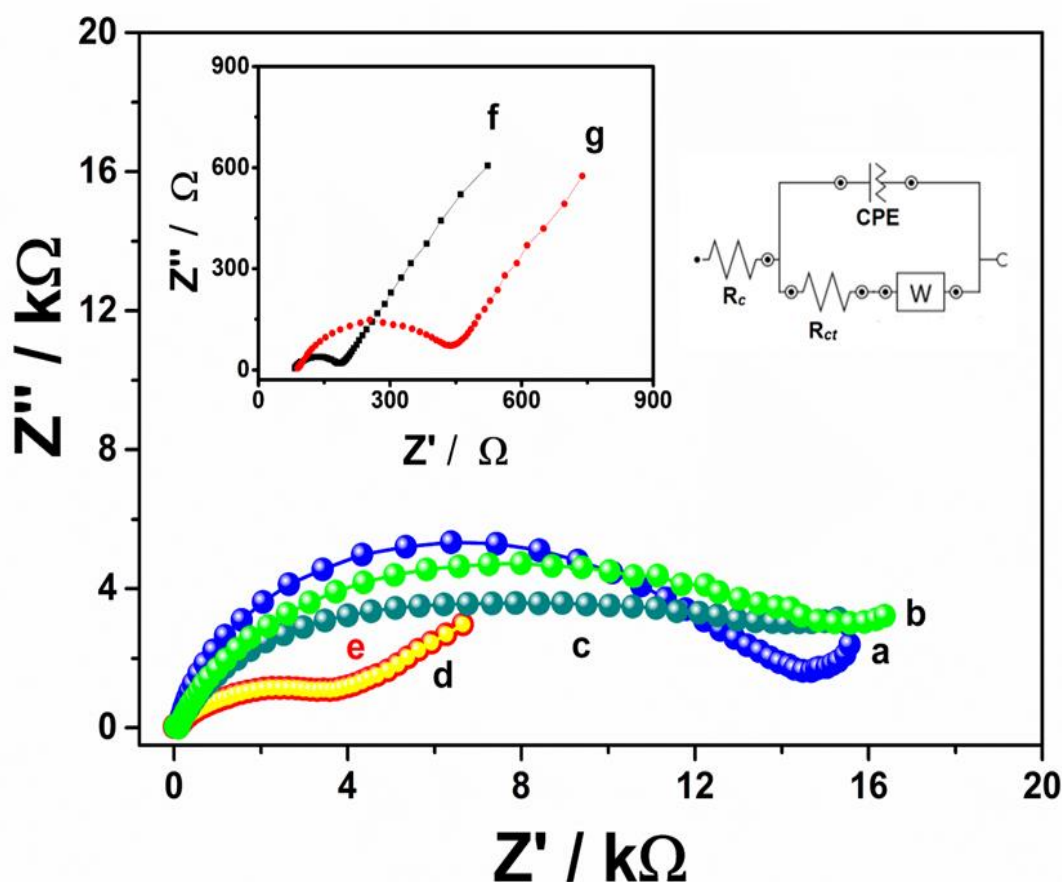
Ao analisar a Figura 12, observa-se a presença de um par de picos redox bem definidos característicos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ na superfície limpa do GCE (curva “a”). Observa-se um aumento significativo na intensidade da corrente após a modificação do GCE com o rGO (curva “b”). Este fato é atribuído à condutividade elétrica associada à alta relação superfície/volume das folhas rGO. A curva “c” mostra o aumento do sinal em decorrência da eletrodeposição de FeNPs na superfície modificada com rGO, o que efetivamente contribui para o aumento do sinal obtido devido ao aumento da área superficial, maximizando a transferência de elétrons

da sonda. À medida que o processo de eletropolimerização se desenvolve, observa-se um aumento drástico de corrente devido à característica condutora do filme PANI apresentada nas curvas “d” e “e” indicando a formação de um filme condutor na superfície do eletrodo GCE/rGO/FeNPs.

A EIS fornece uma visão detalhada das características da interface eletrodo/solução. A resistência de transferência de carga (R_{ct}) foi investigada em todas as etapas de fabricação do sensor utilizando uma solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda redox. A Figura 13 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos durante a investigação. Estes diagramas são compostos por uma parte semicircular em altas frequências e uma parte linear em frequências baixas. Um circuito equivalente aos diagramas é descrito na inserção da Figura 13. Este circuito é composto pelos seguintes termos: corresponde a resistência da solução (R_s), corresponde ao elemento de fase constante (CPE), resistência de transferência de carga (R_{ct}). Em altas frequências, o CPE e o R_{ct} são responsáveis pela formação de um semicírculo e a impedância nesse intervalo é controlada pela cinética de transferência de carga. Por outro lado, a região linear observada em baixas frequências é relacionada ao elemento de difusão de Warburg (W), que está conectado ao R_{ct} . Dessa forma, essa região da impedância é controlada por processo de difusão [93,125,131,175].

Adicionalmente, o valor do R_{ct} equivalente ao diâmetro do semicírculo observado em altas frequências e possui uma relação inversa com a difusão das espécies até a superfície do eletrodo. Todos os resultados de EIS foram analisados com base nos valores de R_{ct} , uma vez que este parâmetro é o componente do circuito que descreve de maneira mais direta a transferência de carga.

Figura 13 – Espectros de impedância eletroquímica para: (a) GCE, (b) GCE/rGO, (c) GCE/rGO/FeNPs, (d) GCE/rGO/FeNPs/MIP, (e) GCE/rGO/FeNPs/Nip, (f) GCE/rGO/FeNPs/MIP após o processo de extração da molécula molde de AL, (g) GCE/rGO/FeNPs/MIP após a etapa de religação da molécula molde de AL após o processo de religação por 40 minutos usando uma solução $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de AL em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , utilizando um potencial de $0,22 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e uma amplitude de potencial (RMS) de $10 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) em uma faixa de frequência de 100 kHz a $0,10 \text{ Hz}$. Inserção: Circuito equivalente ao diagrama de Nyquist composto pela resistência da solução (R_s), pela resistência de transferência de carga (R_{ct}), pelo elemento de constante de fase (CPE) e pelo elemento de difusão de Warburg (W).



Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 13 mostra o diagrama de Nyquist para (a) GCE puro, (b) GCE/rGO e (c) GCE/rGO/FeNPs. É possível observar um semicírculo com boa definição para o GCE não modificado (curva “a”: 16,9 k Ω), mas uma diminuição na resistência foi observada para GCE/rGO e GCE/rGO/FeNPs (curvas “b” e “c”), cujos valores para R_{ct} foram 16,3 k Ω e 13,9 k Ω , respectivamente. Isto sugere que a modificação contribui para a redução da resistência à transferência eletrônica. As curvas “d” e “e” mostram uma diminuição no valor de R_{ct} para os eletrodos GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/FeNPs/NIP, indicando a formação do filme de PANI com características condutoras na interface eletrodo/solução com valores de R_{ct} de 4,86 k Ω e 4,88 k Ω , respectivamente. Além disso, o R_{ct} mostra uma diminuição significativa após a remoção de LA (curva “f”; 108 Ω), o que indica o sucesso da formação de cavidades seletivas após a extração da molécula molde e posterior liberação de canais de acesso para a penetração de $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Por outro lado, há um aumento no valor de R_{ct} (curva “g”; 402 Ω) atribuído à ocupação das cavidades impressas pelas moléculas de AL, que consequentemente bloqueiam o acesso da sonda eletroquímica à superfície do eletrodo. Pode-se então constatar

que os resultados da caracterização eletroquímica que tanto a CV quanto a EIS confirmam com sucesso a formação das cavidades destinadas ao reconhecimento do AL na estrutura polimérica PANI.

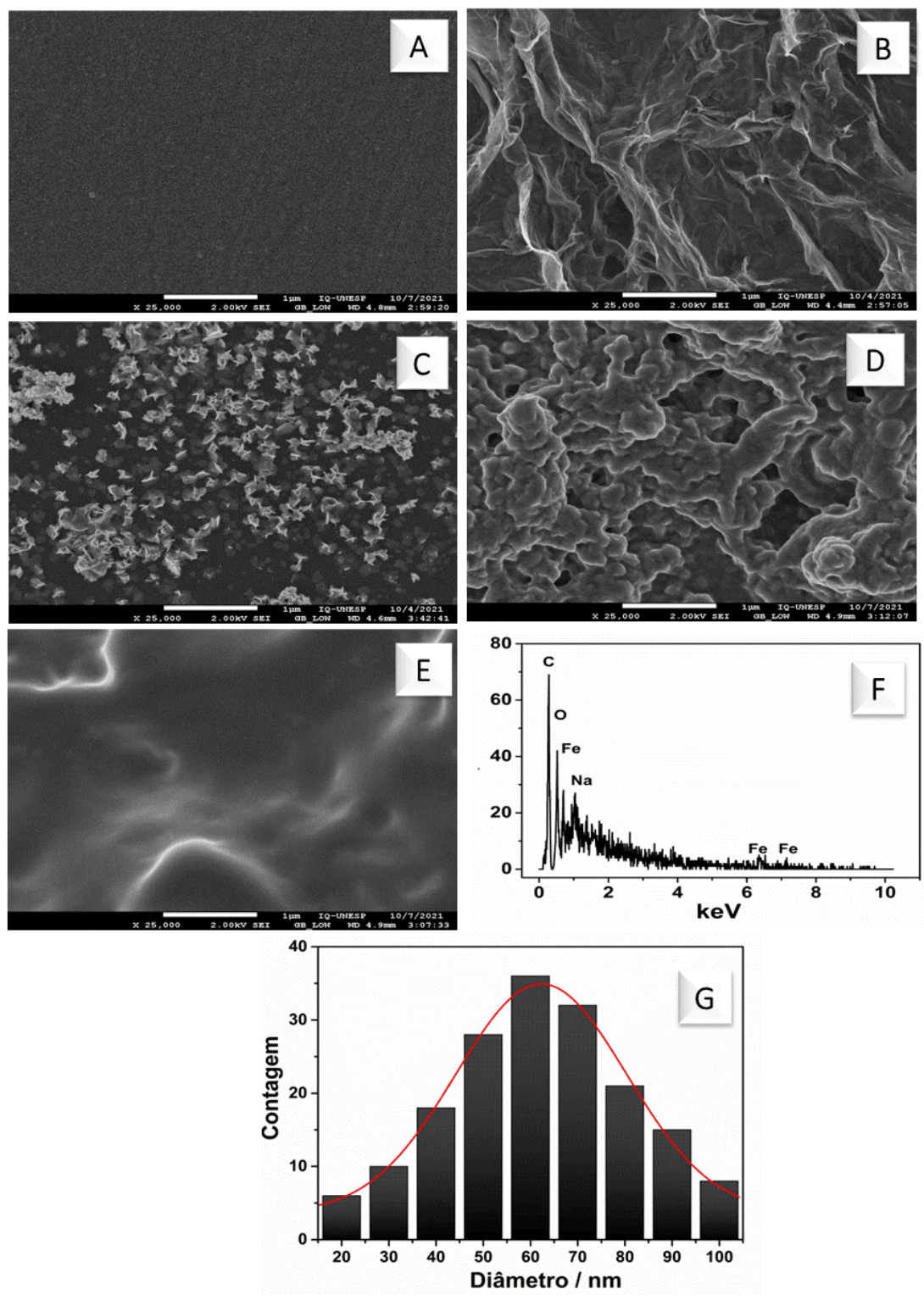
4.2.4 Caracterização da superfície do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP

A caracterização da superfície do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP foi realizada por FEG-SEM e as microscopias estão dispostas na Figura 14. Inicialmente, A Figura 14A mostra a superfície plana lisa de um GCE. A Figura 14B mostra a superfície do GCE/rGO uniformemente coberto após a eletrodeposição do rGO. Como pode ser visto, uma superfície mais enrugada é formada como resultado da presença de nanofolhas de grafeno.

A Figura 14C mostra a superfície GCE/rGO modificada com FeNPs numa ampliação de 25.000 vezes. Esta imagem apresenta os aglomerados de FeNPs formados sobre as nanofolhas de grafeno. Além disso, a microscopia obtida dos eletrodos GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/FeNPs/NIP (Figuras 14D e 14E) revela uma notável diferença morfológica, uma vez que o GCE/rGO/FeNPs/MIP (Figura 14D) possui um grande número de poros e configurações rugosas ao longo de todo o comprimento da superfície do eletrodo.

A Figura 14F mostra três picos em 0,70 e 6,80 e 7,2 keV que correspondem às espécies de ferro, respectivamente. Conforme indica a Figura 14G, as FeNPs apresentaram um diâmetro médio de 63 nm ($n = 174$).

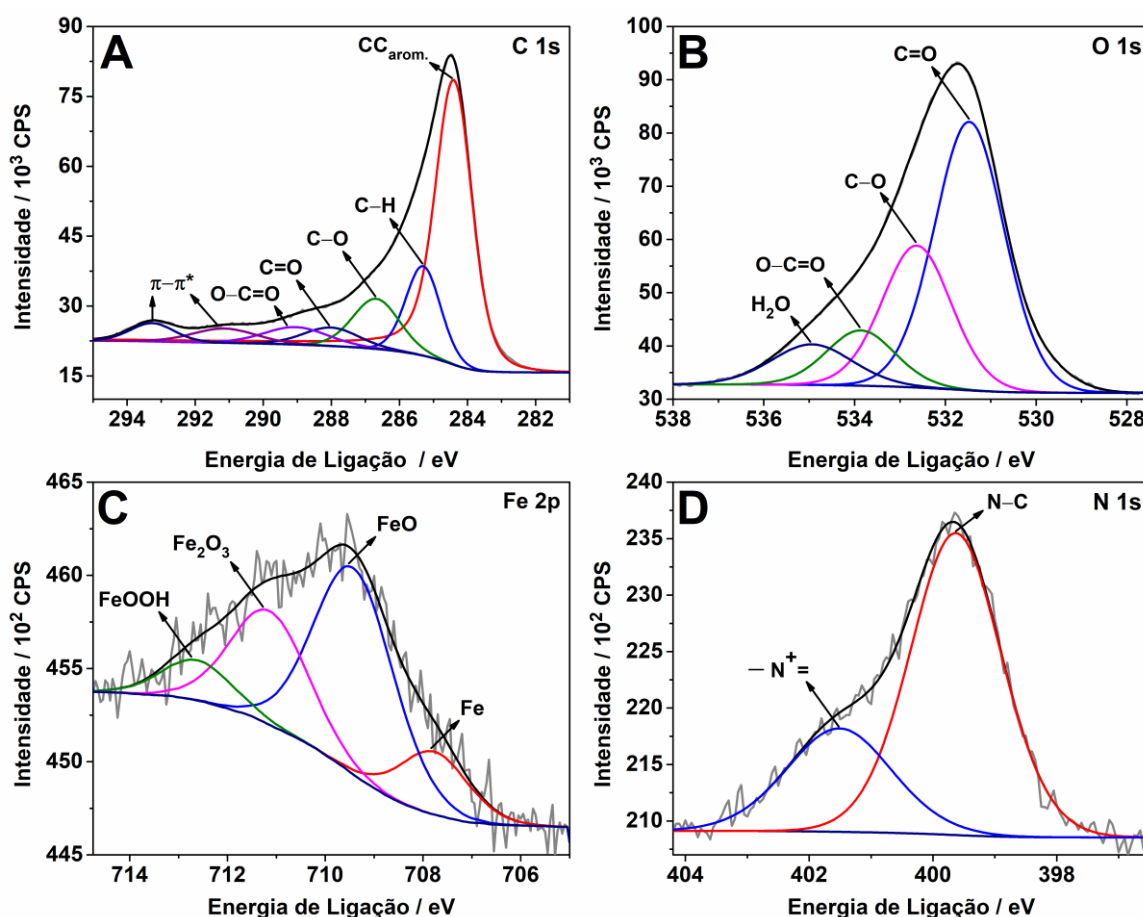
Figura 14 – Imagens FEG-SEM para: (A) GCE, (B) GCE/rGO, (C) GCE/rGO/FeNPs, (D) GCE/rGO/FeNPs/MIP, (E) GCE/rGO/FeNPs/NIP e (F) Espectro EDS obtido para GCE/rGO/FeNPs. Taxas de ampliação das imagens é igual a 25.000 vezes. (G) histograma para a distribuição de tamanho das FeNPs eletrodepositadas sobre a superfície do eletrodo GCE/rGO (n = 174).



Fonte: Próprio autor (2024).

Análises XPS foram realizadas para identificar os grupos funcionais e níveis de oxidação das espécies químicas presentes na superfície do eletrodo. Depois de modificar o eletrodo com rGO, as Figuras 15A e 15B mostram os espectros de alta resolução obtidos para carbono (C 1s) e oxigênio (O 1s), respectivamente. 15A, o espectro C 1s de alta resolução foi deconvoluído em sete componentes: o componente principal em 284,4 eV estava relacionado a carbonos aromáticos (CC sp²), enquanto o componente em 285,2 eV foi atribuído a ligações C-CH (sp³). A presença de grupos carbono oxigenados foi identificada em 286,6 eV (C-O), 287,9 eV (C=O) e 289 eV (O-C=O). Além disso, o espectro C1s apresenta dois picos de plasmons dos sistemas aromáticos devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na camada de valência e à assimetria do componente CC sp² [135].

Figura 15 – Espectros de XPS deconvoluídos: (A) C 1s e (B) O 1s (C) Fe 2p_{3/2} e (F) N 1s.



Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 15B mostra o espectro de O 1s de alta resolução. Este espectro mostra os componentes dos grupos O=C, O-C e O-C=O em 531,3, 532,5 e 533,9 eV, respectivamente. Na região de ligação de alta energia, o componente a 335 eV está associado às moléculas de

água adsorvidas na estrutura rGO. Depois que as folhas rGO foram decoradas com FeNPs, o espectro Fe 2p_{3/2} de alta resolução foi deconvolvido em quatro componentes: Fe a 708 eV, FeO a 709,5 eV, Fe₂O₃ a 711,1 eV e FeOOH a 712,5 eV (Figura 15C). Após a eletropolimerização do filme PANI, o espectro N 1s de alta resolução foi deconvolvido em dois componentes: N – C (amina) a 399,6 eV e nitrogênio deficiente em elétrons (–N⁺) a 401,5 eV (Figura 15D) [135]. Os resultados obtidos nas análises XPS confirmam que a superfície do GCE foi modificada com sucesso com rGO, FeNPs e filme PANI.

4.2.5 Avaliação dos parâmetros experimentais para a fabricação do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP

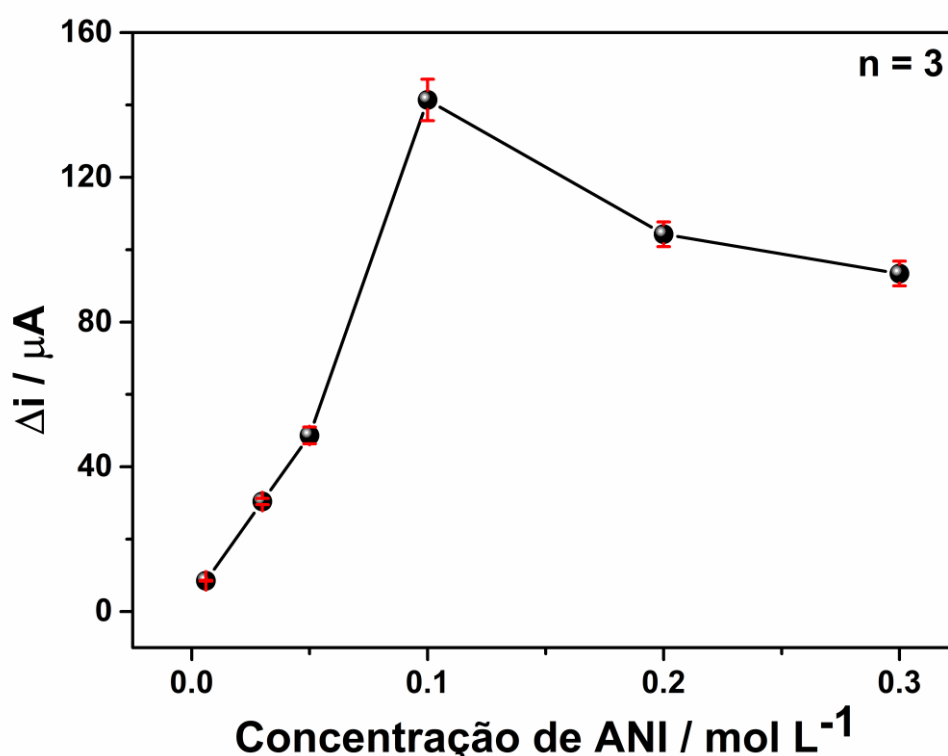
O desempenho analítico dos sensores eletroquímicos é diretamente afetado pelas condições experimentais empregados no seu processo de fabricação. Dessa maneira, os parâmetros que afetam a performance do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP durante o reconhecimento da molécula de AL incluindo a concentração de monômero funcional (anilina), o número de ciclos voltamétricos empregado durante o processo de eletropolimerização, o tempo necessário para extração as moléculas de AL da estrutura polimérica de PANI e o tempo requeridos para o processo de religação foram otimizados utilizando K₃[Fe(CN)₆] 5,0×10⁻³ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como sonda eletroquímica. Neste estudo, a performance do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP para a detecção de 1,0×10⁻⁷ mol L⁻¹ de AL foi avaliada através da diferença de corrente (Δi) da sonda K₃[Fe(CN)₆] antes e após o processo de religação.

4.2.5.1 Efeito da concentração monomérica necessária para a eletrossíntese do filme MIP

A concentração de monômero funcional utilizada na eletrossíntese do filme MIP exerce influência direta na quantidade de cavidades impressas para o reconhecimento da molécula molde. Na condução deste estudo, a concentração de AL foi fixada em 3,0×10⁻⁵ mol L⁻¹ enquanto a concentração de anilina foi avaliada na faixa de 6,0×10⁻³ mol L⁻¹. para 3,0×10⁻¹ mol L⁻¹. A Figura 16 indica que a resposta do sensor é proporcional ao aumento da concentração de anilina (ANI) até atingir o ponto máximo em 0,1 mol L⁻¹. Observa-se também que em concentrações de anilina superiores a 0,1 mol L⁻¹ há queda na resposta voltamétrica do dispositivo. Este fato está relacionado ao excesso de monômeros na solução de eletropolimerização. Isto significa que a quantidade de AL presente é insuficiente para

interagir com todos os monômeros e formar cavidades de reconhecimento, resultando numa diminuição da sensibilidade do sensor para a determinação de LA. As concentrações ideais de anilina e LA para o processo de eletrossíntese do filme polimérico são, portanto, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 16 – Influência da concentração de ANI sobre a resposta do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP quando uma quantidade de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ AL foi empregada no processo de eletropolimerização. A corrente foi monitorada por DPV utilizando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



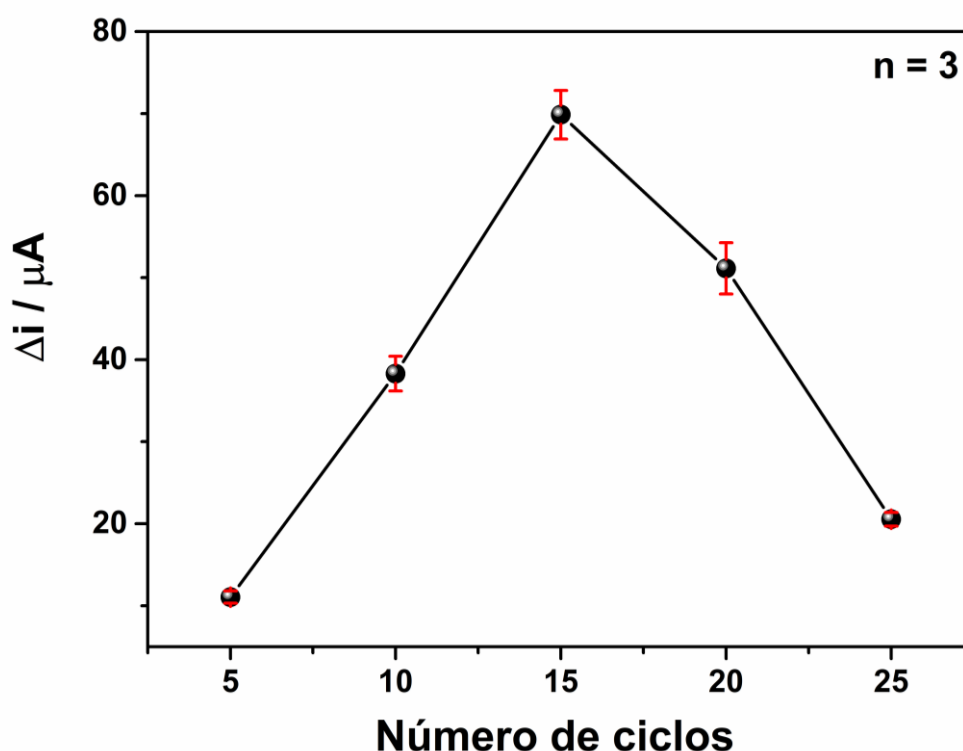
Fonte: Próprio autor (2024).

4.2.5.2. Efeito da quantidade de ciclos voltamétricos no processo de eletropolimerização

A quantidade de ciclos voltamétricos aplicada no processo de eletropolimerização do filme molecularmente impresso de PANI sobre a superfície do eletrodo também é um parâmetro que influencia diretamente a espessura da estrutura polimérica e, por consequência, o desempenho analítico do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP. Nesse sentido, pôde ser observado um aumento significativo na resposta do sensor até o 15º ciclo. Este fato está correlacionado com a formação de um maior número de cavidades no processo de

eletrossíntese (Figura 17). Após o 15º ciclo, foi observada uma diminuição na resposta devido à formação de uma película espessa na superfície do eletrodo dificultando a transferência de massa. Isto promove uma redução na capacidade de difusão da sonda eletroquímica para a superfície do dispositivo. Deve-se notar que filmes espessos comprometem a sensibilidade do sensor porque as cavidades impressas em tais filmes são menos acessíveis para o processo de religação da molécula molde. Portanto, a quantidade ideal de ciclos voltamétricos para o processo de eletrossíntese do filme PANI é 15.

Figura 17 – Influência do número de ciclos voltamétricos sobre a resposta do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP durante o processo de eletropolimerização. A corrente foi monitorada por DPV utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como sonda eletroquímica.



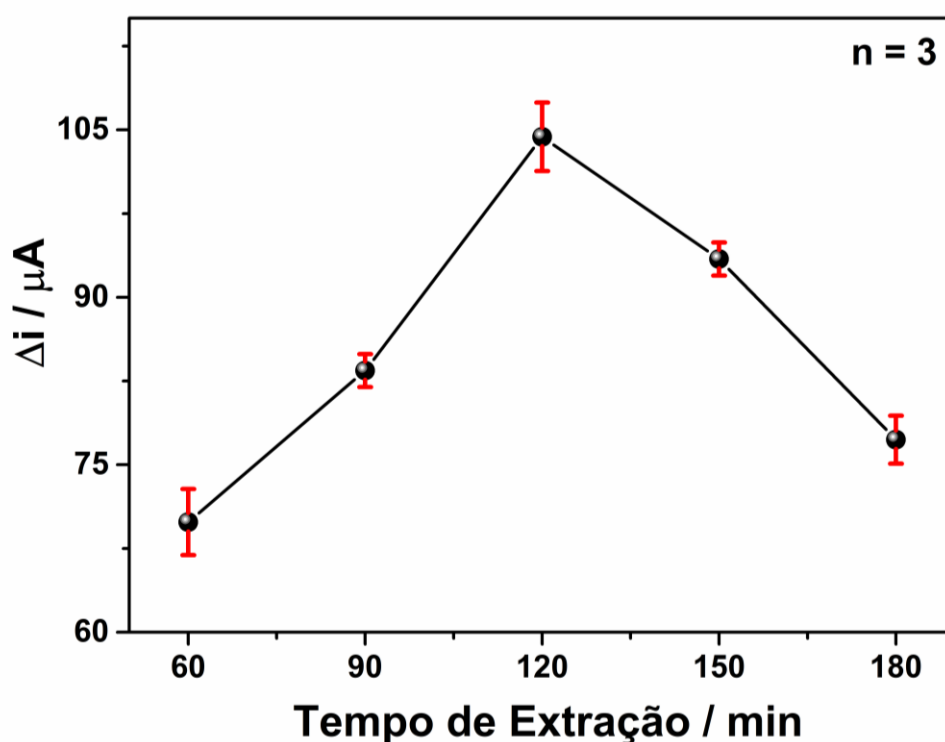
Fonte: Próprio autor (2024).

4.2.5.3 Efeito do tempo requerido para a remoção das moléculas molde da estrutura de PANI

A extração da molécula molde do filme polimérico molecularmente impresso é fundamental porque influencia quantidade de cavidades formadas para seu reconhecimento e, afeta diretamente o desempenho analítico do sensor eletroquímico. Assim, é necessário que este processo ocorra de forma completa sem danificar a rede polimérica. Uma das alternativas mais difundidas para o processo de extração da molécula molde durante a

obtenção dos filmes molecularmente impressos envolve a utilização de solventes orgânicos devido à sua alta eficiência, sem comprometer a estabilidade química da matriz polimérica. Neste caso, os solventes permeiam a rede polimérica provocando o enfraquecimento das interações estabelecidas entre os monômeros e a molécula molde devido ao inchamento do polímero. Este fato permite a exclusão da molécula molde da matriz polimérica e, conseqüentemente, a formação de cavidades específicas de reconhecimento da molécula molde. Nesta etapa de estudo foram avaliadas soluções contendo acetonitrila/ácido acético, acetonitrila/água, ácido acético/metanol, água ultrapura, álcool, etanol/água, metanol/ácido acético e metanol/água para remover as moléculas de AL do filme de PANI; os melhores resultados foram obtidos a partir do uso de uma solução ácido acético/metanol 8:2 (v:v).

Figura 18 – Influência do tempo requerido para a remoção das moléculas de AL da estrutura polimérica de PANI utilizando uma solução de solução de ácido acético/etanol (8:2; v:v). A corrente foi monitorada por DPV utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

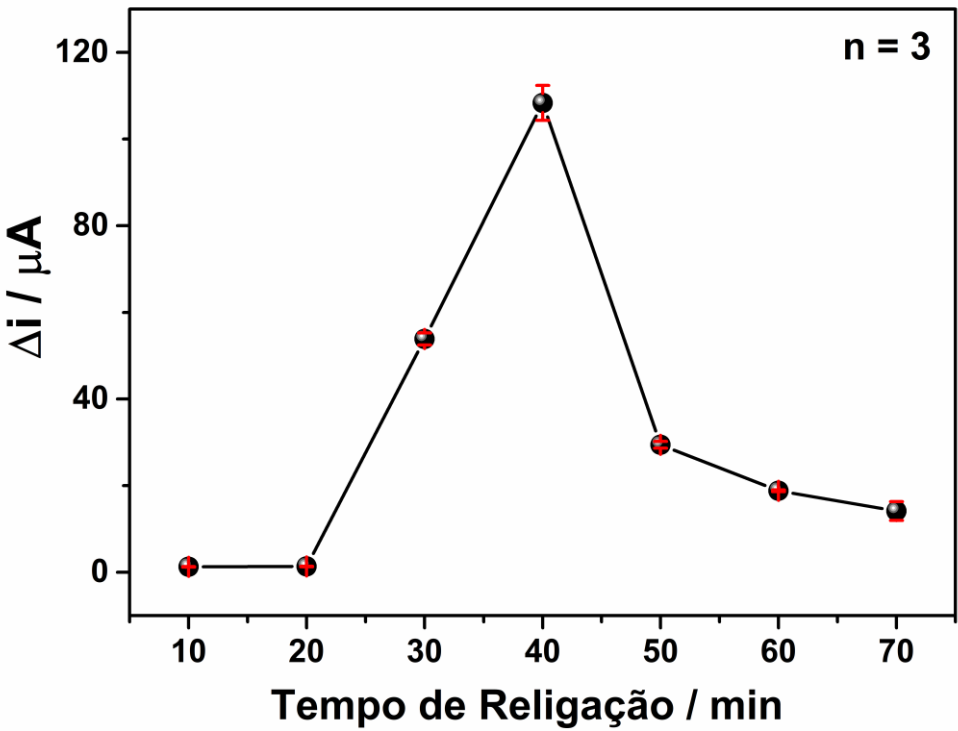
Conforme mostrado na Figura 18, há um aumento na resposta analítica do sensor em função do tempo de extração. Após 120 min, entretanto, a intensidade da resposta diminui significativamente. Este comportamento é característico do inchamento excessivo do filme

polimérico, que está em consonância com a deformação e bloqueio das cavidades formadas. Como tal, a sonda eletroquímica é impedida de atingir a superfície do eletrodo [98,179,199]. Portanto, 120 min foi escolhido como o tempo ideal para realizar o processo de extração da molécula de LA da matriz polimérica empregando uma solução de ácido acético/metanol 8:2 (v:v). Embora 120 min seja considerado um tempo reativamente longo, uma quantidade expressiva de trabalhos relatados na literatura envolvendo filmes poliméricos PANI obtidos via eletropolimerização utilizam tempos de extração que variam de 70 min a 24h [173,200,201].

4.2.5.4 Efeito do tempo requerido para a religação das moléculas molde à estrutura de PANI

O tempo de religação também exerce influência na performance analítica do sensor MIP no processo de reconhecimento da molécula de AL. Nesta etapa, o efeito do tempo necessário para promover a religação da molécula de AL às cavidades de reconhecimento foi avaliado na faixa de 10 a 70 min. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19 e, indicam um aumento na intensidade do sinal até atingir o ponto ideal aos 40 min. Após este período, a resposta do sensor cai drasticamente. Esse fato está relacionado ao alto efeito de solvatação, que contribui para a elevação do impedimento estérico, impedindo a entrada da molécula molde na cavidade. Assim, foram selecionados 40 minutos para estudos posteriores.

Figura 19 – Influência do tempo durante o processo de religação das moléculas de AL às cavidades impressas na rede polimérica. A corrente foi monitorada por DPV utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

Adicionalmente, embora o tempo de detecção (40 min) pareça longo, a Tabela 5 apresenta uma síntese de trabalhos relatados na literatura envolvendo o tempo de religação da molécula molde em sensores eletroquímicos baseados em PANI molecularmente impressas via eletropolimerização mostrando conformidade do sensor proposto com a maioria dos trabalhos apresentados.

Tabela 5 – Comparação do tempo de religação da molécula molde do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP com demais sensores eletroquímicos obtidos em superfícies modificadas contendo MIPs de PANI.

Eletrodo	Molécula Molde	Tempo de Religação	Ref.
GCE/PANI ^a	paration	14 min	[201]
SPCE/GO/AuNP/MIP ^b	bupropion	20 min	[202]
GCE/Ni/PANI ^c	creatinina	30 min	[203]

GCE/Au/MIP ^d	melanina	40 min	[163]
GCE/GO/GNU/MIP ^e	azitromicina	70 min	[173]
Au/NWs/ Pani ^f	clorafenicol	180 min	[172]
GCE/rGO/FeNPs/MIP	AL	40 min	Este trabalho

^a GCE/PANI significa Eletrodo de carbono vítreo funcionalizado com PANI molecularmente impressa.

^b SPCE/GO/AuNP/MIP significa Eletrodo impresso de carbono modificado com óxido de grafeno, nanopartículas de ouro e PANI molecularmente impressa.

^c GCE/Ni/PANI significa Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel e PANI molecularmente impressa

^d GCE/Au/MIP significa Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro e PANI molecularmente impressa.

^e GCE/GO/GNU/MIP significa Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno, *nanourchin* de ouro e PANI molecularmente impressa.

^f Au/NWs/ Panisignifica Eletrodo recoberto com nanofios impresso molecularmente de PANI.

A Tabela 6 mostra os parâmetros avaliados durante os estudos de otimização, os intervalos investigados para cada variável, e as condições otimizadas para a preparação e utilização do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP.

Tabela 6 – Otimização dos parâmetros experimentais que influenciam a performance analítica do eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP.

Parâmetros	Intervalos estudados	Condições otimizadas
Concentração de ANI (mol L ⁻¹)	6,0×10 ⁻³ – 3,0×10 ⁻¹	1,0×10 ⁻¹
Número de ciclos	5 – 25	15
Tempo de Extração (min)	60 – 180	120
Tempo de religação (min)	10 – 70	40

Fonte: Próprio autor (2024).

4.2.6 Desempenho analítico do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP

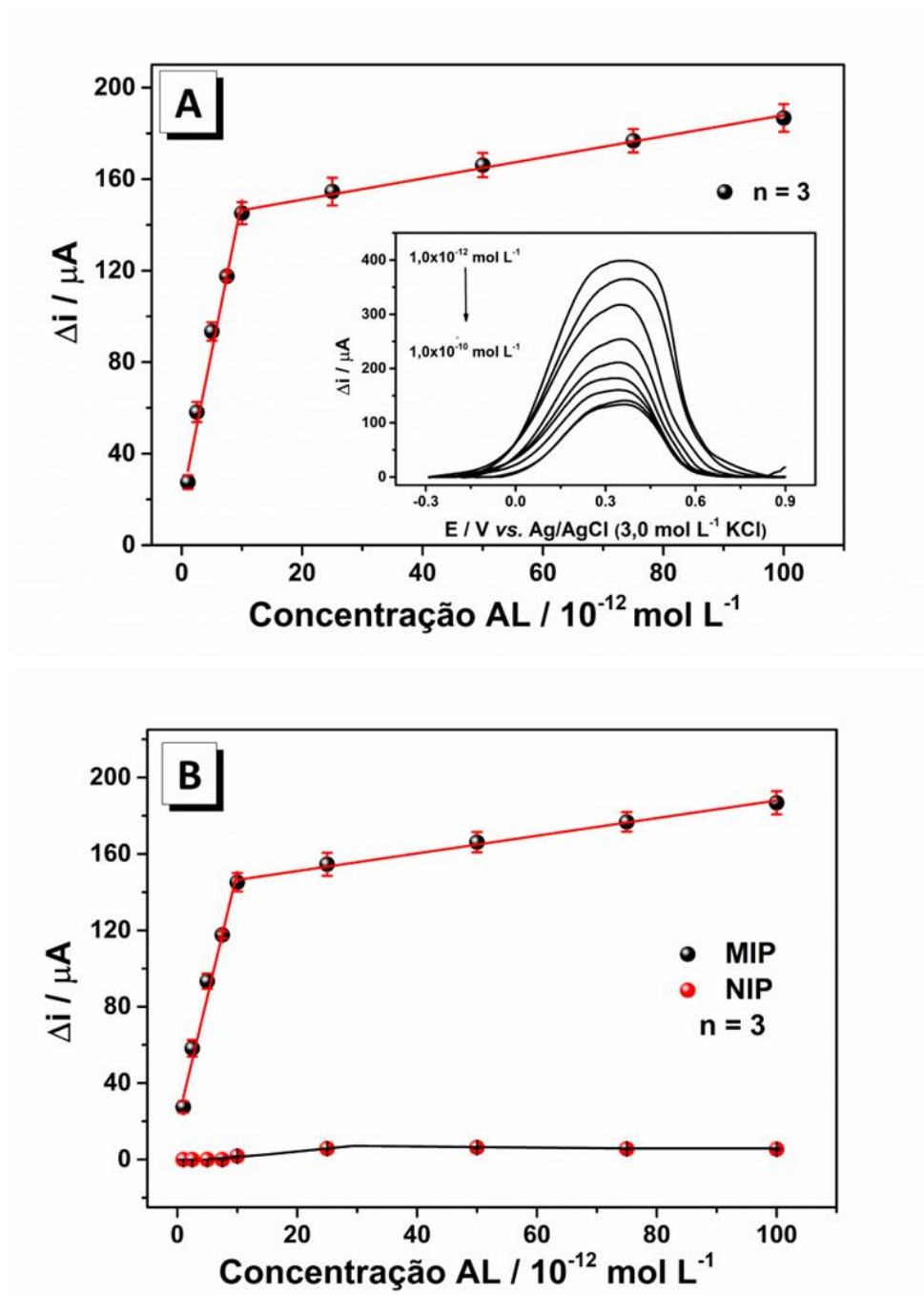
Seguindo as condições otimizadas, o desempenho do sensor proposto foi avaliado. A Figura 20A mostra que a diminuição na magnitude de corrente da sonda eletroquímica variou linearmente em função da concentração de AL em duas faixas de concentração: 1,0×10⁻¹² mol L⁻¹ a 1,0×10⁻¹¹ mol L⁻¹ e 1,0×10⁻¹¹ mol L⁻¹ a 1,0×10⁻¹⁰ mol L⁻¹ representadas pelas seguintes

equações de regressão linear: $\Delta I (\mu A) = 3,4 \times 10^7 C_{LA} + 0,2$ ($R^2 = 0,9980$) e $\Delta I (\mu A) = 4,7 \times 10^5 C_{LA} + 1,1$ ($R^2 = 0,9950$), respectivamente. Com base na primeira faixa linear, os valores das figuras de mérito obtidos para o desempenho analítico do dispositivo GCE/rGO/FeNPs/MIP, incluindo a sensibilidade amperométrica (A_s), LOD e LOQ, foram $3,4 \times 10^7 \mu A L mol^{-1}$, $3,0 \times 10^{-13} mol L^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-12} mol L^{-1}$, respectivamente. A inserção da Figura 20A mostra a resposta voltamétrica do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP após o processo de religação usando diferentes concentrações de AL. Inicialmente, pode ser observado uma diminuição gradativa na corrente da sonda eletroquímica inversamente proporcional a concentração de AL, este fato é atribuído a recombinação das moléculas de AL às cavidades impressas de reconhecimento, o que reduziu os sítios de acesso da sonda $K_3[Fe(CN)_6]$ na superfície eletródica.

Conforme identificado na Figura 20B, o sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP apresenta duas faixas lineares distintas. Este fato está associado às cavidades impressas de reconhecimento formadas ao longo de toda extensão da rede polimérica de PANI. Durante o processo de religação discutido na seção 4.2.5.4, as cavidades localizadas na superfície do filme polimérico são ocupadas inicialmente. A partir da elevação gradativa da concentração da molécula molde, todas essas cavidades impressas foram ocupadas e as recombinações posteriores devem acontecer nas cavidades situadas no interior da matriz polimérica. Entretanto, para que isso ocorresse, as moléculas de AL precisaram superar a resistência à transferência de massa imposta pelo filme de PANI, o que reduziu a acessibilidade das cavidades dentro do filme polimérico ao processo de reconhecimento molecular. Como consequência, o eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP mostrou um declínio na inclinação da curva analítica com o aumento da concentração de AL [98,127,128,130,162,179,199,204,205].

Uma comparação entre as curvas analíticas obtidas para os sensores GCE-GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/FeNPs/NIP é apresentada na Figura 20B, onde é observado que a intensidade da magnitude da corrente obtida para o sensor GCE/rGO/FeNPs/NIP é significativamente menor do que aquelas apresentadas para o sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP esse fator está relacionado ao efeito de adsorção não específica de AL na estrutura polimérica de PANI. Portanto, os resultados obtidos confirmam a ausência de cavidades seletivas para a detecção da molécula molde na superfície do GCE/rGO/FeNPs/NIP e indicam que o sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP apresenta melhor desempenho analítico em termos de detecção de AL.

Figura 20 – Curva analítica para o eletrodo GCE/rGO/FeNPs/MIP (A) e GCE/rGO/FeNPs/MIP (B) em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-12}$ a $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹. Inserção: voltamogramas de pulso diferencial obtidos após o processo de religação por 40 min utilizando soluções de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de AL. Os voltamogramas foram obtidos usando K₃[Fe(CN)₆] $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como sonda eletroquímica



Fonte: Próprio autor (2024).

O desempenho analítico do sensor eletroquímico GCE/rGO/FeNPs/MIP foi comparado com outras metodologias analíticas para a detecção do AL reportadas na literatura. Conforme pode ser observado na Tabela 7, o método proposto neste trabalho apresenta ampla faixa linear de concentração e um LOD equiparável a outros métodos encontrados na literatura. Adicionalmente, a grande vantagem do método proposto em relação às demais metodologias é sua alta seletividade para a detecção da molécula de AL, este fato está relacionado com a formação do filme molecularmente impresso de PANI sobre a superfície do eletrodo.

Tabela 7 – Análise comparativa do método proposto e alguns métodos analíticos reportados na literatura para detecção de AL

Método Analítico	Faixa linear (mol L ⁻¹)	LOD (mol L ⁻¹)	Ref.
HPLC-ED ^a	$5,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-4}$	*	[57]
GC ^b	*	5.3×10^{-4}	[67]
CZE-UV ^c	*	$1,0 \times 10^{-5}$	[74]
PB-GCE ^d	*	$4,0 \times 10^{-7}$	[102]
GE/L-Cys ^e	*	$1,0 \times 10^{-10}$	[103]
UPHLC-MS ^f	$3,6 \times 10^{-9} - 3,6 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-10}$	[206]
Co (II)Pc/MWCNT/CPE ^g	$2,5 \times 10^{-11} - 6,7 \times 10^{-10}$	$8,3 \times 10^{-12}$	[101]
RP- HPLC-CAD ^h	$1,9 \times 10^{-10} - 1,9 \times 10^{-8}$	9.3×10^{-12}	[207]
GCE/rGO/FeNPs/MIP	$1,0 \times 10^{-12} - 1,0 \times 10^{-10}$	$3,0 \times 10^{-13}$	Este Trabalho

* Não demonstrado

^a HPLC-ED significa Cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um detector eletroquímico.

^b GC significa Cromatografia gasosa.

^c CZE-UV significa Eletroforese de zona capilar com detecção indireta de absorção ultravioleta.

^d PB-GCE significa Eletrodo de carbono vítreo modificado com azul da Prússia.

^e GE/L-Cys significa Eletrodo de ouro modificado com monocamada auto-organizada de L-cisteína.

^f UPHLC-MS significa Cromatografia líquida de ultra alta performance acoplada ao detector de espectrometria de massas.

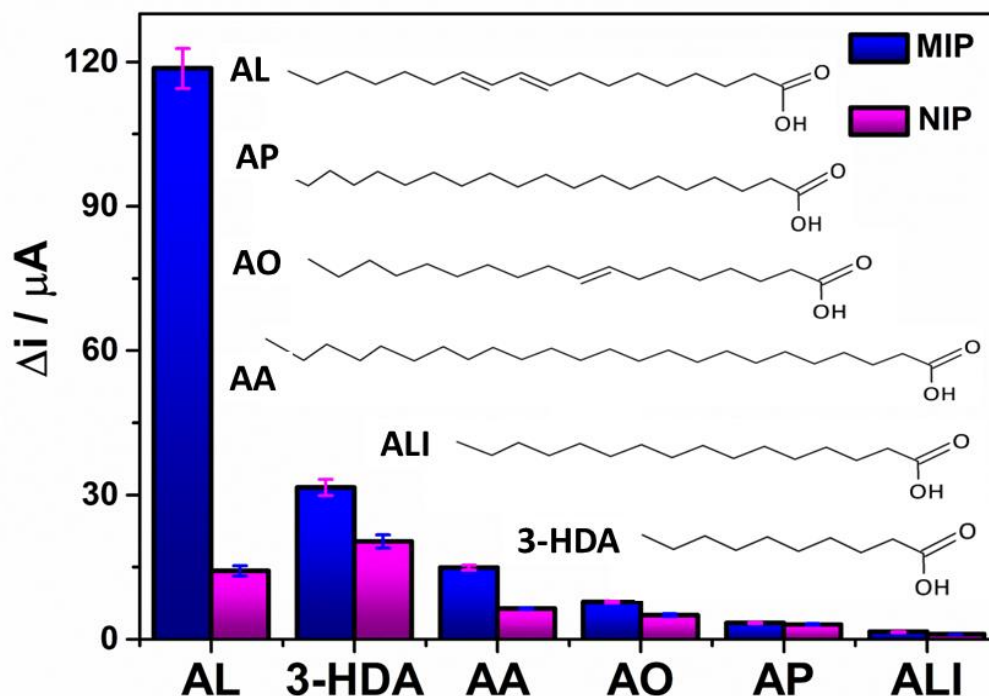
^g Co (II)Pc/MWCNT/CPE significa Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla contendo mediador ftalocianina de cobalto (II).

^h RP- HPLC-CAD significa Cromatografia líquida de alta performance em fase reversa com detector de aerossol carregado.

4.2.7 Avaliação da seletividade do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP

Os métodos analíticos que se baseiam em MIPs podem ter sua capacidade de reconhecimento seletivo da molécula de interesse comprometida pela presença de outros compostos que compartilham características como tamanho, grupos funcionais e orientação espacial complementar às cavidades impressas. Neste caso, a seletividade do método proposto foi analisada através da comparação da intensidade de corrente (Δi) obtida após a religação de $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ de AL e das possíveis espécies interferentes incluindo ácido oleico (AO), ácido palmítico (AP), ácido araquídico (AA), ácido lignocérico (ALI), ácido 3-hidroxidecanóico (3-HDA) às cavidades formadas no filme molecularmente impresso de PANI. Esses compostos podem estar presentes na amostra em estudo e, conseqüentemente, interferir na detecção seletiva da molécula de AL. (Figura 21).

Figura 21 – Respostas de corrente dos sensores GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/FeNPs/NIP em relação à detecção $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ de AL, AP, AO, AA, ALI e 3-HDA em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ após religação por 40 minutos (n = 3). Todas as medições foram realizadas usando $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como sonda redox. As réplicas dos experimentos foram realizadas com sensores diferentes.



Fonte: Próprio autor (2024).

A Figura 24 indica que a resposta do sensor para detecção de LA foi significativamente maior em comparação com sua resposta para as moléculas interferentes estudadas. Como discutido anteriormente, os ácidos graxos interferentes possuem uma cadeia de carbono maior que o LA, promovendo um impedimento estérico entre as moléculas interferentes e as cavidades impressas formadas pelo AL, impedindo a entrada de OA, PA, AA, LIA, 3-HDA. Este resultado mostra um alto grau de seletividade do sensor para reconhecimento de AL.

A Figura 21 indica que a magnitude da corrente do dispositivo GCE/rGO/FeNPs/MIP é 7,6 vezes maior para detecção de AL em comparação com GCE/rGO/FeNPs/NIP confirmando a formação de cavidades de reconhecimento para a molécula alvo na matriz polimérica do PANI. Em contraste, o eletrodo GCE/rGO/FeNPs/NIP exibiu uma resposta significativamente menor para todos os compostos estudados. Este fato é atribuído à adsorção inespecífica da espécie na superfície do filme PANI.

A capacidade das moléculas utilizadas neste estudo de interagir com as cavidades impressas na matriz polimérica foi avaliada usando os fatores de impressão (α) e seletividade (β). A Tabela 8 apresenta os valores calculados para (α) e (β). De acordo com a Tabela 8, o AL apresentou o maior valor para (α) equivalente a 7,9, indicando a presença de cavidades impressas para o reconhecimento dessa molécula na superfície do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP. Além disso, os valores de β indicam que as cavidades impressas ao longo de todo o comprimento do filme de PANI foram altamente seletivas para o reconhecimento do AL. Assim, todos os resultados indicam que esse dispositivo tem uma alta capacidade para o reconhecimento seletivo da molécula de AL.

Tabela 8 – Parâmetros de seletividade para os sensores GCE/rGO/FeNPs/MIP e GCE/rGO/FeNPs/NIP usados para a detecção de LA e algumas moléculas possivelmente interferentes.

Moléculas	GCE/rGO/FeNPs/MIP (μ A)*	GCE/rGO/FeNPs/NIP (μ A)*	α^{**}	β^{***}
AL	108,7	13,7	7,9	*
AA	14,9	6,4	2,3	3,4
AO	7,8	5,0	1,5	5,1
ALI	1,5	1,0	1,5	5,4
3-HDA	31,5	28,3	1,1	7,1
AP	3,4	3,1	1,1	7,3

*As réplicas dos experimentos foram realizadas com diferentes sensores (n = 3).

$$^{**}\alpha = \Delta i_{(GCE/rGO/FeNPs/MIP)} / \Delta i_{(GCE/rGO/FeNPs/NIP)}.$$

$$^{***}\beta = \alpha_{(AL)} / \alpha_{(interferente)}.$$

4.2.8 Repetibilidade e estabilidade do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP

As análises intra e inter-dias foram realizadas para avaliar a repetibilidade da resposta do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP. Para as medições inter-dias, 15 sensores diferentes foram preparados nas mesmas condições e usados individualmente para a detecção de $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ de AL. Todas as medidas foram obtidas por DPV e tiveram seu desvio padrão relativo (DPR, %) calculado. O valor médio das respostas neste estudo foi de $(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ μA (n = 15; DPR = 4,9%). Para as análises intra-dia, apenas um sensor foi usado para realizar 15 detecções sucessivas de $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ de AL. Entre cada medição, o dispositivo foi submetido ao processo de extração da molécula alvo em uma solução de metanol/ácido acético 2:8 (v:v), para que a detecção de AL pudesse ser realizada novamente. As respostas de corrente para essas medições tiveram um valor médio de $(3,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ μA, com um (n = 7; DPR = 1,1%).

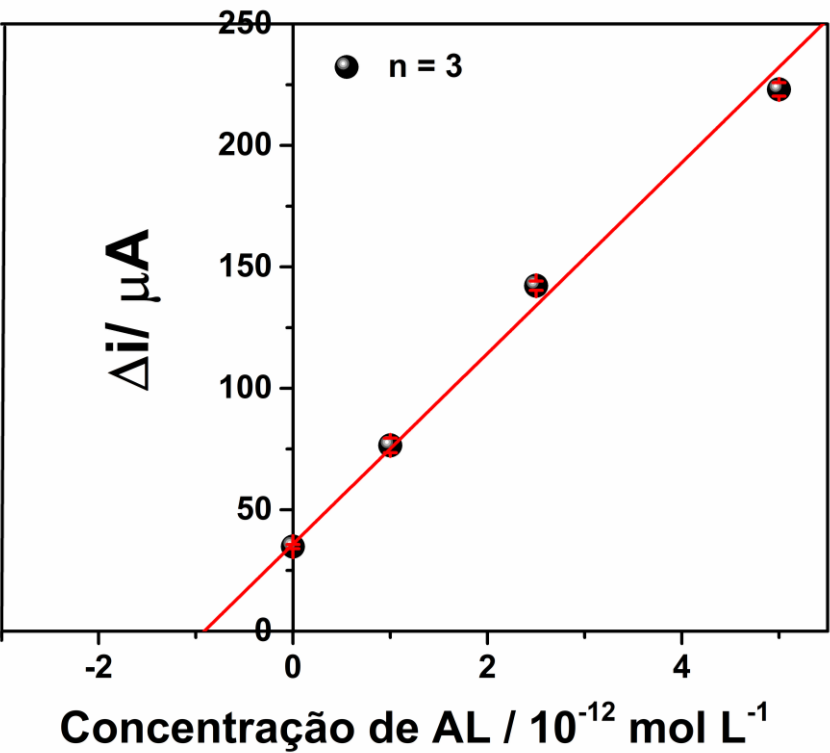
A estabilidade do dispositivo foi monitorada usando um sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP que foi preparado e armazenado por 15 dias em uma solução de cloreto de potássio 0,10 mol L⁻¹ contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], preparada em tampão fosfato (pH 7,0) à temperatura ambiente (25 °C). Nesse período de análise, foram realizadas 10 medições consecutivas em dias alternados para a detecção de $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ de LA usando o sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP. O dispositivo apresentou 92% da sua corrente inicial, indicando alta estabilidade para a detecção de LA. Portanto, todos os estudos de repetibilidade e estabilidade recomendam que o sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP é aplicável para a detecção de AL.

4.2.9 Aplicação do sensor GCE/rGO/FeNPs/MIP para a determinação de ácido linoleico

O sensor desenvolvido neste trabalho foi aplicado para a determinação de AL em amostras de resíduos agrícolas de goiaba usando o método de adição padrão que na adição de quantidades conhecidas do analito à amostra de estudo. Os resíduos agroindustriais de goiaba foram preparados de acordo com a Seção 3.10. A amostra obtida foi diluída mil vezes em etanol (v:v). A resultante desta solução foi novamente diluída 10 mil vezes em H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹) para a realização das medidas. As adições de AL foram realizadas na faixa de

concentração de $1,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, obtendo a curva de adição padrão mostrada na Figura 22. A curva obtida apresentou a seguinte equação de regressão linear: $\Delta i(A) = 3,4 \times 10^7 C_{LA} + 4,3 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0,9904$). A quantidade de AL encontrada na amostra foi de $1,1 (\pm 0,1) \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 22 – Curva de adição de padrão para determinação AL em resíduos agroindustriais de goiaba



Fonte: Próprio autor (2024).

Este valor foi validado por meio de testes de recuperação e estão apresentados na Tabela 9. Como pode ser visto, os resultados obtidos nos testes de recuperação variaram de 95% a 103%, com DPR entre 0,3 % e 2,2%.

Tabela 9 – Determinação de AL em amostras de resíduos agrícolas de goiaba (n = 3).

Amostra	Quant. Adicionada ($10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$)	Quant. Detectada ($10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) *	Recuperação (%)	DPR (%)
Óleo de semente de goiaba	-	$1,10 \pm 0,03$	-	-
	1,0	$2,00 \pm 0,01$	95	0,5
	2,5	$3,70 \pm 0,08$	103	2,2
	5,0	$6,00 \pm 0,02$	98	0,3

* As réplicas dos experimentos foram realizadas em sensores diferentes.

Os resultados mostram que o dispositivo GCE/rGO/FeNPs/MIP exibe um excelente grau de precisão para a detecção de AL e pode ser aplicado com sucesso para a determinação deste analito em amostras de resíduos agrícolas de goiaba.

4. 3 Sensor eletroquímico para a determinação de ácido palmítico

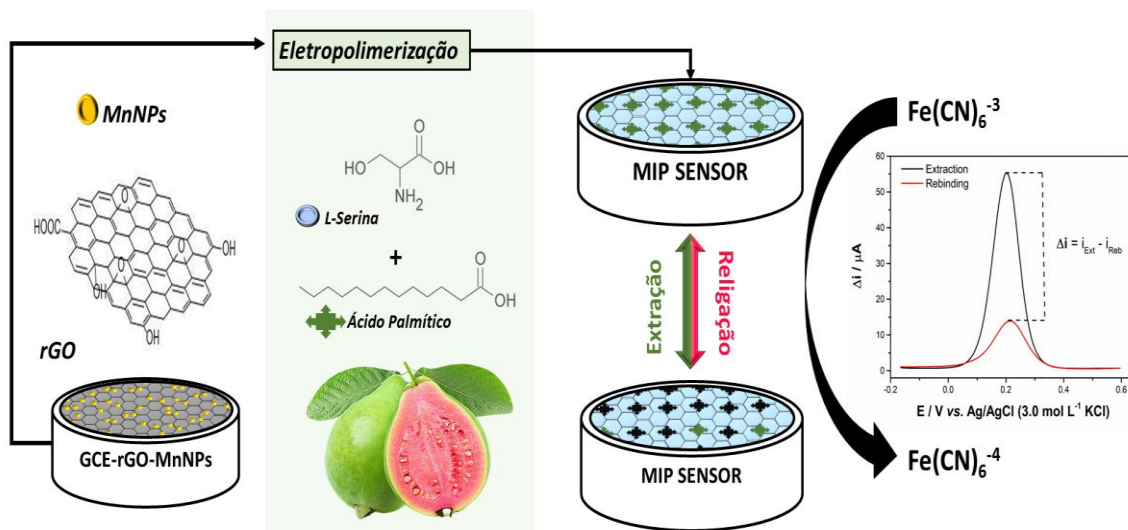
A literatura descreve vários métodos analíticos envolvendo a quantificação de AP em diversos tipos de amostras empregando técnicas analíticas como cromatografia e espectroscopia conforme relatado anteriormente (seção 1.2.1) demonstrando uma escassez no que se refere aos métodos eletroanalíticos apesar de suas notáveis vantagens. Neste cenário, a determinação eletroquímica do AP foi realizada empregando nanotubos de titânio (TiO_2 ; TNTs) [104]. Neste trabalho, a detecção do AP foi baseada na redução eletroquímica da quinona. O método desenvolvido apresentou uma faixa linear de concentração de $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $6,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com LOD de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O dispositivo apresentou boa repetibilidade ($n=5$; DPR = 5,5%) e reprodutibilidade ($n=5$; DPR = 2,5%).

Dispositivos descartáveis modificados com nanomateriais foram descritos na literatura para a determinação eletroquímica de AP, como no caso de um sensor eletroquímico baseado em eletrodo impresso de carbono (SPCE) modificado com óxido de grafeno reduzido [105]. O desempenho analítico do sensor apresentou uma faixa linear de concentração de $1,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com LOD de $7,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O SPCE-rGO registrou boa repetibilidade ($n = 5$; DPR = 0,7%) e reprodutibilidade ($n = 5$; DPR = 2,0%). a aplicabilidade do sensor desenvolvido quando testado com amostras reais enriquecidas também foi comprovada e validada usando o método padrão de titulação.

Um sensor eletroquímico baseado em um eletrodo descartável modificado com rGO e nanopartículas de ouro foi empregado na quantificação de AP [106]. O dispositivo SPCE-rGO-AuNPs obteve uma faixa linear de concentração de $1,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ cujo LOD foi determinado em de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A repetibilidade e reprodutibilidade foram avaliadas ($n = 5$; DPR até 1,8%). O sensor foi aplicado com sucesso na determinação de AP em óleo de palma e a validação do método foi realizada a partir da comparação estatística com o método oficial.

Até o momento, não há relatos de um método eletroquímico baseado em superfícies nanoestruturadas contendo MIP para a detecção de AP. Dessa forma, esta seção reporta o desenvolvimento de um sensor eletroquímico contendo rGO, MnNPs e filme molecularmente impresso de poli(L-Serina) para detecção e quantificação de AP. A Figura 23 ilustra as etapas de preparação do sensor proposto.

Figura 23 – Esquema ilustrativo das etapas de preparação do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP

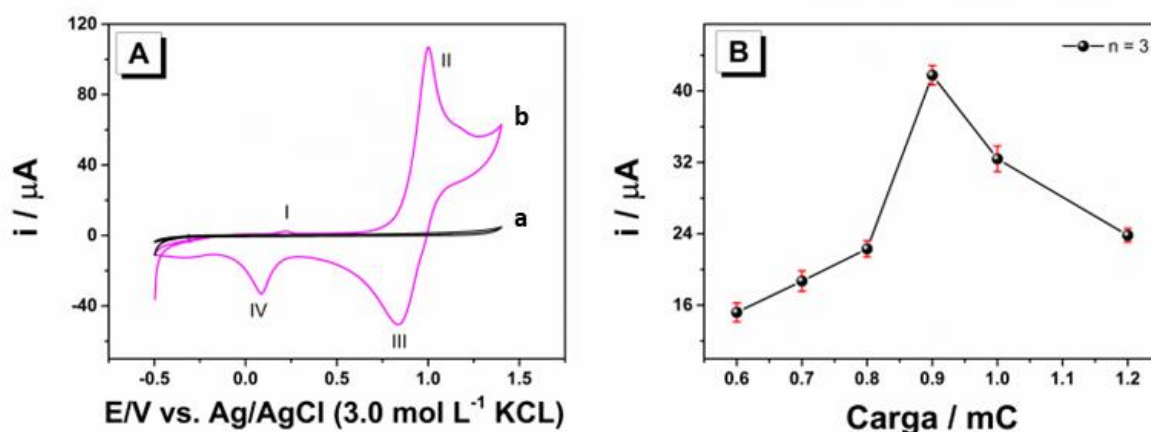


Fonte: Próprio autor (2024).

4.3.1 Modificação do GCE/rGO com nanopartícula de manganês

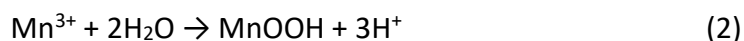
A eletrodeposição das MnNPs na superfície do sensor GCE/rGO foi controlada através da carga de eletrodépósito formado nesta superfície. Desta maneira, a voltametria cíclica foi empregada para diagnosticar os potenciais redox das espécies de manganês. A Figura 24 apresenta o voltamograma obtido para o eletrodo GCE/rGO usando uma solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 24 – (A) Estudo de otimização para eletrodeposição de MnNPs sobre o eletrodo GCE/rGO. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para (a) solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{MnO}_4\text{S.H}_2\text{O}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Efeito da carga do eletrodépósito de MnNPs sobre a corrente de pico anódico da sonda eletroquímica constituída de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ preparada em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

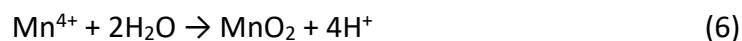


Fonte: Próprio autor (2024).

A partir disso, é possível observar nesta figura a presença dos picos I, II, III e IV que estão situados nos potenciais 0,22, 1,00, 0,84 e -0,09V. Inicialmente, o pico catódico III pode ser devido à redução de MnO_2 para MnOOH , que é ainda reduzido a Mn(II) na região potencial IV. Os picos I e II podem ser atribuídos à reação de oxidação de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e espécies $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$, respectivamente. Adicionalmente, os outros picos indicam o sucesso da formação das espécies MnO_2 [208,209]. As reações redox intrínsecas do processo de obtenção das MnNPs são apresentadas nas equações 1 – 6 [208,210–213].



Mecanismo de desprotonação



A carga empregada no processo de eletrodeposição de MnNPs foi otimizada utilizando uma sonda redox constituída de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Neste sentido, o potencial foi fixado em $+0,7 \text{ V}$ até a obtenção da carga desejada. A Figura 24B mostra que a corrente da sonda eletroquímica sofreu um considerável aumento em função da carga atingindo o valor ótimo em $0,9 \text{ mC}$, após este valor um decréscimo na magnitude de corrente é observado em detrimento à aglomeração das MnNPs.

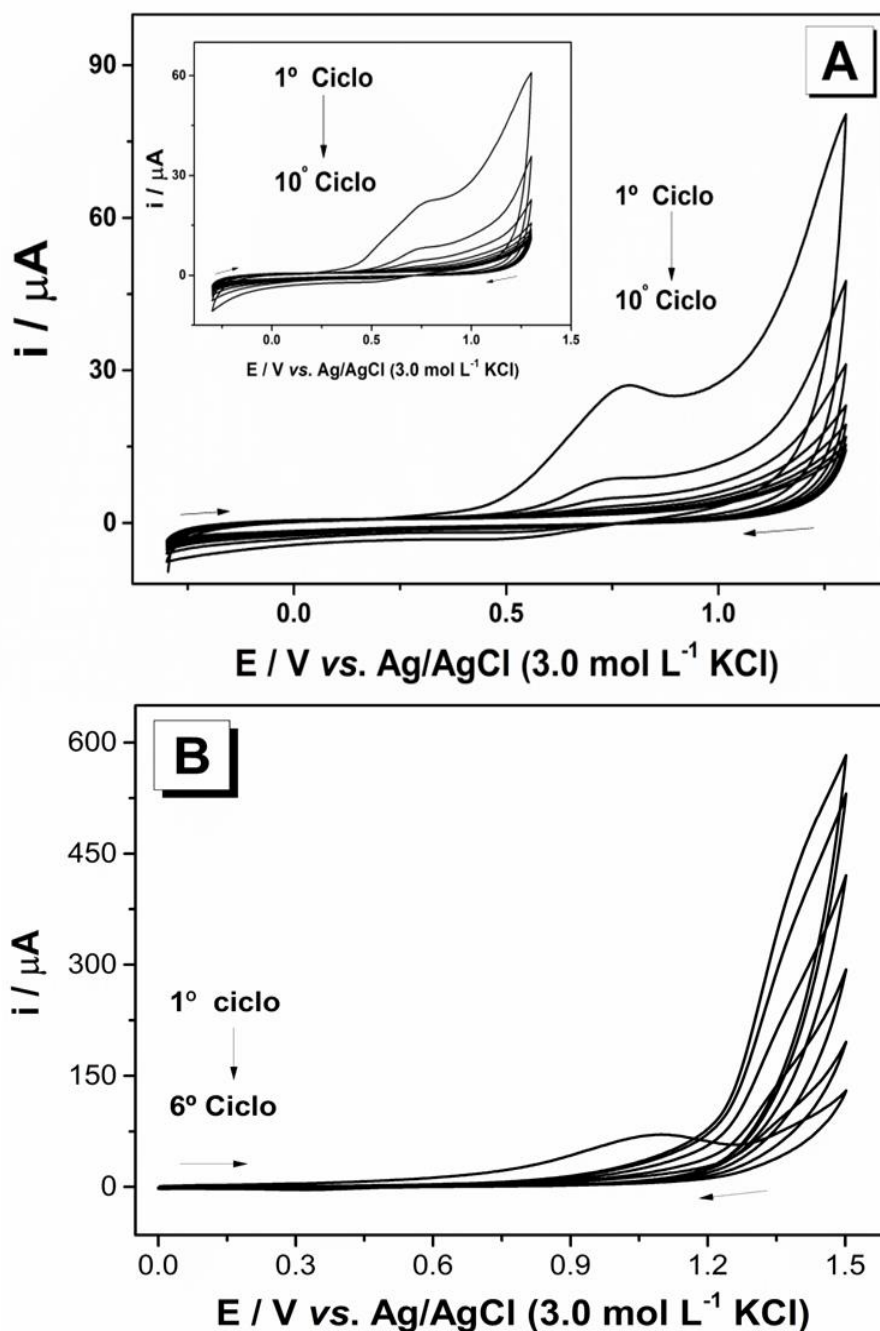
Conforme discussões anteriores, eletrodos recobertos com filmes metálicos possuem menor área eletroativa em comparação aos modificados com nanopartículas metálicas. Dessa forma, a carga de $0,9 \text{ mC}$ foi escolhida para a modificação da superfície do eletrodo GCE/rGO.

4.3.2 Eletrossíntese do filme molecularmente impresso de poli(L-Serina) sobre o eletrodo GCE/rGO/MnNP para detecção do ácido palmítico

A superfície do GCE foi modificada com rGO e decorada com MnNPs, que foram eletrodepositados via cronoamperometria conforme descrito na seção 3.7, resultando no eletrodo GCE-rGO-MnNPs. A Figura 25A mostra os voltamogramas de eletrossíntese dos filmes de poli(L-Serina) impressos e não impressos. Um pico anódico irreversível pode ser observado em $+0,82 \text{ V}$, indicando a formação de entidades radicais $\text{L-Ser}^{\bullet}$ que se combinam para formar uma rede polimérica na superfície nanoestruturada. Uma diminuição notável na magnitude da corrente ocorre desde o ciclo voltamétrico inicial de eletropolimerização, um fenômeno atribuído à adsorção do filme na superfície do eletrodo [98,135]. Após esse procedimento, as moléculas de AP permanecem presas dentro da estrutura polimérica devido às interações estabelecidas entre os grupos hidroxila presentes na molécula molde e os átomos de nitrogênio no filme de poli(L-Serina).

Figura 25 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para a eletrossíntese do filme molecularmente impresso de poli(L-Serina) ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de PA ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0). *Inserção:* Voltamogramas cíclicos obtidos para a eletrossíntese do filme não impresso de poli(L-Serina) ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) na ausência de PA. (B) Voltamogramas cíclicos obtidos a partir da superoxidação do

filme de poli(L-Serina) molecularmente impresso na superfície GCE/rGO/MnNPs usando uma solução fortemente alcalina (NaOH, 0,1 mol L⁻¹). Todos os experimentos foram realizados em uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹.



Fonte: Próprio autor (2024).

A inserção da Figura 25A mostra o perfil consistente dos voltamogramas na ausência de PA, corroborando a resposta não eletroativa da molécula na faixa de potencial utilizada para o processo de eletropolimerização. A remoção eletroquímica do PA foi realizada dentro de uma faixa de potencial de 0 V a +1,5 V vs. Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹), a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ usando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Nessas circunstâncias, o potencial

eletroquímico aplicado em conjunto com um meio que possui uma alta concentração do forte nucleófilo (OH^-) que promove a superoxidação do filme de poli(L-Serina), considerando que os grupos oxigenados são incorporados na cadeia polimérica, enfraquecendo as interações entre as moléculas de PA e suas cavidades de reconhecimento correspondentes, induzindo assim sua remoção.

4.3.3 Caracterização eletroquímica do GCE/rGO/MnNPs/MIP

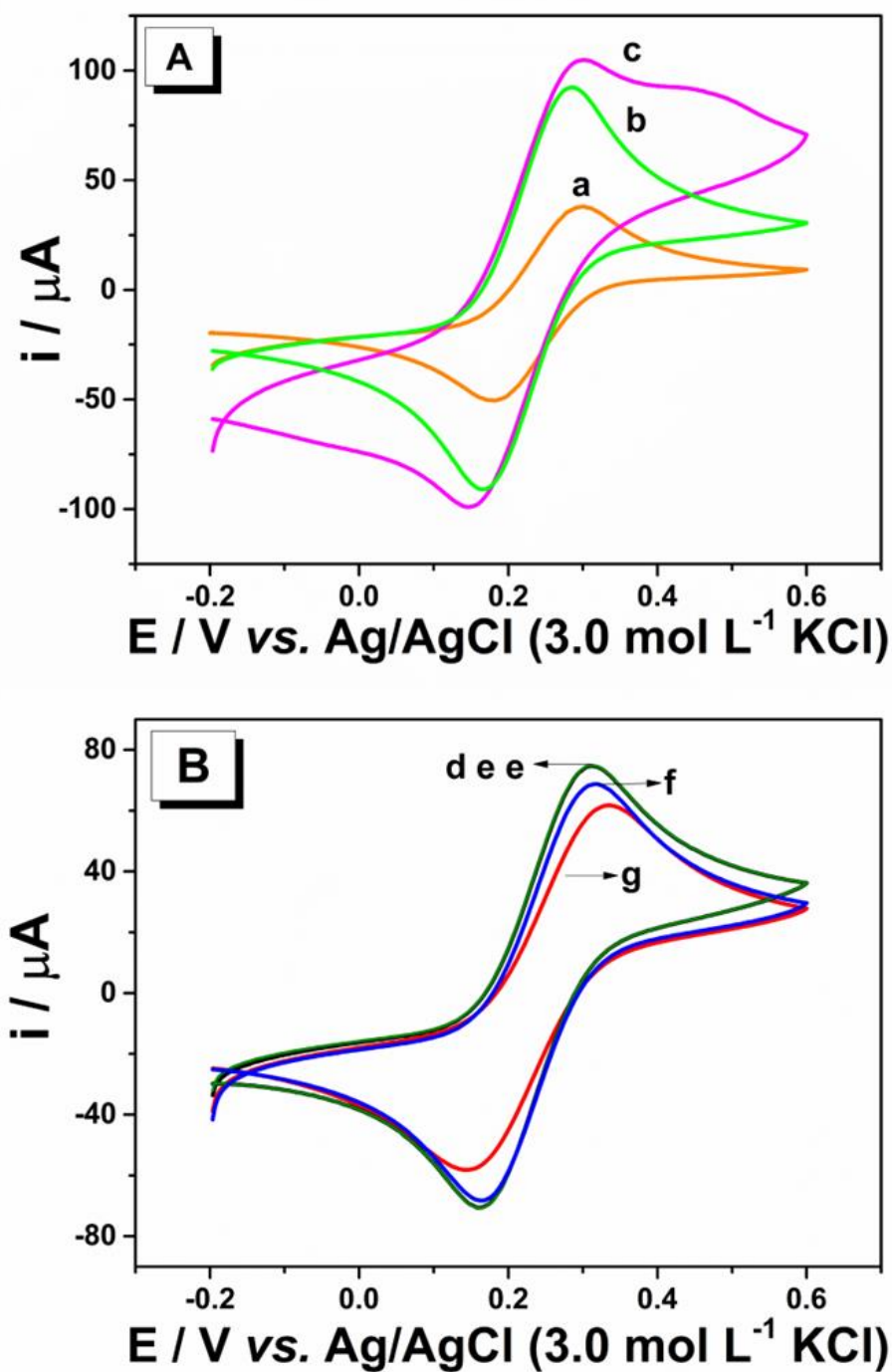
Após a criação das cavidades na estrutura polimérica, a caracterização eletroquímica foi conduzida por voltametria cíclica (Figura 26) e espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 27) para analisar todas as fases envolvidas na construção do sensor eletroquímico.

Uma sonda redox composta por uma solução de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada. A curva "a" representa a superfície do GCE, não modificada e exibindo um par de picos redox característicos de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na superfície do GCE. Na curva "b", é observado um aumento notável na corrente após a eletrodeposição de rGO na superfície do GCE (GCE/rGO). Este fato está relacionado com a expansão da área eletroativa do eletrodo. Além disso, o rGO serve como um substrato adequado para a deposição de nanopartículas e auxilia na imobilização do filme de poli(L-Serina) molecularmente impresso na superfície nanoestruturada. Seguindo a eletrodeposição de MnNPs para a formação de GCE-rGO-MnNPs na curva "c", é observada uma intensidade de sinal aumentada. Estas nanopartículas possibilitam uma melhoria na transferência de elétrons da sonda redox [78,179,214]. Esta etapa da construção do sensor apresentou um ganho de corrente estimado em 89%, em comparação com o GCE não modificado. Além disso, os sensores GCE/rGO/MnNPs/MIP e GCE/rGO/MnNP/NIP são ilustrados pelas curvas "d" e "e", respectivamente. Embora não apresentem uma diferença significativa na magnitude da corrente entre eles, é observada uma queda no sinal em relação à curva "c" como resultado do revestimento do filme condutor de poli(L-Serina), dificultando o acesso da sonda eletroquímica na superfície eletródica. Por outro lado, após a extração do AP de seus respectivos sítios de reconhecimento por meio da superoxidação do filme polimérico (curva "f"), observa-se um aumento no sinal em relação ao MIP. Esse fenômeno está relacionado às cavidades impressas formadas que estão livres para o acesso da sonda redox até a superfície do eletrodo. Além disso, ao realizar o processo de religação usando uma solução de PA a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) durante 10 minutos, é observada uma redução

substantial na intensidade de corrente da sonda redox na curva "g". Essa diminuição é atribuída à recombinação das moléculas de PA com os sítios presentes no filme polimérico, reduzindo o número de locais disponíveis para a sonda redox interagir com a superfície do eletrodo.

Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} para: (A) GCE (a), GCE/rGO (b), GCE/rGO/MnNPs (c), e (B) GCE/rGO/MnNPs/MIP (d) e GCE/rGO/MnNPs/NIP (e), GCE/rGO/MnNPs/MIP (f) após a superoxidação do filme polimérico, GCE/rGO/MnNPs/MIP (g) após o processo de religação utilizando uma solução de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de PA em solução de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) por 10 min. As medidas de CV foram realizadas usando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

$5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica



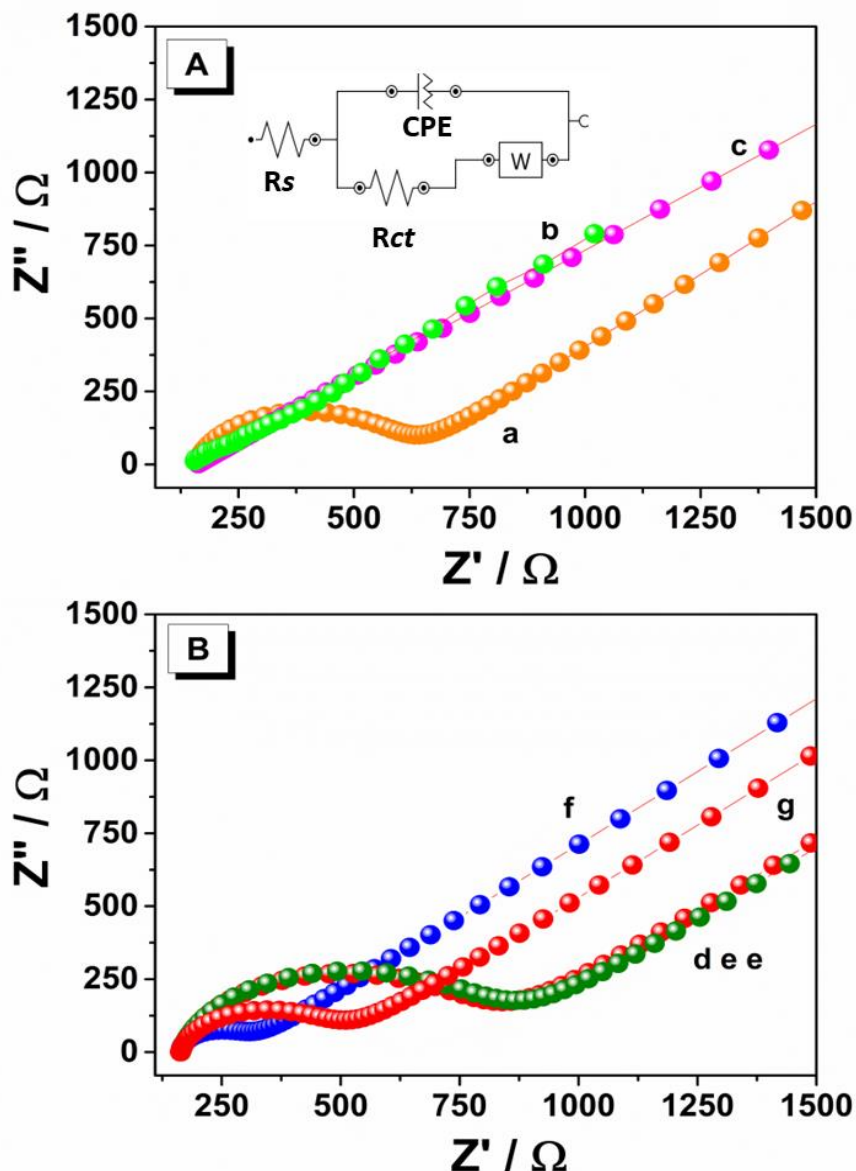
Fonte: Próprio autor (2024).

Os resultados de EIS obtidos para as etapas de fabricação do sensor apresentados na Figura 27. Inicialmente, pode-se observar que o GCE com uma superfície limpa exibe um valor de R_{ct} de 449Ω (curva "a"). Após a eletrodeposição de nanomateriais na superfície, é observada uma diminuição pronunciada em R_{ct} ; assim, o GCE/rGO e o GCE/rGO/MnNPs

(curvas "b" e "c") apresentam valores de R_{ct} de 28,9 Ω e 1,42 Ω , respectivamente (Figura 27A). Esse fenômeno está associado à área eletroativa ampliada do eletrodo após a formação de nanofolhas de grafeno, que facilitam efetivamente a transferência de carga na interface eletrodo/solução [128,135,199]. Além disso, nenhum semicírculo é discernível após a modificação do eletrodo GCE/rGO com MnNPs, indicando que a integração dessas nanopartículas nas nanofolhas de grafeno expande a área eletroativa do eletrodo. A presença desses nanomateriais aumenta a rugosidade da superfície do eletrodo, promovendo a aderência e expansão da estrutura polimérica durante o processo de eletrossíntese. Após a eletropolimerização dos filmes GCE/rGO/MnNPs/MIP e GCE/rGO/MnNP/NIP, representados pelas curvas "d" e "e" (Figura 27B), os valores médios de R_{ct} registrados foram em torno de 639 Ω . No entanto, o filme NIP exibiu um aumento de 4,6% na resistência de transferência de carga, uma mudança atribuída à ausência de formação de cavidades dentro da estrutura polimérica, reforçando assim a criação de um filme condutor na superfície do eletrodo. A curva "f" corresponde ao MIP após o processo de extração eletroquímica do PA, onde uma diminuição do R_{ct} para 132 Ω é observada devido à formação de cavidades de reconhecimento que facilitam o acesso da sonda à superfície do sensor. Por outro lado, a religação das moléculas a essas cavidades usando uma solução de AP $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em uma solução PB (0,10 mol L⁻¹, pH 7,0) por 10 minutos resultou no aumento da resistência de transferência de carga, como evidenciado na curva "g" (R_{ct} = 320 Ω). Esse aumento pode ser atribuído à ocupação das cavidades pelas moléculas de AP, este fator dificulta o acesso da sonda na superfície do eletrodo. Esses fatos experimentais corroboram a conclusão bem-sucedida de todas as fases na construção da plataforma eletroquímica projetada para a detecção de AP.

Figura 27 – Diagramas de Nyquist obtidos em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,010 Hz usando um potencial fixo de 0,22 V e uma amplitude de potencial (RMS) de 10 mV para: para: (A) GCE (a), GCE/rGO (b), GCE/rGO/MnNPs (c), e (B) GCE/rGO/MnNPs/MIP (d) e GCE/rGO/MnNPs/NIP (e), GCE/rGO/MnNPs/MIP (f) após a superoxidação do filme polimérico, GCE/rGO/MnNPs/MIP (g) após o processo de religação utilizando uma

solução de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de PA em solução de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) por 10 min. As medidas de EIS foram realizadas usando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

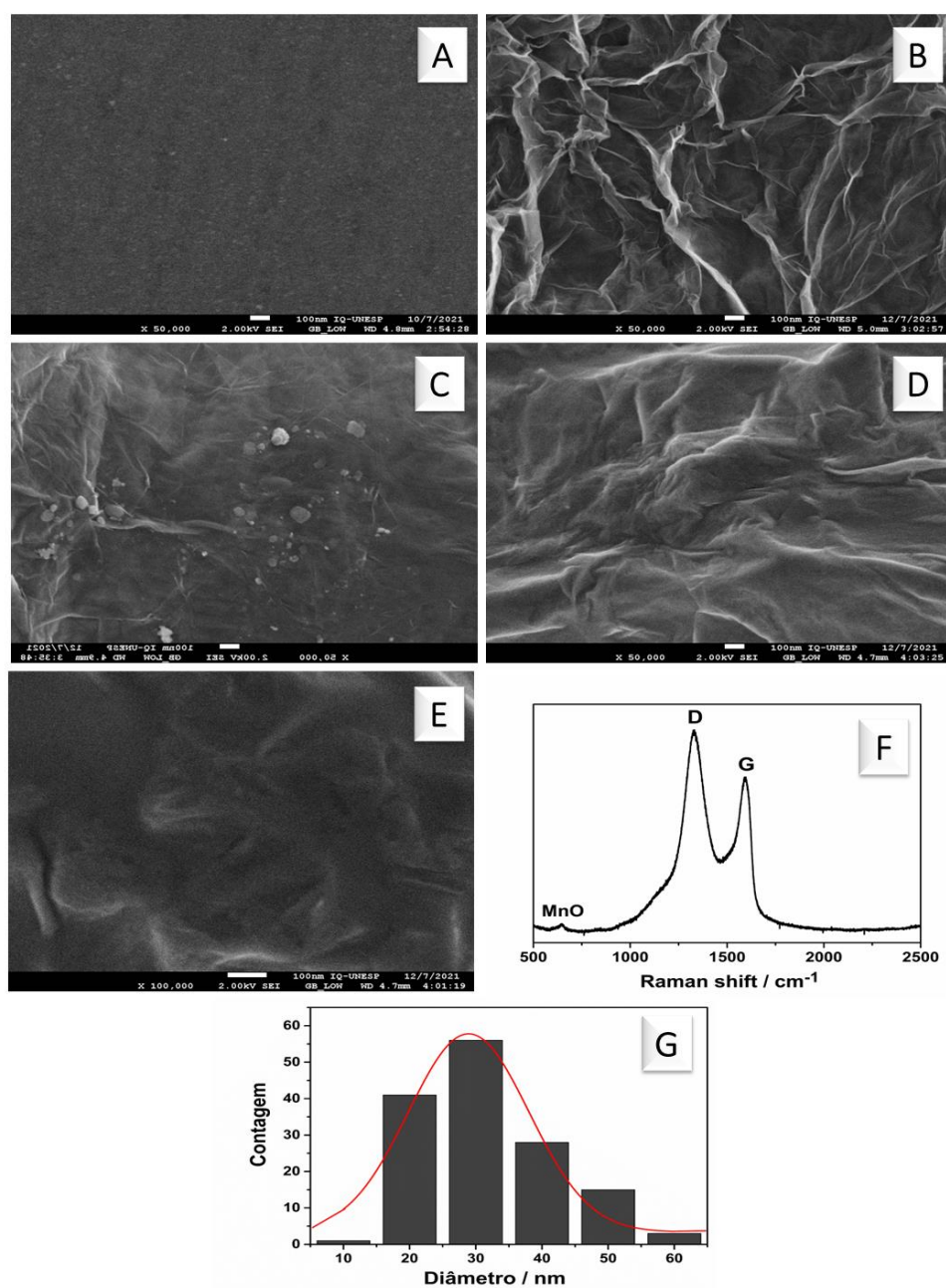
4.3.4 Caracterização da superfície do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP

Avaliações morfológicas do dispositivo GCE/rGO/MnNPs/MIP foram realizadas por meio de SEM-FEG. A Figura 28A exibe uma superfície uniforme sem modificações. O eletrodo modificado com rGO é mostrado na Figura 28B, onde uma superfície com alta rugosidade, atribuída à presença de nanofolhas de grafeno, pode ser observada. A presença de MnNPs é representada na Figura 28C, mostrando uma distribuição não uniforme ao longo da extensão da superfície, formando aglomerados. Os dispositivos GCE/rGO/MnNPs/MIP (Figura 28D) e

GCE/rGO/MnNPs/NIP (Figura 28E), após a eletrossíntese, apresentam uma cobertura mais densa, com os nanomateriais cobrindo a superfície modificada; assim, as imagens indicam que o filme de poli(L-Serina) foi eletropolimerizado com sucesso na superfície do sensor proposto.

Figura 28 – Imagens de SEM para: GCE sem modificações (A), (B) GCE/rGO, (C) GCE/rGO/MnNP, (D) GCE/rGO/MnNPs/MIP e (E) GCE/rGO/MnNP/NIP após o processo de eletropolimerização, (F) Espectro RAMAN

para o eletrodo GCE/rGO/MnNPs e (H) histograma para a distribuição de tamanho das MnNPs eletrodepositadas sobre a superfície do eletrodo GCE/rGO (n = 144).



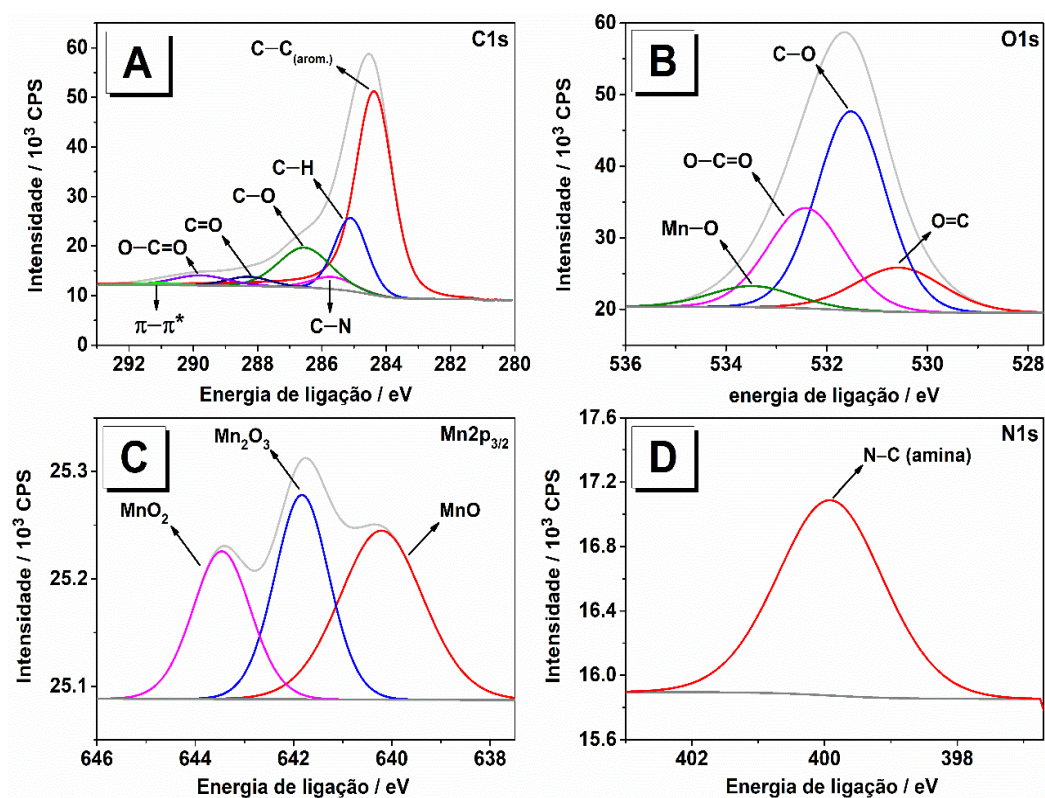
Fonte: Próprio autor (2024).

O eletrodo também foi caracterizado por espectrometria Raman. A Figura 28F exibe duas bandas típicas de materiais carbonáceos: a banda D em 1329 cm^{-1} , atribuída a vibrações fora do plano devido a defeitos presentes em estruturas de carbono, e a banda G em 1593 cm^{-1} , associada a vibrações no plano de átomos de carbono sp^2 [215]. Além disso, uma banda observada em 648 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento simétrico da ligação MnO

[216,217], o que confirma a presença de MnNPs na superfície do eletrodo. Adicionalmente, o histograma apresentado na Figura 28 G, indica que as MnNPs apresentaram um diâmetro médio de 33 nm ($n = 144$).

O eletrodo GCE/rGO/MnNPs/MIP foi caracterizado por XPS (Figura 29) para identificar a natureza das ligações químicas presentes em sua superfície.

Figura 29 – Espectros de XPS de alta resolução deconvoluídos para: (A) C 1s, (B) O 1s, (C) Mn 2p_{3/2} e (D) N 1s.



Fonte: Próprio autor (2024).

Após a eletrodeposição de rGO, o espectro de C1s (Figura 29A) mostra picos em 284,4, 285,1, 286,5, 288,3, 289,8 e 291,1 eV para as ligações C-C (sp^2), C-CH, C-O (álcool/éter), C=O, O-C=O e ligações $\pi-\pi^*$ (sistemas conjugados), respectivamente [218,219]. Além disso, um pico foi observado em 285,7 eV para a ligação C-N [218], que foi atribuída à presença do filme de poli (serina) na superfície do eletrodo. O espectro de O1s (Figura 29B) mostra picos para os grupos oxigenados presentes na estrutura de rGO: O=C (531,5 eV), O-C (532,4 eV) e O-C=O (533,5 eV) [218,219]. Além disso, um pico foi observado em 533,5 eV para a ligação Mn-O, confirmando que a funcionalização das folhas de rGO com MnNPs foi realizada com sucesso. O espectro de Mn 2p_{3/2} (Figura 29C) exibe picos em 640,2, 641,8 e 643,5 eV para as espécies MnO, Mn₂O₃ e MnO₂, respectivamente. Esses resultados confirmam que os MnNPs estão

presentes na superfície do eletrodo na forma de óxidos de Mn^{+2} , Mn^{+3} e Mn^{+4} [220]. O espectro de N1s (Figura 29D) mostra um pico em 399,9 eV para a ligação C–N de aminas [218,219], que foi atribuída à presença da matriz de poli(Ser) na superfície do GCE/rGO/MnNP.

4.3.5 Avaliação dos parâmetros experimentais para a fabricação do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP

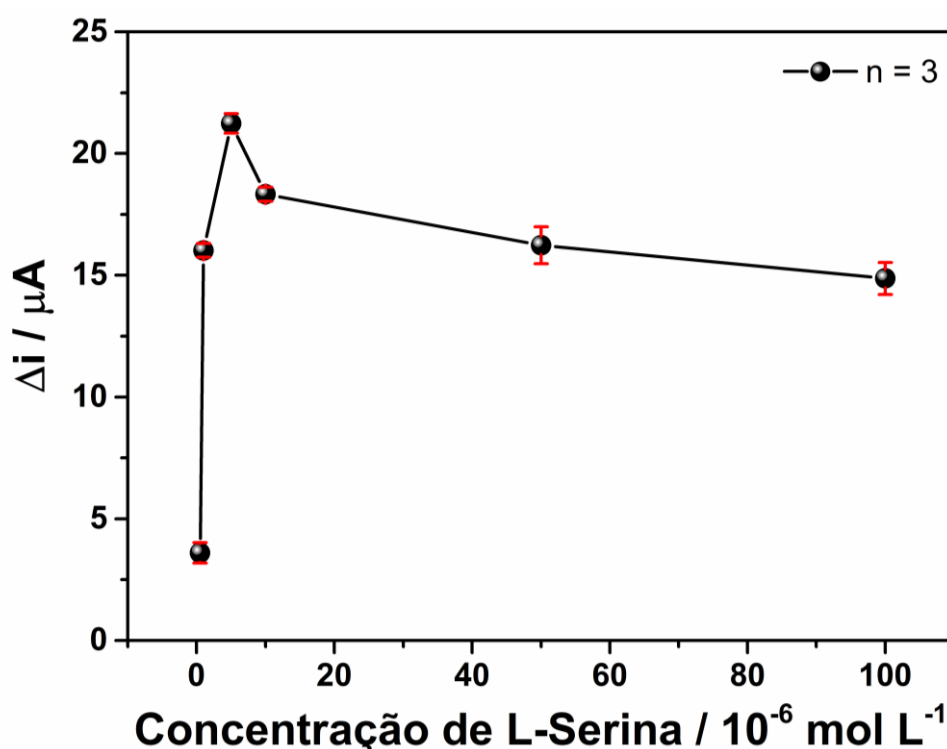
De acordo com as discussões em seções anteriores, parâmetros experimentais inerentes a fabricação dos filmes molecularmente impressos precisam ser avaliados criteriosamente para a construção de um dispositivo com alta performance de reconhecimento da molécula molde. Assim, nesta etapa foram avaliados os seguintes parâmetros: a concentração de L-Serina necessária para a eletropolimerização, o número de ciclos voltamétricos e o pH da solução envolvidos na eletrossíntese do filme MIP, o número de ciclos voltamétricos necessários para a remoção da molécula molde da estrutura polimérica, o pH da solução de religação e o tempo requerido para a recombinação das moléculas de AP nas cavidades impressas. Todos esses parâmetros foram otimizados por DPV utilizando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica. A performance do eletrodo GCE/rGO/MnNPs/MIP para detecção de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de AP foi avaliada através da diferença de corrente (Δi) da sonda eletroquímica antes e após o processo de religação.

4.3.5.1 Efeito da concentração monomérica necessária para a eletrossíntese do filme molecularmente impresso de poli(L-Serina)

Um dos principais parâmetros que afetam diretamente a espessura do filme molecularmente impresso é a concentração do monômero utilizado no processo de eletrossíntese. Neste estudo, a concentração de AP permaneceu constante ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), enquanto a concentração de L-Ser foi avaliada na faixa de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 30, é possível observar o valor máximo de variação de corrente ($21,2 \mu\text{A}$) na concentração de L-Ser de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Após isso, é apresentado um decaimento gradual da resposta; esse efeito é inerente ao menor número de cavidades formadas no sensor. Dessa forma, à medida que a concentração de L-Ser é aumentada, compromete a seletividade da resposta eletroquímica, considerando que, com maior espessura, o processo de remoção da molécula molde torna-se ineficiente. Por outro lado, em concentrações monoméricas mais

baixas, a interação com as moléculas de AP é difícil, assim, cavidades com baixa seletividade são formadas devido à aglomeração de AP na estrutura do filme polimérico.

Figura 30 – Influência da concentração de L-Serina sobre a resposta do eletrodo durante a eletropolimerização. A resposta do sensor foi monitorada por DPV utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



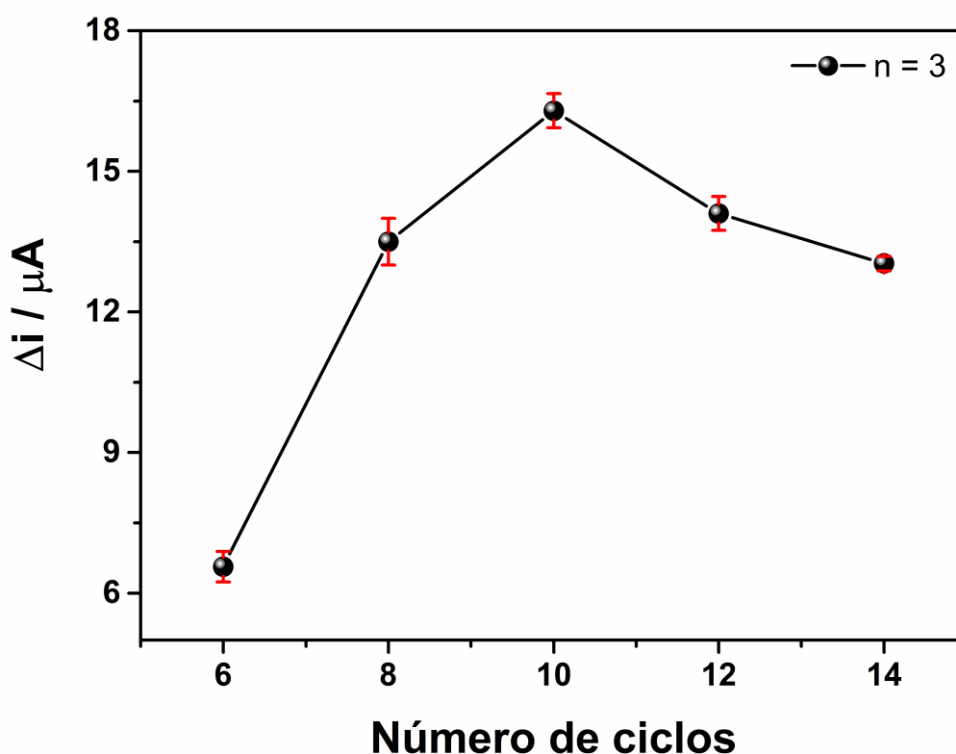
Fonte: Próprio autor (2024).

4.3.5.2 Efeito da quantidade de ciclos voltamétricos no processo de eletropolimerização

Outro fator relevante para controlar a espessura do filme polimérico é o número de ciclos voltamétricos utilizados no processo de eletropolimerização, o qual está relacionado à sensibilidade do dispositivo obtido devido a espessura do filme formado. Assim, uma solução de PB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) contendo uma solução $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de AP para $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-Ser foi preparada para a eletropolimerização do filme de poli(L-Serina), o qual foi realizado via CV no intervalo de potencial de $-0,3 \text{ V}$ a $1,3 \text{ V}$ (50 mV s^{-1}). Neste estudo, o valor máximo da magnitude da corrente é obtido em 10 ciclos voltamétricos e uma redução na resposta é apresentada a partir deste número de ciclos (Figura 31).

Figura 31 – Influência do número de ciclos voltamétricos sobre a resposta do eletrodo durante a eletropolimerização de poli(L-Serina) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de AP para $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em PB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

L⁻¹, pH 7,0). A resposta do sensor foi monitorada por DPV utilizando K₃[Fe(CN)₆] 5,0×10⁻³ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

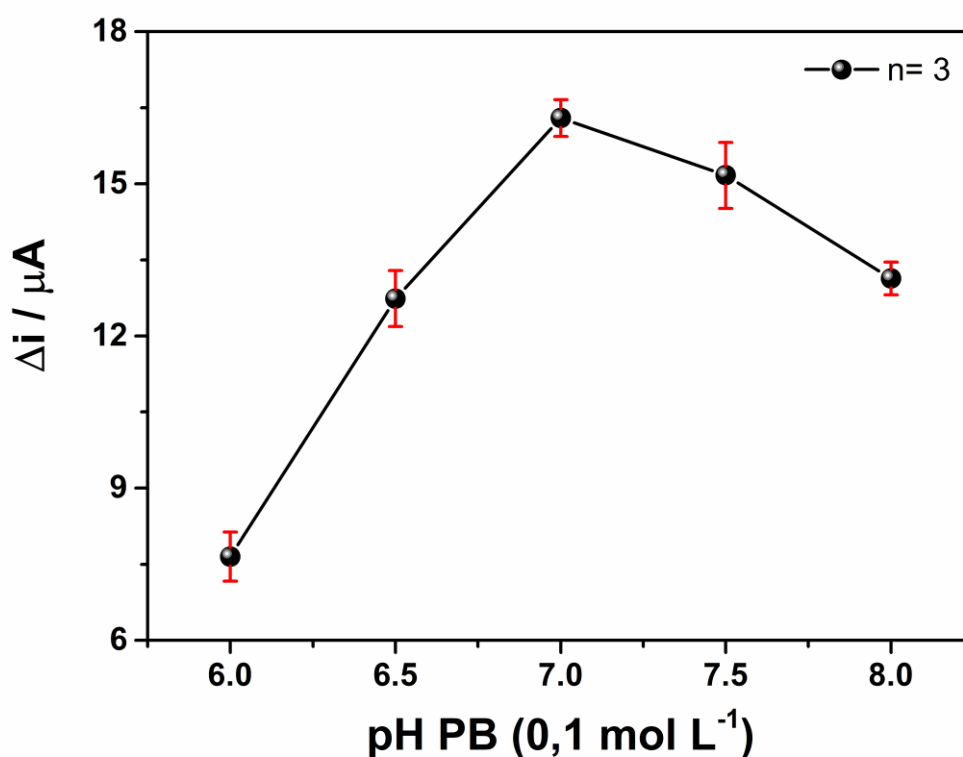
O valor máximo da resposta de corrente ($\Delta i = 16,3 \mu A$) foi obtido com a aplicação de 10 ciclos voltamétricos para a eletropolimerização. Como pode ser observado, com menos ciclos, a resposta é menor devido a quantidade de cavidades impressas formadas na rede polimérica ser reduzida [98]. No entanto, com a aplicação de mais de 10 ciclos, a resposta diminui significativamente, devido à formação de um filme mais espesso, cuja seletividade é menor apresentando cavidades de reconhecimento mais inacessíveis, dificultando o processo de religação e a difusão da sonda eletroquímica até a superfície do sensor GCE/rGO/MnNPs, consequentemente levando a uma perda de sensibilidade [98,179]. Portanto, 10 ciclos voltamétricos garantem uma espessura que favorece a resposta ótima do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP.

4.3.5.3 Efeito do pH na solução de eletropolimerização

Na etapa de obtenção do filme molecularmente polimérico de poli(L-Serina), também foi avaliada a influência do pH tendo em vista sua influência na interação entre monômero e

molécula molde. Nesta avaliação, o processo de eletropolimerização foi monitorado sob valores de pH variáveis usando uma solução de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). A faixa analisada compreende os valores de pH de 6,0 a 8,0. A Figura 32 mostra que o sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP apresentou a melhor resposta analítica a pH 7,0, pois em valores de pH mais baixos a resposta diminui consideravelmente. Assim, os resultados obtidos indicam que o meio neutro promove uma melhor interação entre as unidades monoméricas e as moléculas de AP [179]. Portanto, esse valor de pH (7,0) foi fixado para realizar o processo de eletropolimerização.

Figura 32 – Influência do pH sobre a resposta do eletrodo durante o processo de eletropolimerização de poli(L-Serina) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de AP para $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A resposta do sensor foi monitorada por DPV utilizando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

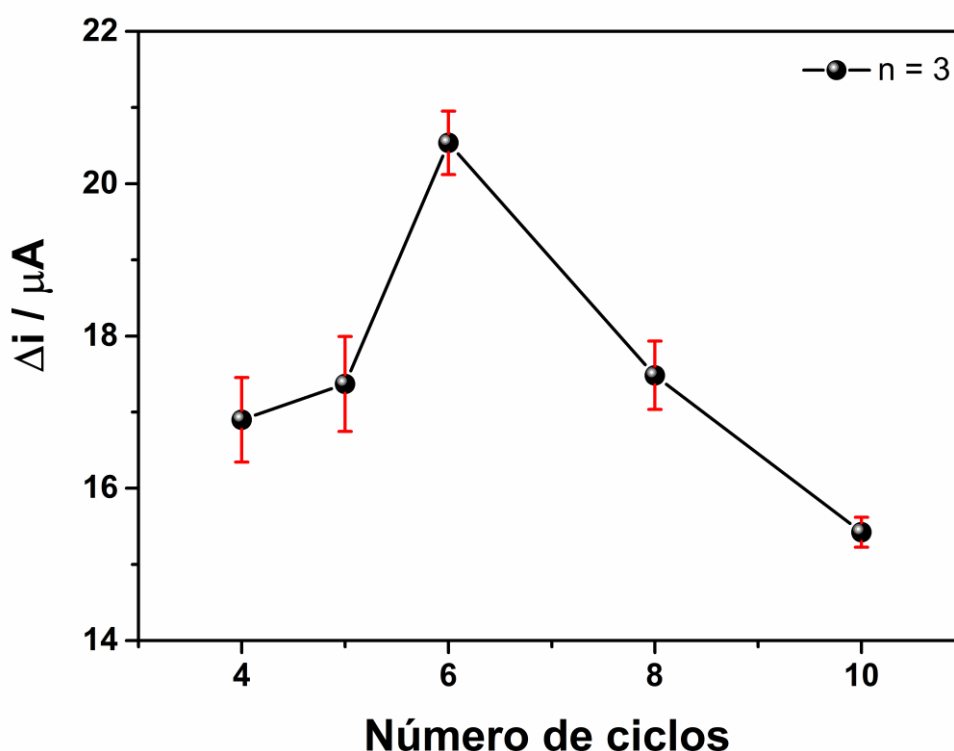
4.3.5.4 Efeito da quantidade de ciclos voltamétricos no processo de extração da molécula molde

O processo de remoção da molécula de AP do dispositivo GCE/rGO/MnNPs/MIP é um fator importante na impressão de cavidades de reconhecimento seletivo. Nesse sentido, para

a exclusão da molécula, uma solução de NaOH que atua como nucleófilo forte pode quebrar as ligações de hidrogênio estabelecidas entre o monômero e as moléculas de AP. Dessa forma, a remoção eletroquímica tornou-se uma alternativa eficiente para a extração; assim, a superoxidação do filme polimérico de p-Ser foi realizada em solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $+ 1,5 \text{ V}$ (50 mV s^{-1}). É possível observar que em uma faixa de potencial elevada, associada a uma solução fortemente alcalina, o filme polimérico de poli(L-Ser) é superoxidado; assim, os grupos oxigenados são inseridos na estrutura polimérica, causando uma diminuição da carga catiônica no átomo de N, o que possibilita a remoção da carga negativa da molécula de AP. Sabendo disso, a superoxidação da estrutura polimérica pode criar cavidades complementares à forma, tamanho e funcionalidade da molécula de AP. Assim, o número de ciclos voltamétricos para extrair a molécula molde foi avaliado na faixa de 4 a 10 ciclos (Figura 33).

Figura 33 – Influência do número de ciclos voltamétricos sobre a resposta do eletrodo durante o processo de extração da molécula de AP usando uma solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A resposta do sensor foi monitorada por DPV

utilizando $K_3[Fe(CN)_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

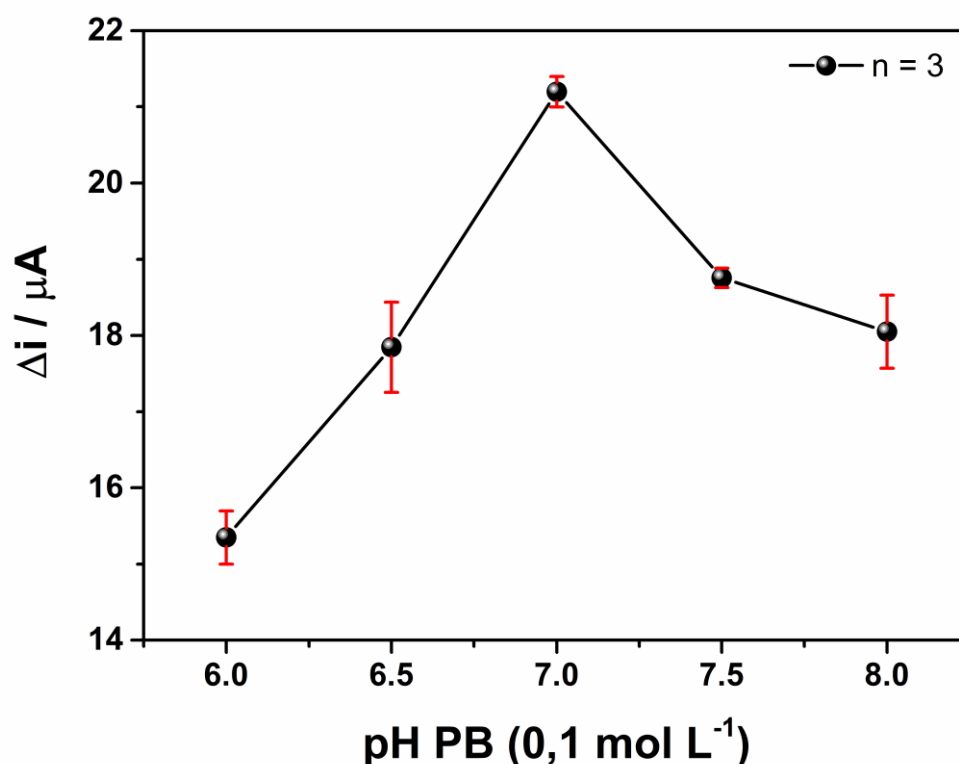
Ao analisar os dados, observa-se que a resposta máxima do sensor foi alcançada com 6 ciclos, apresentando também um desvio padrão menor em relação aos demais. No entanto, em números de ciclos inferiores a 6, o processo de superoxidação é ineficiente para a remoção completa da molécula molde. Quando o número de ciclos excede o ótimo, observa-se uma ruptura do filme, o que pode estar relacionado à superoxidação ostensiva do filme, causando um aumento significativo no número de grupos oxigenados. Assim, o número de ciclos voltamétricos para a superoxidação do filme poli(L-Serina) foi definido em 6 para a realização dos experimentos.

4.3.5.5 Efeito do pH da solução de religação

O desempenho analítico do eletrodo também é influenciado pela concentração de íons hidrogênio da solução. Neste estudo, uma faixa de pH de 6,0 a 8,0 foi usada para monitorar a alteração da corrente. Consequentemente, a Figura 34 apresenta um aumento significativo na corrente em pH 7,0, até que um aumento adicional nesse valor promova uma diminuição

na resposta do sensor eletroquímico. A literatura aponta que o pH fisiológico é o meio ideal para os bioaminoácidos; assim, o pH 7,0 foi definido para os estudos [221,222].

Figura 34 – Influência do pH sobre a resposta do eletrodo durante o processo de religação utilizando soluções de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de AP. A resposta do sensor foi monitorada por DPV utilizando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



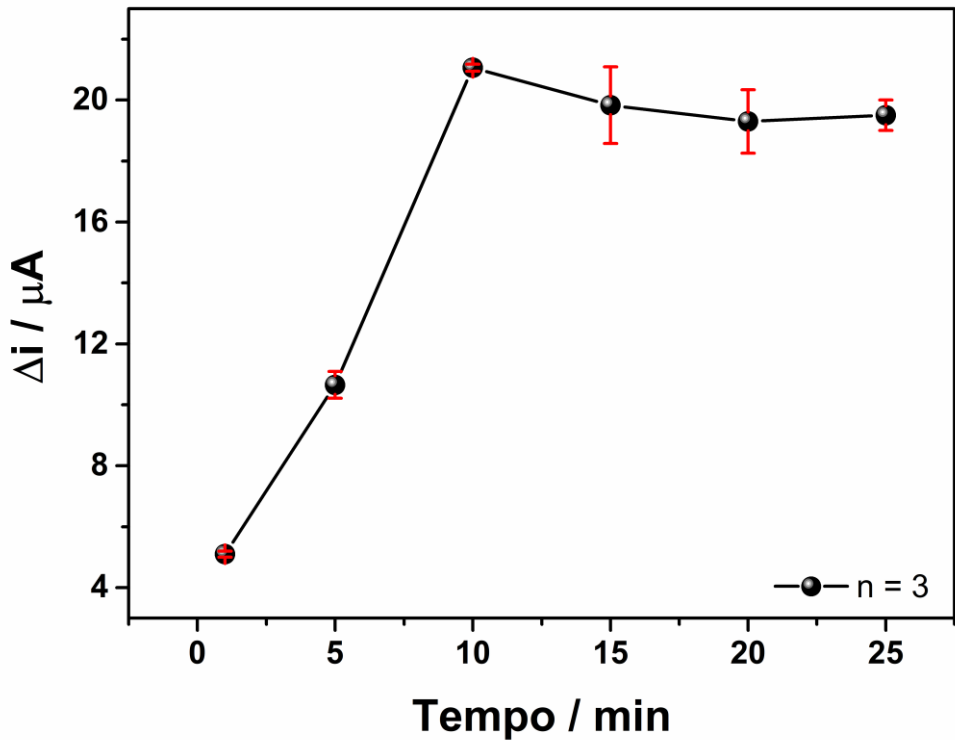
Fonte: Próprio autor (2024).

4.3.5.6 Efeito do tempo requerido para a religação das moléculas molde à estrutura de poli(L-Ser)

O tempo de religação influencia significativamente a detectibilidade das cavidades impressas na estrutura polimérica durante o processo de recombinação das moléculas de AP. Neste estudo, o dispositivo foi imerso em uma solução de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de AP, sob agitação lenta por um intervalo de tempo variando de 1 min a 25 min. O desempenho do dispositivo GCE/rGO/MnNPs/MIP foi monitorado registrando as variações na magnitude da corrente medida na sonda redox. Consequentemente, observou-se um aumento significativo na corrente de pico à medida que o tempo de religação aumentava, atingindo um valor máximo após 10 min. No entanto, como mostrado na Figura 35, na faixa de 10 min a 30 min, a corrente permaneceu sem mudança significativa, indicando

um equilíbrio de religação entre a molécula de AP e as cavidades de reconhecimento. Assim, o período de 10 min é ideal para a religação em estudos futuros.

Figura 35 – Influência do tempo sobre a resposta do eletrodo durante o processo de religação usando soluções de PB ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0) contendo $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de AP. A resposta do sensor foi monitorada por DPV utilizando $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica.



Fonte: Próprio autor (2024).

A Tabela 13 mostra os parâmetros avaliados durante os estudos de otimização, os intervalos investigados para cada variável, e as condições otimizadas para a preparação e utilização do eletrodo GCE/rGO/MnNPs/MIP.

Tabela 10 – Otimização dos parâmetros experimentais que influenciam a performance analítica do eletrodo GCE/rGO/MnNPs/MIP.

Parâmetros	Intervalos estudados	Condições otimizadas
Concentração de L-Ser (mol L^{-1})	$5,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$
Número de ciclos	6 – 14	10
pH da solução de eletropolimerização	6,0 – 8,0	7,0
Número de ciclos de extração	4 – 10	6

pH da solução de religação	6,0– 8,0	7,0
Tempo de religação (min)	1 – 25	10

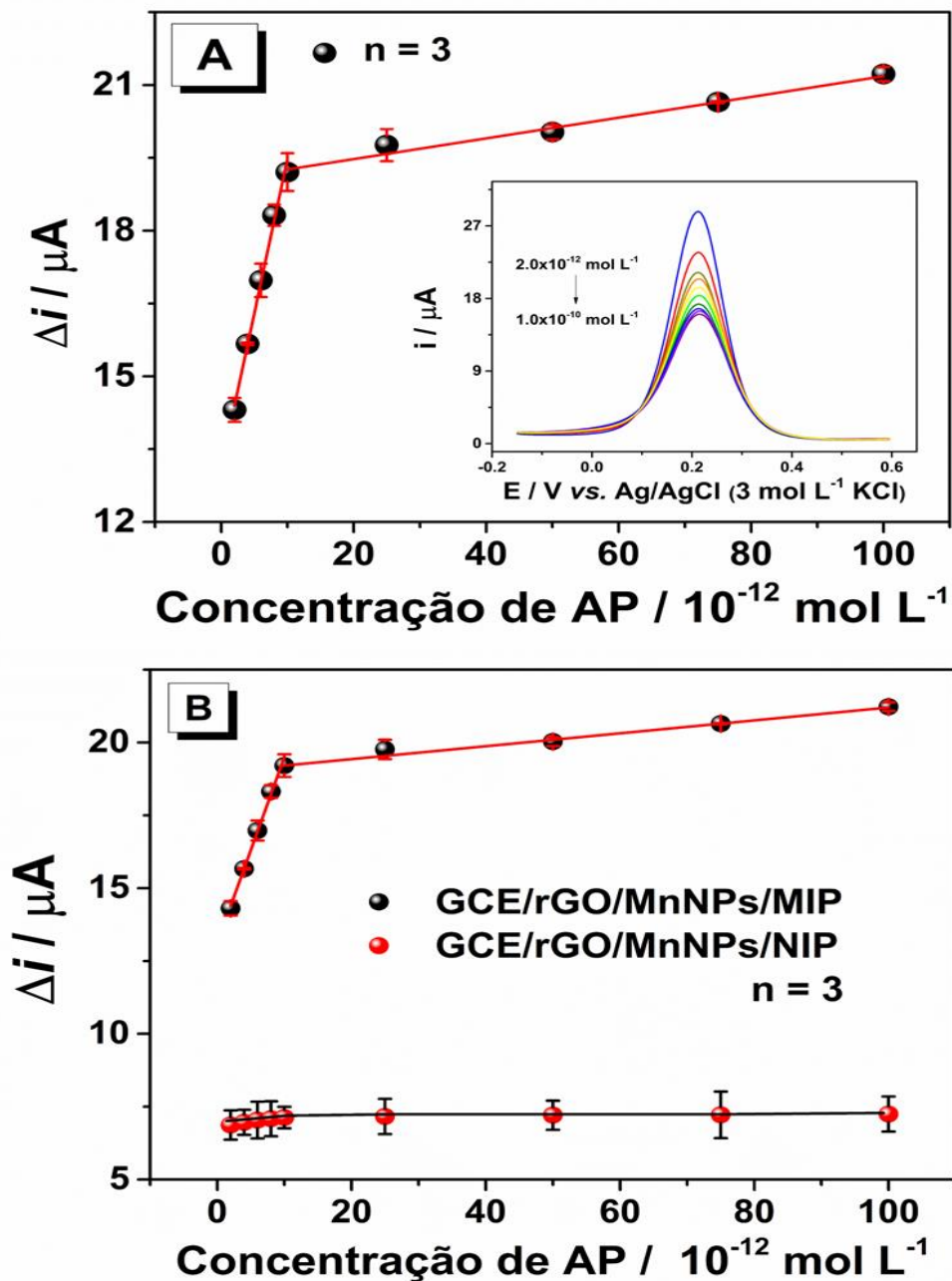
4.2.6 Desempenho analítico do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP

O desempenho analítico do sensor proposto foi avaliado após a otimização dos parâmetros experimentais. As análises foram realizadas por meio de DPV utilizando uma solução tampão PB (0,1 mol L⁻¹; pH 7,0) contendo concentrações variadas de AP para o processo de religação das moléculas nas cavidades formadas na rede polimérica de poli(L-Serina) após 10 minutos. A performance analítica deste dispositivo para o reconhecimento de AP foi avaliada por DPV utilizando K₃[Fe(CN)₆] 5,0×10⁻³ mol L⁻¹ em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como sonda eletroquímica.

Comumente, sensores baseados em MIPs têm duas faixas de concentração (Figura 36). Este fato pode ser explicado pela diferença na afinidade entre as cavidades de reconhecimento formadas na estrutura polimérica e a molécula modelo. Assim, em baixas concentrações de AP, há interação com os sítios de impressão de alta afinidade presentes na região superficial do MIP. Além disso, à medida que a concentração do analito aumenta, ocorre a ocupação de sítios localizados dentro da estrutura polimérica que têm baixa afinidade devido à sua dificuldade de acesso, causando um declínio na inclinação da curva analítica e, conseqüentemente, uma diminuição na sensibilidade [179].

A inserção da Figura 36A mostra as respostas dos DPVs, onde é possível observar uma diminuição no pico de corrente inversamente proporcional à concentração de AP. Este fato demonstra a ocupação das cavidades de reconhecimento formadas na estrutura polimérica do filme pelas moléculas de AP, bloqueando a chegada da sonda redox à superfície do dispositivo. No entanto, a diminuição na magnitude da corrente da sonda eletroquímica é proporcional à concentração de AP. Assim, são observadas duas faixas lineares de concentração de AP (Figura 36A): 2,0 × 10⁻¹² mol L⁻¹ a 1,0 × 10⁻¹¹ mol L⁻¹ e 1,0 × 10⁻¹¹ mol L⁻¹ a 1,0 × 10⁻¹⁰ mol L⁻¹.

Figura 36 – (A) Curva analítica obtida para o sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP na faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-12}$ mol L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹. Inserção: DPVs obtidas após o processo de religação por 10 minutos utilizando soluções de PB (0.10 mol L⁻¹, pH = 7.0) contendo diferentes concentrações de AP. (B) Comparação das curvas analíticas obtidas para os sensores GCE/rGO/MnNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/NIP. Todas as medições foram realizadas utilizando 5.0×10^{-3} mol L⁻¹ K₃[Fe (CN)₆] em solução de KCl 0.10 mol L⁻¹ como sonda redox. As replicatas dos experimentos foram realizadas com diferentes sensores.



Fonte: Próprio autor (2024).

Uma comparação entre as curvas analíticas obtidas para os sensores GCE/rGO/MnNPs/MIP e GCE/rGO/MnNP/NIP é apresentada na Figura 36 B, onde é observado

que a intensidade da magnitude da corrente obtida para o GCE/rGO/MnNPs/NIP é significativamente menor do que as apresentadas para o sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP, esse fator está relacionado ao efeito de adsorção não específica do PA na estrutura polimérica poli(L-Serina) [98]. Desta forma, os resultados obtidos confirmam a ausência de cavidades seletivas para a detecção da molécula modelo na superfície do GCE/rGO/MnNPs/NIP e indicaram que o sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP apresenta melhor desempenho analítico em termos de detecção de AP. Dessa forma, a primeira faixa de concentração linear ($2,0 \times 10^{-12}$ mol L⁻¹ a $1,0 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹) representada pela equação de regressão linear: $\Delta i (A) = 6,2 \times 10^5 CPA + 1,7 \times 10^{-7}$ ($R^2 = 0,9940$) foi utilizada para calcular as figuras de mérito: LOD e sensibilidade amperométrica (AS), com os valores obtidos sendo $8,6 \times 10^{-13}$ mol L⁻¹, $2,0 \times 10^{-12}$ mol L⁻¹ e $6,2 \times 10^5$ $\mu A L mol L^{-1}$, respectivamente.

O sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP teve seu desempenho comparado em termos de LOD e faixa de concentração linear com outras metodologias baseadas em cromatografia previamente relatadas na literatura. Como observado na Tabela 11, o sensor eletroquímico apresentou um LOD significativamente menor em comparação com outros métodos analíticos para a detecção e quantificação de PA. Além disso, entre as principais vantagens do método desenvolvido, destaca-se o tratamento de amostras simples para as análises, juntamente com a alta sensibilidade do método associada à utilização de nanomateriais (rGO e MnNPs) para modificação. O uso de aminoácidos como monômeros naturais adiciona características biodegradáveis ao dispositivo, o que é interessante do ponto de vista da química verde.

Tabela 11 – Comparação dos métodos analíticos de determinação do AP

Métodos Analíticos	Faixa linear (mol L ⁻¹)	LOD (mol L ⁻¹)	Ref..
TNT ^a	$2,3 \times 10^{-3} - 6,2 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	[104]
HPLC ^b	$3,9 \times 10^{-6} - 5,8 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	[53]
SPCE-rGO-AuNPs ^c	$1,9 \times 10^{-4} - 8,3 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$	[106]
GC-MS-MIQ ^d	$2,7 \times 10^{-4} - 1,9 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-5}$	[223]
GC-MS ^e	$2,8 \times 10^{-4} - 1,3 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-5}$	[224]
SPCE-rGO ^f	$1,9 \times 10^{-4} - 8,3 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$	[105]
UPLC-MS/ MS ^g	$7,8 \times 10^{-4} - 1,9 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-6}$	[71]
GC-FID ^h	$7,4 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-6}$	[225]

GC-FID ^h	$7,4 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-6}$	[226]
APGC/Q-TOF MS ⁱ	$1,3 \times 10^{-9} - 2,6 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-7}$	[227]
UPHLC-MS ^j	$1,8 \times 10^{-3} - 3,0 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-7}$	[206]
HPLC-CAD ^k	$4,7 \times 10^{-7} - 8,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-7}$	[56]
GC-IT/MS ^l	$3,13 \times 10^{-4} - 9,22 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-7}$	[228]
HPLC-ECD ^m	$5,0 \times 10^{-12} - 1,2 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-12}$	[59]
HPLC-ECD ^m	$5,0 \times 10^{-12} - 1,6 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-12}$	[57]
HPLC-ECD ^m	$5,0 \times 10^{-12} - 1,6 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-12}$	[58]
GCE/rGO/MnNPs/MIP	$2,0 \times 10^{-12} - 1,0 \times 10^{-10}$	$8,6 \times 10^{-13}$	Este trabalho

^a TNT significa nanotubos de titânio

^b HPLC significa Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

^c SPCE-rGO-AuNPs significa Eletrodo de carbono impresso em tela modificado com óxido de grafeno reduzido acoplado a nanopartículas de ouro

^d GC-MS-MIQ significa Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa utilizando quantificação de múltiplos íons.

^e GC-MS significa Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa.

^f SPCE -rGO significa Eletrodo de carbono impresso em tela modificado com óxido de grafeno reduzido

^g UPLC-MS/MS Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência acoplada à espectrometria de massa tandem de alta resolução.

^h GC-FID significa Cromatografia Gasosa com detector de ionização por chama usando extração líquido-líquido.

ⁱ APMC/Q-TOF MS significa Cromatografia Gasosa a Pressão Atmosférica com espectrometria de massa em tempo de voo quadrupolo.

^j UPHLC-MS significa Cromatografia Líquida de Ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa.

^k HPLC-CAD significa Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de aerossol carregado.

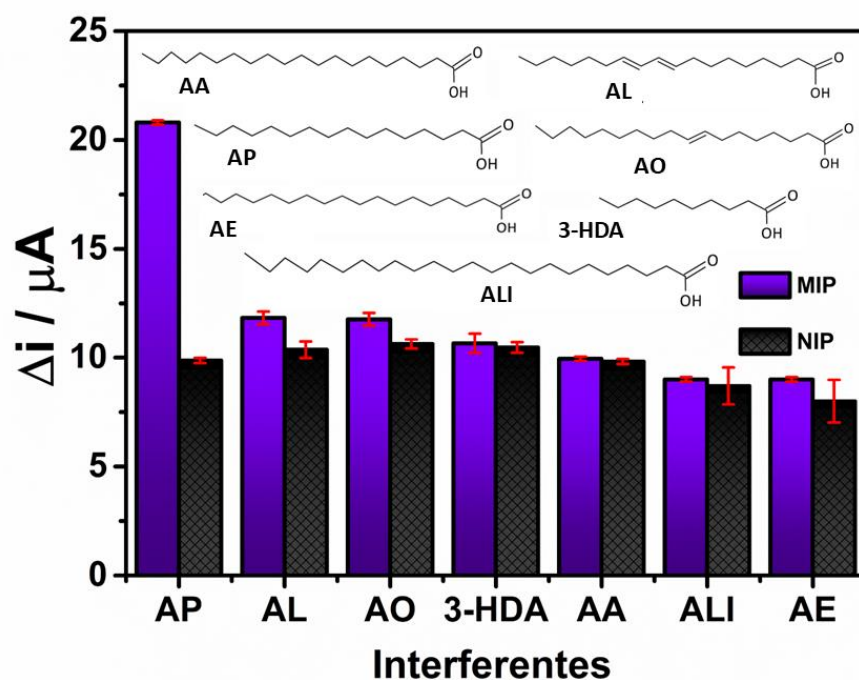
^l GC-IT/MS significa Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa com Armadilha de Íons.

^m HPLC-ECD significa Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção eletroquímica.

4.2.7 Avaliação da seletividade do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP

Sensores molecularmente impressos são altamente eficazes para o reconhecimento seletivo de moléculas modelo. No entanto, a seletividade pode ser comprometida por moléculas que possuem estruturas químicas semelhantes à molécula modelo. A avaliação desse parâmetro foi realizada comparando a magnitude atual (Δi) medida após o processo de religação de moléculas com potencial interferente de $1,0 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 37).

Figura 37 – Respostas de corrente dos sensores GCE/rGO/MnNPs/MIP e GCE/rGO/MnNPs/NIP em relação à detecção $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ de AP, AL, AO, AA, ALI, AE e 3-HDA em solução PB ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) após religação por 10 minutos ($n = 3$). Todas as medições foram realizadas usando $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda redox. As réplicas dos experimentos foram realizadas com sensores diferentes.



Fonte: Próprio autor (2024).

Análises também foram realizadas com um sensor não impresso (GCE/rGO/MnNPs/NIP) para comparação. Neste estudo, os ácidos graxos presentes no óleo de semente de goiaba foram avaliados. Todos os compostos possuem um grupo carboxílico, mas há uma variação no número de carbonos presentes na cadeia. Estes podem ser saturados, como no caso do AP (C16:0), ácido 3-Hidroxidecanóico (3-HDA; C10:0), ácido esteárico (AE, C18:0) e ácido lignocérico (LGA; C26:0), ou insaturados, como observado em AL (C18:2), ácido oleico (AO; C18:1), e ácido araquidônico (AA; C20:4) (Figura 35).

Adicionalmente, é importante observar que AE, AO e AL, apesar de possuírem uma estrutura semelhante à do modelo em termos de tamanho da cadeia, não mostraram valores significativos na resposta. Compostos com estruturas maiores, como AA e LIA, geralmente exercem menos interferência devido ao impedimento estérico que os impede de entrar nas cavidades formadas pelo AP. É interessante ressaltar que compostos com insaturação apresentam baixa interação devido à presença de ligações duplas, que causam rigidez na estrutura da molécula, tornando-a menos maleável para se adaptar à cavidade seletiva.

Os estudos de seletividade permitiram calcular os fatores de impressão (α) e seletividade (β) para avaliar a capacidade do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP de reconhecer a molécula de PA. A Tabela 12 apresenta os dados obtidos. Inicialmente, os valores de α sugerem que as cavidades de reconhecimento formadas no filme de poli(L-Serina) molecularmente impresso têm uma alta capacidade de reconhecimento para a molécula de AP. Além disso, os valores encontrados para β indicam que o sensor proposto exibiu uma capacidade de seleção eficiente para a molécula modelo em comparação com a resposta de moléculas interferentes potenciais, indicando que as cavidades impressas formadas no filme de poli(L-Serina) possuem alta seletividade para a molécula de AP.

Tabela 12 – Parâmetros de impressão e seletividade para a detecção de AP

Molécula	MIP (μ A)*	NIP (μ A)*	α **	β ***
AP	21,0	9,87	2,12	*
3-HDA	12,0	10,4	1,15	18,3
AL	11,6	10,6	1,09	19,3
AO	10,6	10,5	1,00	21,0
AA	9,95	9,82	1,01	20,8
AS	9,01	8,30	1,08	19,5
LGA	9,07	8,45	1,07	19,6

*As réplicas dos experimentos foram realizadas com diferentes sensores (n = 3).

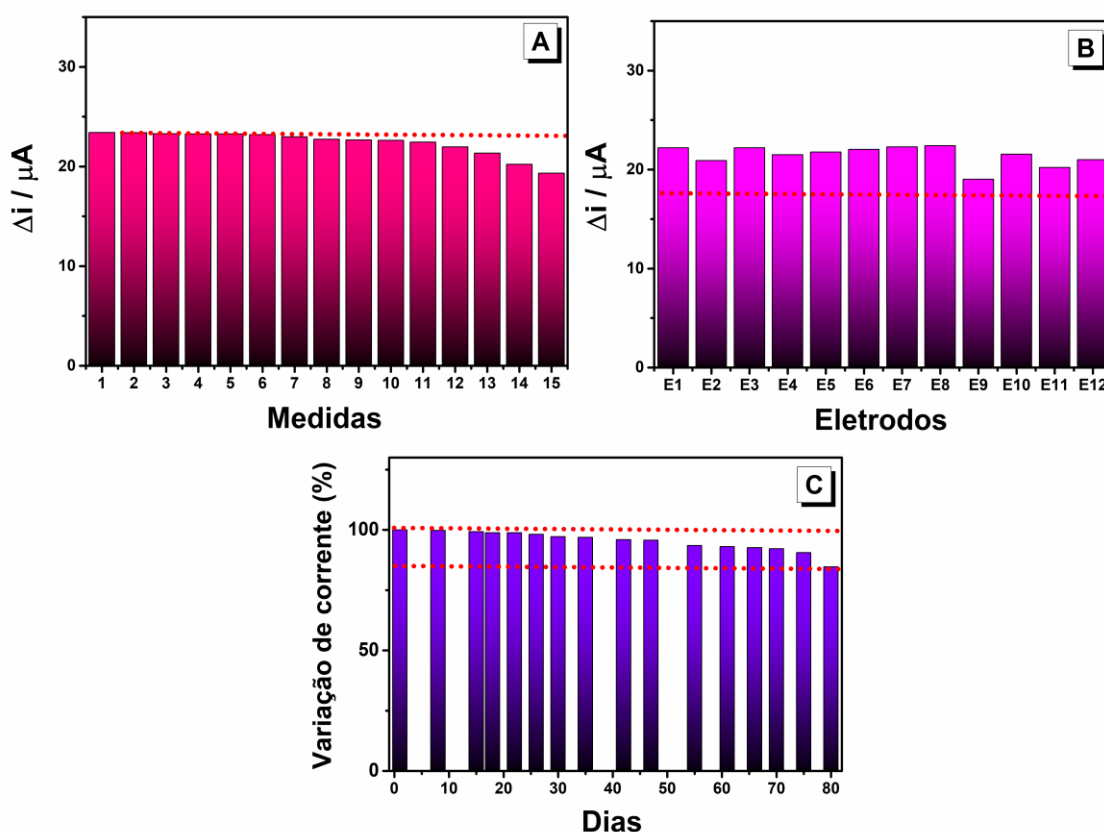
** $\alpha = \Delta i$ (GCE/rGO/MnNPs/MIP) / Δi (GCE/rGO/MnNP/NIP).

*** $\beta = \alpha$ (AP) / α (interferente).

4.2.8 Repetibilidade e estabilidade do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP

A avaliação da repetibilidade (Figura 38A) do processo de reconhecimento foi monitorada por meio de 15 medidas consecutivas de $1,0 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ de AP em solução de PB (0,1 mol L⁻¹, pH 7,0) usando apenas um sensor. Após as medições, o eletrodo foi superoxidado usando 6 ciclos voltamétricos em meio fortemente alcalino (NaOH, 0,1 mol L⁻¹) para extrair as moléculas de AP, garantindo que o dispositivo pudesse ser usado novamente para a detecção de AP. Durante essas análises, as respostas de corrente obtidas para o sensor impresso foram de 22,40 μ A (RSD: 4,04%, n = 15).

Figura 38 – Análise da (A) repetibilidade por meio de 15 medidas consecutivas e (B) reprodutibilidade realizada em 12 dispositivos diferentes, e (C) estabilidade da corrente do eletrodo armazenado por 80 dias.



Fonte: Próprio autor (2024).

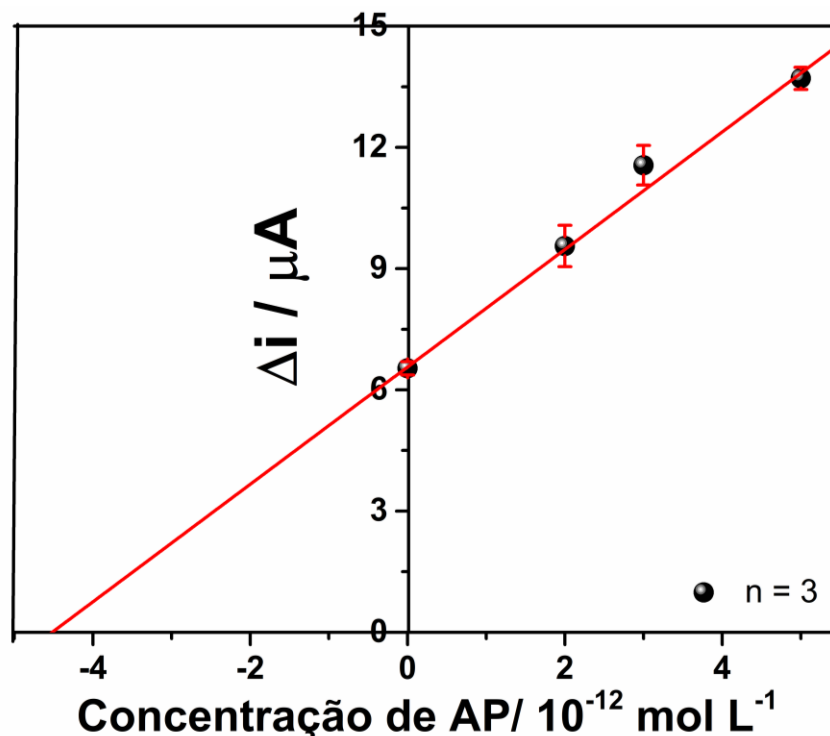
A repetibilidade inter-dia é mostrada na Figura 38B, onde o dispositivo GCE/rGO/MnNPs/MIP foi avaliado monitorando a corrente voltamétrica em 12 eletrodos diferentes durante a detecção de 1×10^{-11} mol L⁻¹ de AP. A resposta média dos sensores foi de 21,42 μ A (DPR: 4,69%, n = 12). A Figura 38C apresenta a estabilidade do sensor medida pela variação da intensidade de corrente ao detectar $1,0 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ de AP ao longo de vários

dias alternados. Após 80 dias, armazenado em contato com o ar em condições ambientes, a corrente do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP caiu para 90,87% em comparação com a corrente medida inicial.

4.2.9 Aplicação do sensor GCE/rGO/MnNPs/MIP para a determinação de ácido palmítico

O dispositivo GCE/rGO/MnNPs/MIP foi utilizado para determinar o PA em uma amostra de óleo de semente de goiaba. A amostra foi preparada conforme descrito na seção 3.10 e analisada por DPV usando o método de adição padrão. A curva obtida a partir da adição do padrão para a determinação de AP em uma amostra de óleo de semente de goiaba é mostrada na Figura 39. Considerando o fator de diluição, a concentração de AP encontrada na amostra foi de $8,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A validação do método desenvolvido foi realizada por meio de testes de recuperação, nos quais foram feitas adições de concentrações padrão conhecidas na amostra na faixa de concentração linear que varia de $2,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 39 – Curva de adição de padrão para determinação AP em resíduos agroindustriais de goiaba



Fonte: Próprio autor (2024).

A Tabela 13 apresenta os resultados dos testes de recuperação, que variaram de 98% a 104% (DPRs $\leq 4,3\%$). Portanto, o GCE/rGO/MnNPs/MIP apresenta excelente precisão para a determinação de PA quando aplicado a amostras de óleo de semente de goiaba.

Tabela 13 – Determinação de AP em óleo de semente de goiaba (n = 3)

Amostra	Quantidade adicionada (10^{-12} mol L⁻¹)	Quantidade detectada (10^{-12} mol L⁻¹) *	Recuperação (%)	DPR (%)
Óleo de semente de goiaba	*	$4,4 \pm 0,4$	*	*
	2,0	$6,3 \pm 0,2$	98	3,2
	3,0	$7,7 \pm 0,3$	104	3,9
	5,0	$9,3 \pm 0,4$	99	4,3

* As réplicas dos experimentos foram realizadas em sensores diferentes.

5 CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho a construção de sensores seletivos e sensíveis para ácido linoleico e ácido palmítico em eletrodos modificados com nanomateriais e polímeros molecularmente impressos foi feita com sucesso para determinação dos analitos em resíduos agroindustriais de goiaba. A utilização dos nanomateriais como óxido de grafeno reduzido e nanopartículas metálicas contribuiu para o aumento da sensibilidade do eletrodo. Os polímeros molecularmente impressos promoveram uma melhoria proeminente na seletividade das metodologias eletroanalíticas desenvolvidas.

O GCE/rGO/FeNPs/MIP apresentou limite de detecção de $3,0 \times 10^{-13}$ mol L⁻¹ sendo o menor limite relatado na literatura quando comparado com outros métodos analíticos. A sensibilidade amperométrica do sensor foi de $3,4 \times 10^7$ μ A L mol⁻¹, tendo uma repetibilidade considerável e uma estabilidade por até 15 dias quando armazenado. O método proposto apresentou excelente grau de exatidão com recuperações entre 95 % e 103%. Além disso, o sensor mostrou seletividade para ácido linoleico, com variação da corrente até doze vezes maior em comparação com os possíveis interferentes.

A determinação de ácido palmítico em GCE/rGO/MnNPs/MIP apresentou limites de detecção de $8,6 \times 10^{-13}$ mol L⁻¹, uma ampla faixa linear de resposta, apresentando repetibilidade e estabilidade por até 80 dias após o armazenamento, podendo ser reutilizado aproximadamente por 15 vezes. O valor de recuperação ficou entre 98,0 – 104,0 %, mostrando que o método analítico apresenta excelente grau de exatidão. O GCE/rGO/MnNPs/MIP foi aplicado com sucesso para a determinação de ácido palmítico em amostra de resíduos agroindustriais de goiaba, com reconhecimento seletivo para esta molécula.

Assim, todos os métodos desenvolvidos para a determinação dos ácidos graxos em resíduos agroindustriais de goiaba não apresentam necessidade de derivatizações ou preparação laboriosa da amostra, sendo a quantidade encontrada de ácido linoleico e ácido palmítico de $1,1$ mol L⁻¹ e $8,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente. A presença significativa de ácidos linoleico e palmítico encontradas nas amostras de resíduos agroindustriais de goiaba sugere a viabilidade de reutilização desses resíduos. Assim, tais compostos podem ser explorados pela indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia na produção de produtos de maior valor agregado conferindo a estes resíduos um destino mais rentável e ambientalmente amigável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B.B. Kist, R.R. Beling, Anuário Brasileiro de horti&fruti 2023: Brazilian Horti & Fruit Yearbook, **Anuário Bras. horti&fruti 2023**. (2023) 108 p. https://www.editoragazeta.com.br/sitewp/wp-content/uploads/2023/08/HF-2023_DUPLAS.pdf.
- [2] M. de F. Vidal, Agropecuária - Fruticultura, Cad. Setorial Etene. 7 (2022) 1–16. https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1326/3/2022_CDS_228.pdf.
- [3] S.M.F. de Sousa, R. dos S. Silva, O.S. da Silva, A. dos S. Oliveira, L.P. da S. Nogueira, M.E.P. de Lima, M.A. Araújo, J.S. Nunes, Protein enrichment of guava residue (*Psidium guajava* L.) through semi-solid fermentation Enriquecimiento, **Res. Soc. Dev.** 10 (2021) e385101422050. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i14.22050>.
- [4] F.R. Barbosa, A.L. da Silva, A.M.S. Mendes, A.R. de Oliveira, B.A.J. Paranhos, C.A.F. Santos, D.J. Silva, D.C. Bastos, D. da C. Batista, **A cultura da goiaba**, 2ª Revista, Brasília, 2010.
- [5] Á.F.A. de A. Gerum, G.S. Santos, M. do A. Santana, J. da S. Souza, C.E.L. Cardoso, **Fruticultura Tropical : potenciais riscos e seus impactos**, 1ª, Cruz das Almas, BA, 2019. www.embrapa.br/fale-conosco/sac%0Ahttps://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/197322/1/Document%0232-AureaGerum-Ainfo.pdf.
- [6] C.A.A. Barrada, A.P. Mata, C.A.B. Guedes, G. de Mattos F. Neto, A.H.G. dos Santos, P.S.C. de Medeiros, **Indicadores IBGE: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, Brasília, DF, 2023.
- [7] D.R. Bernal, M.M. Silvestrini, L.A.S. Pio, A.C. Costa, P.M. Peche, M.C.P. Ramos, Brazilian position in the international fresh fruit trade network, **Rev. Bras. Frutic.** 43 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.1590/0100-29452021021>.
- [8] S.K. Mitra, K.S. Thingreingam Irenaeus, **Guava cultivars of the world**, in: Acta Hort., 2018: p. 905–910. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2018.1205.116>.
- [9] M. Adrees, M. Younis, U. Farooq, K. Hussain, Nutritional Quality Evaluation of Different Guava Varieties, **Pak.J.Agric.Sci.** 47 (2010) 1–4.
- [10] S. Uzzaman, K.M. Akanda, S. Mehjabin, G.M. Parvez, A short review on a Nutritional Fruit :

Guava, Toxicol. Res. (Camb). 1 (2018) 1–8.

- [11] J.M. da C. e Castro, J.M. Ribeiro, **Pesquisa e Desenvolvimento para a Cultura da Goiabeira Contribuição da Embrapa Semiárido**, 1^a, Petrolina, PE, 2020.
<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/219138/1/Doc-297-Goiabeira.pdf>.
- [12] D.M. Garcia, A.F. da Costa, E.A.V. Galeano, D.A. Rossi, W.P. de F. Bárbara, V.A. Egger, **Análise de custos de produção da goiabeira: um estudo de caso em venda nova do imigrante**, es, Intelletto. 3 (2018) 33–42.
- [13] P.T. Nobre, P.E.S. Munekata, R.G. Costa, F.R. Carvalho, N.L. Ribeiro, R.C.R.E. Queiroga, S. Sousa, A.C.R. da Silva, J.M. Lorenzo, The impact of dietary supplementation with guava (*Psidium guajava* L.) agroindustrial waste on growth performance and meat quality of lambs, **Meat Sci.** 164 (2020) 108105. <https://doi.org/10.1016/J.MEATSCI.2020.108105>.
- [14] FAO, **Major Tropical Fruits Market Review** – Preliminary results 2022, ROME, 2023.
- [15] B.S. Pereira, C. de Freitas, R.M. Vieira, M. Brienzo, Brazilian banana, guava, and orange fruit and waste production as a potential biorefinery feedstock, **J. Mater. Cycles Waste Manag.** 24 (2022) 2126–2140. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01495-6>.
- [16] R. Danielski, F. Shahidi, Guava processing waste: Biological activity profile of a natural and sustainable source of phenolic antioxidants, **Food Biosci.** 56 (2023) 103294.
<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.103294>.
- [17] R.A. Noleto, Extrato padronizado em compostos fenólicos de resíduos agroindustriais de goiaba em rações para frango, Universidade Federal de Goiás, Escola de Veterinária e Zootecnia, 2018.
- [18] A. Schieber, F.C. Stintzing, R. Carle, By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments, **Trends Food Sci. Technol.** 12 (2002) 401–413.
- [19] M. Hingsamer, G. Jungmeier, **Biorefineries**, in: Role Bioenergy Emerg. Bioeconomy Resour. Technol. Sustain. Policy, Academic Press, 2019: p. 179–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813056-8.00005-4>.
- [20] S. Fukuda-Parr, From the Millennium Development Goals to the Sustainable Development Goals: shifts in purpose, concept, and politics of global goal setting for development, **Gend. Dev.** 24 (2016) 43–52. <https://doi.org/10.1080/13552074.2016.1145895>.

-
- [21] D. Berwald, R. Ramos, G. Batista, A. Aparecida, D.A. Alves, **PANORAMA BRASILEIRO ATUAL DOS INDICADORES PARA OS OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - ODS**, in: *Entre saberes e inovação um olhar Interdiscip.*, Editora Epitaya, Rio de Janeiro, RJ, 2024: p. 171–206.
- [22] R. Agregán, T. Popova, M. López-Pedrouso, J. Cantalapiedra, J.M. Lorenzo, D. Franco, **Fatty acids**, in: *Food Lipids Sources, Heal. Implic. Futur. Trends*, Elsevier Inc., 2022: p. 257–286. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823371-9.00015-0>.
- [23] A.C. Rustan, C.A. Drevon, **Fatty Acids: Structures and Properties**, *Encycl. Life Sci.* (2005) 1–7. <https://doi.org/10.1038/npg.els.0003894>.
- [24] J.A. Kenar, B.R. Moser, G.R. List, **Naturally Occurring Fatty Acids: Source, Chemistry, and Uses**, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809521-8.00002-7>.
- [25] Y.M. Kateryna Maltseva, Y. Maltsev, K. Maltseva, B. Khmelnytskyi, Fatty acids of microalgae: diversity and applications, **Rev. Environ. Sci. Bio/Technology**. 20 (2021) 515–547. <https://doi.org/10.1007/S11157-021-09571-3>.
- [26] X.Y. Zhang, B. Li, B.C. Huang, F.B. Wang, Y.Q. Zhang, S.G. Zhao, M. Li, H.Y. Wang, X.J. Yu, X.Y. Liu, J. Jiang, Z.P. Wang, Production, Biosynthesis, and Commercial Applications of Fatty Acids From Oleaginous Fungi, **Front. Nutr.** 9 (2022) 873657. <https://doi.org/10.3389/FNUT.2022.873657/BIBTEX>.
- [27] A. P. Desbois, Potential Applications of Antimicrobial Fatty Acids in Medicine, Agriculture and Other Industries, **Recent Pat. Antiinfect. Drug Discov.** 7 (2012) 111–122. <https://doi.org/10.2174/157489112801619728>.
- [28] Z. Wang, X. Li, H. Liu, T. Zhou, Z. Qin, J. Mou, J. Sun, S. Huang, A. V. Chaves, L. Gao, Q. Wang, Bioproduction and applications of short-chain fatty acids from secondary sludge anaerobic fermentation: A critical review, **Renew. Sustain. Energy Rev.** 183 (2023) 113502. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2023.113502>.
- [29] I. Yoshimura, A.M. Salazar-Bryam, A.U. de Faria, L.P. Leite, R.B. Lovaglio, J. Contiero, Guava Seed Oil: Potential Waste for the Rhamnolipids Production, **Fermentation**. 8 (2022) 379. <https://doi.org/10.3390/fermentation8080379>.
- [30] D.G. Hayes, Fatty Acids–Based Surfactants and Their Uses, in: *Fat. Acids*, **AOCS Press**, 2017: p.
-

355–384. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809521-8.00013-1>.

- [31] M. Librán-Pérez, P. Pereiro, A. Figueras, B. Novoa, Antiviral activity of palmitic acid via autophagic flux inhibition in zebrafish (*Danio rerio*), **Fish Shellfish Immunol.** 95 (2019) 595–605. <https://doi.org/10.1016/J.FSI.2019.10.055>.
- [32] S. Afroze, A.K. Janakiraman, B. Gunasekaran, S. Djearmane, L.S. Wong, Potentials of omega-3 fatty acids as therapeutic drugs and its obstacles in the pathway: A critical review, **J. Pharm. Pharmacogn. Res.** 12 (2024) 120–145. https://doi.org/10.56499/jppres23.1689_12.1.120.
- [33] M. Rajna, S. Zorica, A. Aleksandra, Fatty acid profiling in amyotrophic lateral sclerosis, **Diet Nutr. Neurol. Disord.** (2023) 155–172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89834-8.00023-4>.
- [34] S. Zhu, W. Jiao, Y. Xu, L. Hou, H. Li, J. Shao, X. Zhang, R. Wang, D. Kong, Palmitic acid inhibits prostate cancer cell proliferation and metastasis by suppressing the PI3K/Akt pathway, **Life Sci.** 286 (2021) 120046. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2021.120046>.
- [35] A.M.A. Uchôa-thomaz, E.C. Sousa, J.O.B. Carioca, S.M. De Moraes, A. De Lima, C.G. Martins, C.D. Alexandrino, P.A.T. Ferreira, A.L.M. Rodrigues, S.P. Rodrigues, J.C.D.A. Thomaz, J.D.N. Silva, L.L. Rodrigues, Chemical composition, fatty acid profile and bioactive compounds of guava seeds (*Psidium guajava* L.), **Food Sci. Technol.** 34 (2014) 485–492. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.6339>.
- [36] A. Arain, S.T.H. Sherazi, S.A. Mahesar, Sirajuddin, Spectroscopic and chromatographic evaluation of solvent extracted guava seed oil, **Int. J. Food Prop.** 20 (2017) S556–S563. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1301953>.
- [37] S. Kapoor, N. Gandhi, S.K. Tyagi, A. Kaur, B.V.C. Mahajan, Extraction and characterization of guava seed oil: A novel industrial byproduct, **Lwt.** 132 (2020) 109882. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109882>.
- [38] M. Vega-Castellote, D. Pérez-Marín, I. Torres, M.T. Sánchez, Non-destructive determination of fatty acid composition of in-shell and shelled almonds using handheld NIRS sensors, **Postharvest Biol. Technol.** 174 (2021) 111459. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2020.111459>.
- [39] M. Gong, Y. Hu, W. Wei, Q. Jin, X. Wang, Production of conjugated fatty acids: A review of recent advances, **Biotechnol. Adv.** 37 (2019) 107454.

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107454>.

- [40] B. Yang, H. Chen, C. Stanton, R.P. Ross, H. Zhang, Y.Q. Chen, W. Chen, Review of the roles of conjugated linoleic acid in health and disease, **J. Funct. Foods**. 15 (2015) 314–325. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.03.050>.
- [41] Y. He, R.F. de Araújo Júnior, R.S. Cavalcante, Z. Yu, T. Schomann, Z. Gu, C. Eich, L.J. Cruz, Effective breast cancer therapy based on palmitic acid-loaded PLGA nanoparticles, **Biomater. Adv.** 145 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2022.213270>.
- [42] W. Chen, L. Ma, P. peng Zhou, Y. min Zhu, X. peng Wang, X. an Luo, Z. dong Bao, L. jiang Yu, A novel feedstock for biodiesel production: The application of palmitic acid from Schizochytrium, **Energy**. 86 (2015) 128–138. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2015.03.110>.
- [43] J. Luo, J. Huang, Y. Wu, J. Sun, W. Wei, X. Liu, Synthesis of hydrophilic and conductive molecularly imprinted polyaniline particles for the sensitive and selective protein detection, **Biosens. Bioelectron.** 94 (2017) 39–46. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2017.02.035>.
- [44] I. Brondz, Development of fatty acid analysis by high-performance liquid chromatography, gas chromatography, and related techniques, **Anal. Chim. Acta**. 465 (2002) 1–37. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01467-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01467-2).
- [45] E.S. Lima, D.S.P. Abdalla, High-performance liquid chromatography of fatty acids in biological samples, **Anal. Chim. Acta**. 465 (2002) 81–91. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00206-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00206-4).
- [46] M.A.L. De Oliveira, B.L.S. Porto, I.D.L. Faria, P.L. De Oliveira, P.M. De Castro Barra, R. De Jesus Coelho Castro, R.T. Sato, 20 Years of Fatty Acid Analysis by Capillary Electrophoresis, **Mol.** 2014, Vol. 19, (2014) 14094–14113. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES190914094>.
- [47] J.J. Kamphorst, J. Fan, W. Lu, E. White, J.D. Rabinowitz, Liquid chromatography-high resolution mass spectrometry analysis of fatty acid metabolism, **Anal. Chem.** 83 (2011) 9114–9122. <https://doi.org/10.1021/ac202220b>.
- [48] M.A. Bromke, A. Hochmuth, T. Tohge, A.R. Fernie, P. Giavalisco, A. Burgos, L. Willmitzer, Y. Brotman, Liquid chromatography high-resolution mass spectrometry for fatty acid profiling, **Plant J.** 81 (2015) 529–536. <https://doi.org/10.1111/tpj.12739>.
- [49] C. Mantzourani, M.G. Kokotou, Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS)

-
- Derivatization-Based Methods for the Determination of Fatty Acids in Biological Samples, **Mol.** 2022, Vol. 27, Page 5717. 27 (2022) 5717. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27175717>.
- [50] X.M.T. Persson, A.U. Błachnio-Zabielska, M.D. Jensen, Rapid measurement of plasma free fatty acid concentration and isotopic enrichment using LC/MS, **J. Lipid Res.** 51 (2010) 2761–2765. <https://doi.org/10.1194/jlr.M008011>.
- [51] C. Vagaggini, A. Brai, D. Bonente, J. Lombardi, F. Poggialini, C. Pasqualini, V. Barone, C. Nicoletti, E. Bertelli, E. Dreassi, Development and validation of derivatization-based LC-MS/MS method for quantification of short-chain fatty acids in human, rat, and mouse plasma, **J. Pharm. Biomed. Anal.** 235 (2023) 115599. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2023.115599>.
- [52] X. Li, A.A. Franke, Improved LC-MS method for the determination of fatty acids in red blood cells by LC-orbitrap MS, **Anal. Chem.** 83 (2011) 3192–3198. <https://doi.org/10.1021/ac103093w>.
- [53] R. Sakurai, Y. Yokoyama, Y. Fukuda, C. Tada, Quantification of free and esterified long-chain fatty acids without extraction by high-performance liquid chromatography in anaerobic digestion sludge, **J. Mater. Cycles Waste Manag.** 25 (2023) 810–815. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01561-z>.
- [54] J. Sajiki, J. Yonekubo, Determination of free polyunsaturated fatty acids and their oxidative metabolites by high-performance liquid chromatography (HPLC) and mass spectrometry (MS), **Anal. Chim. Acta.** 465 (2002) 417–426. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01558-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01558-6).
- [55] J. Dobrowolska-Iwanek, R. Lauterbach, H. Huras, P. Paśko, E. Prochownik, M. Woźniakiewicz, S. Chrzęszcz, P. Zagrodzki, HPLC-DAD method for the quantitative determination of short-chain fatty acids in meconium samples, **Microchem. J.** 155 (2020) 104671. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2020.104671>.
- [56] X. Zhao, Y. He, J. Chen, J. Zhang, L. Chen, B. Wang, C. Wu, Y. Yuan, Identification and direct determination of fatty acids profile in oleic acid by HPLC-CAD and MS-IT-TOF, **J. Pharm. Biomed. Anal.** 204 (2021) 114238. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114238>.
- [57] A. Kotani, T. Fuse, F. Kusu, Determination of plasma free fatty acids by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection, **Anal. Biochem.** 284 (2000) 65–69. <https://doi.org/10.1006/abio.2000.4682>.
-

-
- [58] A. Kotani, F. Kusu, HPLC with electrochemical detection for determining the distribution of free fatty acids in skin surface lipids from the human face and scalp, **Arch. Dermatol. Res.** 294 (2002) 172–177. <https://doi.org/10.1007/s00403-002-0308-0>.
- [59] A. Kotani, F. Kusu, K. Takamura, New electrochemical detection method in high-performance liquid chromatography for determining free fatty acids, **Anal. Chim. Acta.** 465 (2002) 199–206. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01520-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01520-3).
- [60] Q. Chen, L. Zhang, G. Chen, Facile preparation of graphene-copper nanoparticle composite by in situ chemical reduction for electrochemical sensing of carbohydrates, **Anal. Chem.** 84 (2012) 171–178. https://doi.org/10.1021/AC2022772/SUPPL_FILE/AC2022772_SI_001.PDF.
- [61] J. You, X. Zhao, Y. Suo, Y. Li, H. Wang, G. Chen, Determination of long-chain fatty acids in bryophyte plants extracts by HPLC with fluorescence detection and identification with MS, **J. Chromatogr. B.** 848 (2007) 283–291. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2006.10.025>.
- [62] S.H. Chen, Y.J. Chuang, Analysis of fatty acids by column liquid chromatography, **Anal. Chim. Acta.** 465 (2002) 145–155. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00095-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00095-8).
- [63] G. Li, J. You, Y. Suo, C. Song, Z. Sun, L. Xia, X. Zhao, J. Shi, A developed pre-column derivatization method for the determination of free fatty acids in edible oils by reversed-phase HPLC with fluorescence detection and its application to Lycium barbarum seed oil, **Food Chem.** 125 (2011) 1365–1372. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2010.10.007>.
- [64] A. Kielbasa, F. Monedeiro, U. Bernatowicz-Łojko, E. Sinkiewicz-Darol, B. Buszewski, R. Gadzała-Kopciuch, The content of selected omega-3 free fatty acids in breast milk samples and their interactions with macronutrients as well as personal characteristics of mothers, **Int. Dairy J.** 148 (2024) 105803. <https://doi.org/10.1016/J.IDAIRYJ.2023.105803>.
- [65] T. Seppänen-Laakso, I. Laakso, R. Hiltunen, Analysis of fatty acids by gas chromatography, and its relevance to research on health and nutrition, **Anal. Chim. Acta.** 465 (2002) 39–62. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00397-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00397-5).
- [66] N.C. Shantha, G.E. Napolitano, Gas chromatography of fatty acids, **J. Chromatogr. A.** 624 (1992) 37–51. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(92\)85673-H](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)85673-H).
- [67] J.I. Simionato, J.C. Garcia, G.T. Dos Santos, C.C. Oliveira, J.V. Visentainer, N.E. De Souza, Validation of the determination of fatty acids in milk by gas chromatography, **J. Braz. Chem.**
-

-
- Soc.** 21 (2010) 520–524. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000300018>.
- [68] H.H. Chiu, C.H. Kuo, Gas chromatography-mass spectrometry-based analytical strategies for fatty acid analysis in biological samples, **J. Food Drug Anal.** 28 (2020) 60–73. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2019.10.003>.
- [69] F. Iannone, D. Eltemur, K. Morozova, F. Fava, D. Martini-Lösch, P. Robatscher, G. Ferrentino, U. Asma, G. Peratoner, E. Venir, D. Eisenstecken, M. Oberhuber, M. Scampicchio, Establishing authenticity of hay milk: Detection of silage feeding through cyclopropane fatty acids analysis using ¹H NMR spectroscopy, **Food Chem.** 438 (2024) 138048. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.138048>.
- [70] M. Ashraf-Khorassani, G. Isaac, P. Rainville, K. Fountain, L.T. Taylor, Study of UltraHigh Performance Supercritical Fluid Chromatography to measure free fatty acids with out fatty acid ester preparation, **J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.** 997 (2015) 45–55. <https://doi.org/10.1016/J.JCHROMB.2015.05.031>.
- [71] J. Li, J. Xu, R. Zhang, J. He, M. Wang, G. Jiao, Z. Abliz, Strategy for characterization and quantification of fatty acids in plasma by parallel d0/d6-dansylhydrazine derivatization combined with UPLC–MS/MS, **Talanta.** 267 (2024) 125231. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125231>.
- [72] P. Yang, Y. Li, X. Liu, S. Jiang, Determination of free isomeric oleanolic acid and ursolic acid in *Pterocephalus hookeri* by capillary zone electrophoresis, **J. Pharm. Biomed. Anal.** 43 (2007) 1331–1334. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2006.10.042>.
- [73] R.T. Sato, R. De Jesus Coelho Castro, P.M. De Castro Barra, M.A.L. De Oliveira, Rapid Separation of Free Fatty Acids in Vegetable Oils by Capillary Zone Electrophoresis, **Phytochem. Anal.** 25 (2014) 241–246. <https://doi.org/10.1002/PCA.2499>.
- [74] T.L. Amorim, L.M. Duarte, P.R. Chellini, M.A.L. de Oliveira, A validated capillary electrophoresis method for fatty acid determination in encapsulated vegetable oils supplements, **LWT.** 114 (2019) 108380. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2019.108380>.
- [75] F. Haddadian, S.A. Shamsi, I.M. Warner, Separation of Saturated and Unsaturated Free Fatty Acids Using Capillary Electrophoresis with Indirect Photometric Detection, **J. Chromatogr. Sci.** 37 (1999) 103–107. <https://doi.org/10.1093/CHROMSCI/37.4.103>.
-

-
- [76] M. Vergara-Barberán, A. Escrig-Doménech, M.J. Lerma-García, E.F. Simó-Alfonso, J.M. Herrero-Martínez, Capillary Electrophoresis of Free Fatty Acids by Indirect Ultraviolet Detection: Application to the Classification of Vegetable Oils According to Their Botanical Origin, **J. Agric. Food Chem.** 59 (2011) 10775–10780. <https://doi.org/10.1021/JF202798C>.
- [77] B. Amanulla, S. Palanisamy, S.M. Chen, V. Velusamy, T.W. Chiu, T.W. Chen, S.K. Ramaraj, A non-enzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on iron nanoparticles decorated reduced graphene oxide nanocomposite, **J. Colloid Interface Sci.** 487 (2017) 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.050>.
- [78] M.A. Beluomini, J.L. da Silva, A.C. de Sá, E. Buffon, T.C. Pereira, N.R. Stradiotto, Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials: A review, **J. Electroanal. Chem.** 840 (2019) 343–366. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2019.04.005>.
- [79] B.B. Kist, C. Carvalho, R.R. (ed. . Beling, **Anuário Brasileiro de Horti & Fruti**, Ed. Gaz. (2021) 104.
- [80] E.C. Landu, J.L.A. Martins, G.A. da Silva, **Evolução da Produção de Goiaba**, in: Dinâmica Produção Agropecuária e da Paisag. Nat. do Bras. nas últimas décadas, 2010: p. 840–866.
- [81] G. Knothe, J.A. Kenar, Determination of the fatty acid profile by ¹H-NMR spectroscopy, **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 106 (2004) 88–96. <https://doi.org/10.1002/EJLT.200300880>.
- [82] J.K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, Estimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by ¹H NMR Spectroscopy, **Energy and Fuels.** 23 (2009) 2273–2277. <https://doi.org/10.1021/EF801011V>.
- [83] P. Siudem, A. Zielińska, K. Paradowska, Application of ¹H NMR in the study of fatty acids composition of vegetable oils, **J. Pharm. Biomed. Anal.** 212 (2022) 114658. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2022.114658>.
- [84] A. Barison, C.W.P. Da Silva, F.R. Campos, F. Simonelli, C.A. Lenz, A.G. Ferreira, A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy, **Magn. Reson. Chem.** 48 (2010) 642–650. <https://doi.org/10.1002/MRC.2629>.
- [85] T. Sato, S. Kawano, M. Iwamoto, Near infrared spectral patterns of fatty acid analysis from fats and oils, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 68 (1991) 827–833. <https://doi.org/10.1007/BF02660596>.
-

-
- [86] M.E. Di Pietro, A. Mannu, A. Mele, NMR determination of free fatty acids in vegetable oils, **Processes**. 8 (2020). <https://doi.org/10.3390/PR8040410>.
- [87] A.A. Ismail, F.R. van de Voort, G. Emo, J. Sedman, Rapid quantitative determination of free fatty acids in fats and oils by fourier transform infrared spectroscopy, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 70 (1993) 335–341. <https://doi.org/10.1007/BF02552703>.
- [88] H. Guo, P. Prempre, S. Chen, Y. Yamashige, N. Kondo, Y. Ogawa, Crystallinity determination of amylose-fatty acid complex in gelatinized rice starch-fatty acid mixtures using Terahertz spectroscopy, **Food Hydrocoll.** 146 (2024) 109279. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109279>.
- [89] A. Ripoché, A.S. Guillard, Determination of fatty acid composition of pork fat by Fourier transform infrared spectroscopy, **Meat Sci.** 58 (2001) 299–304. [https://doi.org/10.1016/S0309-1740\(01\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S0309-1740(01)00031-6).
- [90] A.A. Bunaciu, D.H. Vu, H.Y. Aboul-Enein, Edible Oil Discrimination by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and Chemometrics, **Anal. Lett.** (2024). <https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2211697>.
- [91] B.A. Brice, M.L. Swain, S.F. Herb, P.L. Nichols, R.W. Riemenschneider, Standardization of spectrophotometric methods for determination of polyunsaturated fatty acids using pure natural acids, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 29 (1952) 279–287. <https://doi.org/10.1007/BF02631475>.
- [92] R.R. Lowry, I.J. Tinsley, Rapid colorimetric determination of free fatty acids, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 53 (1976) 470–472. <https://doi.org/10.1007/BF02636814>.
- [93] S.F. Herb, R.W. Riemenschneider, Spectrophotometric Micromethod for Determining Polyunsaturated Fatty Acids, **Anal. Chem.** 25 (1953) 953–955. https://doi.org/10.1021/AC60078A030/ASSET/AC60078A030.FP.PNG_V03.
- [94] J.R. Beattie, S.E.J. Bell, C. Borgaard, A. Fearon, B.W. Moss, Prediction of adipose tissue composition using Raman spectroscopy: Average properties and individual fatty acids, **Lipids**. 41 (2006) 287–294. <https://doi.org/10.1007/s11745-006-5099-1>.
- [95] E.F. Olsen, E.O. Rukke, B. Egelanddal, T. Isaksson, Determination of omega-6 and omega-3 fatty acids in pork adipose tissue with nondestructive raman and fourier transform infrared spectroscopy, **Appl. Spectrosc.** 62 (2008) 968–974.
-

<https://doi.org/10.1366/000370208785793371>.

- [96] E.F. Olsen, E.O. Rukke, A. Flåtten, T. Isaksson, Quantitative determination of saturated-, monounsaturated- and polyunsaturated fatty acids in pork adipose tissue with non-destructive Raman spectroscopy, **Meat Sci.** 76 (2007) 628–634.
<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.02.004>.
- [97] M.F. Falone, Desenvolvimento de método voltamétrico para a determinação de bisacodil usando eletrodo de diamante dopado com boro, Univesidade Estadual de Londrina, 2018.
- [98] M.F. Falone, E. Buffon, N.R. Stradiotto, Molecularly imprinted electrochemical sensor for monitoring mercaptan sulfur in aviation biofuel, **Fuel**. 307 (2022) 121783.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121783>.
- [99] M.F. Falone, C.A.R. Salamanca-Neto, J.T. Moraes, E.R. Sartori, Electrochemical evaluation and voltammetric determination of laxative drug bisacodyl on boron-doped diamond electrode, **Measurement**. 137 (2019) 464–469. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2019.01.061>.
- [100] I. Aguilar-hernández, N. Kristian, T. López-luke, F.F. Contreras-torres, J. Petter, N. Ornelas-soto, Vibrational Spectroscopy Surface enhanced Raman spectroscopy of phenolic antioxidants : A systematic evaluation of ferulic acid , p -coumaric acid , caffeic acid and sinapic acid, **Vib. Spect.** 89 (2017) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.02.002>.
- [101] A. Jerković, S. Abou-Ahmed, P. Ertl, B. Stoeßl, V. Lengauer, A. Samphao, K. Kalcher, G. Leitinger, S. Wernitznig, A. Ortner, Development of a cobalt(II) phthalocyanine- MWCNT modified carbon paste electrode for the detection of polyunsaturated fatty acids, **Anal. Chim. Acta**. 1038 (2018) 52–58. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2018.07.033>.
- [102] N. Adhoum, L. Monser, Electrochemical sensor for hydroperoxides determination based on Prussian blue film modified electrode, **Sensors Actuators B Chem**. 133 (2008) 588–592.
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2008.03.039>.
- [103] P. Hernández, J. Vicente, L. Hernández, Self-Assembled Monolayer of L-Cysteine on a Gold Electrode as a Support for Fatty Acid. Application to the Electroanalytical Determination of Unsaturated Fatty Acid, **Electroanalysis**. 15 (2003) 1625–1631.
<https://doi.org/10.1002/elan.200302731>.
- [104] N.H. Yusof, J. Abdullah, N.A. Yusof, Z. Zainal, Fabrication of Titania Nanotube and Its

-
- Application for Palmitic Acid Determination by Electrochemical Technique, **Sens. Lett.** 16 (2018) 729–736. <https://doi.org/10.1166/sl.2018.4020>.
- [105] C.B. Ching, J. Abdullah, N.A. Yusof, Voltammetric determination of palmitic acid by electrode modified with reduced graphene oxide, **J. Food Sci. Technol.** 59 (2022) 1053–1062. <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05109-1>.
- [106] C.B. Ching, J. Abdullah, N.A. Yusof, Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles Modified Screen-Printed Electrode for the Determination of Palmitic Acid, **J. Sensors**. 2021 (2021) 14. <https://doi.org/10.1155/2021/6684770>.
- [107] N.R. Stradiotto, H. Yamanaka, M.V.B. Zanoni, Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry, **J. Braz. Chem. Soc.** 14 (2003) 159–173. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200003>.
- [108] R.F. Lane, A.T. Hubbard, Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents, **J. Phys. Chem.** 77 (1973) 1401–1410. <https://doi.org/10.1021/j100630a018>.
- [109] P.R. Moses, L. Wier, R.W. Murray, Chemically modified tin oxide electrode, **Anal. Chem.** 47 (1975) 1882–1886. <https://doi.org/10.1021/ac60362a043>.
- [110] D. Lowinsohn, M. Bertotti, Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos, **Quim. Nov.** 29 (2006) 1318–1325.
- [111] P. Yáñez-Sedeño, S. Campuzano, J.M. Pingarrón, Electrochemical sensors based on magnetic molecularly imprinted polymers: A review, **Anal. Chim. Acta.** 960 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.01.003>.
- [112] U. Guth, W. Vonau, J. Zosel, Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review, **Meas. Sci. Technol.** 20 (2009) 042002. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/4/042002>.
- [113] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, A. Kumar, Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review, **Chemosens.** 2022, Vol. 10, (2022) 363. <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS10090363>.
- [114] R. Hanafi, R.D. Mayasari, Masmui, Agustanhakri, J. Raharjo, R. Nuryadi, Electrochemical sensor
-

-
- for environmental monitoring system: A review, **AIP Conf. Proc.** 2169 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5132657/611070>.
- [115] D.W. Kimmel, G. Leblanc, M.E. Meschievitz, D.E. Cliffel, Electrochemical sensors and biosensors, **Anal. Chem.** 84 (2012) 685–707.
https://doi.org/10.1021/AC202878Q/ASSET/AC202878Q.FP.PNG_V03.
- [116] N. Jadon, R. Jain, S. Sharma, K. Singh, Recent trends in electrochemical sensors for multianalyte detection – A review, **Talanta**. 161 (2016) 894–916.
<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2016.08.084>.
- [117] K.R. Ratinac, W. Yang, J.J. Gooding, P. Thordarson, F. Braet, Graphene and related materials in electrochemical sensing, **Electroanalysis**. 23 (2011) 803–826.
<https://doi.org/10.1002/elan.201000545>.
- [118] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review, **Electroanalysis**. 22 (2010) 1027–1036.
<https://doi.org/10.1002/elan.200900571>.
- [119] S. Wu, Q. He, C. Tan, Y. Wang, H. Zhang, Graphene-Based Electrochemical Sensors, **Small**. 9 (2013) 1160–1172. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201202896>.
- [120] J. Singh, A. Rathi, M. Rawat, M. Gupta, Graphene: from synthesis to engineering to biosensor applications, **Front. Mater. Sci.** 2018 121. 12 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.1007/S11706-018-0409-0>.
- [121] T. Gan, S. Hu, Electrochemical sensors based on graphene materials, **Microchim. Acta** 1751. (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1007/S00604-011-0639-7>.
- [122] K. Tadyszak, J.K. Wychowanec, J. Litowczenko, Biomedical applications of graphene-based structures, **Nanomaterials**. 8 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.3390/nano8110944>.
- [123] H. Rao, Z. Xue, X. Wang, G. Zhao, H. Hou, H. Wang, Electrochemical Sensors Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide, **Prog. Chem.** 28 (2016) 337.
<https://doi.org/10.7536/PC150641>.
- [124] H. Beitollahi, M. Safaei, S. Tajik, Application of Graphene and Graphene Oxide for modification of electrochemical sensors and biosensors: A review, **Int. J. Nano Dimens.** 10 (2019) 125–140.
https://ijnd.tonekabon.iau.ir/article_661587.html (acessado 1 de fevereiro de 2024).
-

-
- [125] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications, **Chem. Rev.** 112 (2012) 6027–6053.
https://doi.org/10.1021/CR300115G/ASSET/CR300115G.FP.PNG_V03.
- [126] C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, **Chem. Soc. Rev.** 43 (2013) 291–312. <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>.
- [127] L.F.P.P. Moreira, E. Buffon, A.C. de Sá, N.R. Stradiotto, Fructose determination in fruit juices using an electrosynthesized molecularly imprinted polymer on reduced graphene oxide modified electrode, **Food Chem.** 352 (2021) 129430.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129430>.
- [128] L. Felipe, P. Prado, E. Buffon, N. Ramos, Talanta Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and molecularly imprinted poly (phenol) for D -xylose determination, **Talanta.** 208 (2020) 120379. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120379>.
- [129] M.A. Beluomini, J.L. da Silva, N.R. Stradiotto, Amperometric determination of myo-inositol by using a glassy carbon electrode modified with molecularly imprinted polypyrrole, reduced graphene oxide and nickel nanoparticles, **Microchim. Acta.** 185 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-2710-0>.
- [130] M.A. Beluomini, J.L. da Silva, G.C. Sedenho, N.R. Stradiotto, D-mannitol sensor based on molecularly imprinted polymer on electrode modified with reduced graphene oxide decorated with gold nanoparticles, **Talanta.** 165 (2017) 231–239.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.040>.
- [131] F.W. Campbell, R.G. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: An updated review, **Anal. Bioanal. Chem.** 396 (2010) 241–259. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3063-7>.
- [132] C.M. Welch, R.G. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: A review, **Anal. Bioanal. Chem.** 384 (2006) 601–619. <https://doi.org/10.1007/S00216-005-0230-3/FIGURES/4>.
- [133] X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth, Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors, **Electroanalysis.** 18 (2006) 319–326.
<https://doi.org/10.1002/elan.200503415>.
- [134] L. Rassaei, F. Marken, M.M. Sillanpää, M. Amiri, C.M. Cirtiu, M.M. Sillanpää, Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring, **TrAC - Trends Anal. Chem.** 30 (2011)
-

1704–1715. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2011.05.009>.

- [135] E. Buffon, N.R. Stradiotto, Using a disposable platform based on reduced graphene oxide, iron nanoparticles and molecularly imprinted polymer for voltammetric determination of vanillic acid in fruit peels, **Food Chem.** 397 (2022) 133786. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2022.133786>.
- [136] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, T. Doroudi, M.R. Ganjali, P.H. Kolivand, Superparamagnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles coated with PEG/PEI for biomedical applications: A facile and scalable preparation route based on the cathodic electrochemical deposition method, **Adv. Phys. Chem.** 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/9437487>.
- [137] S.M. Majd, H. Teymourian, A. Salimi, Fabrication of an electrochemical l-cysteine sensor based on graphene nanosheets decorated manganese oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode, **Electroanalysis**. 25 (2013) 2201–2210. <https://doi.org/10.1002/elan.201300245>.
- [138] J.M. George, A. Antony, B. Mathew, Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing, **Microchim. Acta**. 185 (2018) 1–26.
- [139] A. Köckritz, A. Martin, Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils, **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 110 (2008) 812–824. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800042>.
- [140] J.A. Knight, L. McClellan, Metal-catalyzed peroxidation of polyunsaturated fatty acids, **Ann. Clin. Lab. Sci.** 19 (1989) 377–382.
- [141] E.D. Wills, Mechanisms of lipid peroxide formation in tissues Role of metals and haematin proteins in the catalysis of the oxidation of unsaturated fatty acids, **Biochim. Biophys. Acta (BBA)/Lipids Lipid Metab.** 98 (1965) 238–251. [https://doi.org/10.1016/0005-2760\(65\)90118-9](https://doi.org/10.1016/0005-2760(65)90118-9).
- [142] C.R.T. Tarley, M.D.P.T. Sotomayor, L.T. Kubota, Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 2: aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) no desenvolvimento de sensores químicos, **Quim. Nova**. 28 (2005) 1087–1101. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600025>.
- [143] A. Mohammad Mayet, S. Ebrahimi, S. Shukhratovich Abdullaev, H.O. Alsaab, S. Mansouri, J. Malviya, A. Hussien Alawadi, A. Alsaalamy, M. Kadhém Abid, G. Thakur, Molecularly imprinted polymers for biosensing of hormones in food safety and biomedical analysis: Progress and

-
- perspectives, **Mater. Today Chem.** 35 (2024) 101899.
<https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2024.101899>.
- [144] E. Buffon, N.R. Stradiotto, Disposable p-coumaric acid sensor containing reduced graphene oxide, nickel nanoparticles and biodegradable molecularly imprinted polymer for fruit peel analysis, **J. Food Compos. Anal.** 118 (2023) 105186.
<https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2023.105186>.
- [145] T.M. Mariano, M.A. Beluomini, N.R. Stradiotto, Molecularly Imprinted Polypyrrole on Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide and Gold Nanoparticles for Isoamyl Alcohol Analysis in Fusel Oil, **J. Braz. Chem. Soc.** 32 (2021) 249–259.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200174>.
- [146] Y. Li, L. Luo, Y. Kong, Y. Li, Q. Wang, M. Wang, Y. Li, A. Davenport, B. Li, Recent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors, **Biosens. Bioelectron.** 249 (2024) 116018. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2024.116018>.
- [147] J.Z. Hilt, M.E. Byrne, Configurational biomimesis in drug delivery: Molecular imprinting of biologically significant molecules, **Adv. Drug Deliv. Rev.** 56 (2004) 1599–1620.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2004.04.002>.
- [148] B.B. Prasad, I. Pandey, Electrochemically imprinted molecular recognition sites on multiwalled carbon-nanotubes/pencil graphite electrode surface for enantioselective detection of d- and l-aspartic acid, **Electrochim. Acta.** 88 (2013) 24–34.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.095>.
- [149] M.P. Tiwari, A. Prasad, Molecularly imprinted polymer based enantioselective sensing devices: A review, **Anal. Chim. Acta.** 853 (2015) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.06.011>.
- [150] H. Afsharara, E. Asadian, B. Mostafiz, K. Banan, S.A. Bigdeli, D. Hatamabadi, A. Keshavarz, C.M. Hussain, R. Keçili, F. Ghorbani-Bidkorpeh, Molecularly imprinted polymer-modified carbon paste electrodes (MIP-CPE): A review on sensitive electrochemical sensors for pharmaceutical determinations, **TrAC - Trends Anal. Chem.** 160 (2023) 116949.
<https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2023.116949>.
- [151] P.S. Sharma, A. Pietrzyk-Le, Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing, **Anal. Bioanal. Chem.** 402 (2012) 3177–3204.
<https://doi.org/10.1007/s00216-011-5696-6>.
-

-
- [152] M. Mabrouk, S.F. Hammad, A.A. Abdella, F.R. Mansour, Tips and tricks for successful preparation of molecularly imprinted polymers for analytical applications: A critical review, **Microchem. J.** 193 (2023) 109152. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2023.109152>.
- [153] S. Boonpangrak, Molecularly imprinted polymers of lipid-soluble vitamins: A mini-review, **Microchem. J.** 195 (2023) 109407. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2023.109407>.
- [154] G.S. Geleta, Recent advances in electrochemical sensors based on MIPS and nanomaterials for detection of ascorbic dopamine and uric acid – A review, **Sens. Bio-Sensing Res.** 43 (2024) 100610. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2023.100610>.
- [155] B. Qader, M. Baron, I. Hussain, J.M. Sevilla, R.P. Johnson, J. Gonzalez-Rodriguez, Electrochemical determination of disulfoton using a molecularly imprinted poly-phenol polymer, **Electrochim. Acta.** 295 (2019) 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.127>.
- [156] M. Beytur, F. Kardaş, O. Akyıldırım, A. Özkan, B. Bankoğlu, H. Yüksek, M.L. Yola, N. Atar, A highly selective and sensitive voltammetric sensor with molecularly imprinted polymer based silver@gold nanoparticles/ionic liquid modified glassy carbon electrode for determination of ceftizoxime, **J. Mol. Liq.** 251 (2018) 212–217. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.060>.
- [157] M.L. Yola, N. Atar, A novel detection approach for serotonin by graphene quantum dots/two-dimensional (2D) hexagonal boron nitride nanosheets with molecularly imprinted polymer, **Appl. Surf. Sci.** 458 (2018) 648–655. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.142>.
- [158] J.G. Pacheco, P. Rebelo, M. Freitas, H.P.A. Nouws, C. Delerue-Matos, Breast cancer biomarker (HER2-ECD) detection using a molecularly imprinted electrochemical sensor, **Sensors Actuators, B Chem.** 273 (2018) 1008–1014. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.113>.
- [159] J.A. Ribeiro, C.M. Pereira, A.F. Silva, M.G.F. Sales, Electrochemical detection of cardiac biomarker myoglobin using polyphenol as imprinted polymer receptor, **Analytica Chimica Acta**, 981 (2017) 41–52.
- [160] B. Feier, A. Blidar, A. Pusta, P. Carciuc, C. Cristea, Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer for the detection of cefalexin, **Biosensors.** 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/bios9010031>.
- [161] L.E. Gliga, B.C. Iacob, B. Cheşcheş, A. Florea, L. Barbu-Tudoran, E. Bodoki, R. Oprean,

-
- Electrochemical platform for the detection of adenosine using a sandwich-structured molecularly imprinted polymer-based sensor, **Electrochim. Acta.** 354 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136656>.
- [162] J.L. da Silva, E. Buffon, M.A. Beluomini, L.A. Pradela-Filho, D.A. Gouveia Araújo, A.L. Santos, R.M. Takeuchi, N.R. Stradiotto, Non-enzymatic lactose molecularly imprinted sensor based on disposable graphite paper electrode, **Anal. Chim. Acta.** 1143 (2021) 53–64.
<https://doi.org/10.1016/J.ACA.2020.11.030>.
- [163] H. Rao, M. Chen, H. Ge, Z. Lu, X. Liu, P. Zou, X. Wang, H. He, X. Zeng, Y. Wang, A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composites film modified glassy carbon electrode binding molecular imprinting technique for the determination of melamine, **Biosens. Bioelectron.** 87 (2017) 1029–1035. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2016.09.074>.
- [164] K. Phonklam, R. Wannapob, W. Sriwimol, P. Thavarungkul, T. Phairatana, A novel molecularly imprinted polymer PMB/MWCNTs sensor for highly-sensitive cardiac troponin T detection, **Sensors and Actuator B: Chemical** 308 (2020) 127630.
- [165] H. Hrichi, L. Monser, N. Adhoum, A novel electrochemical sensor based on electropolymerized molecularly imprinted poly(aniline-co-anthranilic acid) for sensitive detection of amlodipine, **J. Electroanal. Chem.** 805 (2017) 133–145. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2017.10.019>.
- [166] A. Drame, Š. Trafela, K.Ž. Rožman, Nanostructured Molecularly Imprinted Polyaniline for Acrylamide Sensing, **Proceedings** (2019) 37.
<https://doi.org/10.3390/proceedings2019015037>.
- [167] S. Jose, S. Das, T. Reddy, D. Sen, Electrochemical Glucose Sensing Using Molecularly Imprinted Polyaniline–Copper Oxide Coated Electrode, **Surf. Eng. Appl. Electrochem.** 58 (2022) 260–268.
<https://doi.org/10.3103/S1068375522030127>.
- [168] A.K. Roy, V.S. Nisha, C. Dhand, B.D. Malhotra, Molecularly imprinted polyaniline film for ascorbic acid detection., **J. Mol. Recognit.** 24 (2011) 700–706.
<https://doi.org/10.1002/jmr.1104>.
- [169] P.S. Pidenko, S.A. Pidenko, Y.S. Skibina, A.M. Zacharevich, D.D. Drozd, I.Y. Goryacheva, N.A. Burmistrova, Molecularly imprinted polyaniline for detection of horseradish peroxidase, **Anal. Bioanal. Chem.** (2020) 6509–6517. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02689-3>.
-

-
- [170] C. Xue, X. Wang, W. Zhu, Q. Han, C. Zhu, J. Hong, X. Zhou, H. Jiang, Electrochemical serotonin sensing interface based on double-layered membrane of reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposites and molecularly imprinted polymers embedded with gold nanoparticles, **Sensors Actuators B Chem.** 196 (2014) 57–63. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2014.01.100>.
- [171] B. Sun, C. Gao, L. Yang, H. Shi, L. Kan, Q. Ma, X. Shi, A Novel Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor Based on PANI@GO for Highly Sensitive and Selective Analysis of Trace Epigallocatechin gallate, **J. Electrochem. Soc.** 169 (2022) 087506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac8508>.
- [172] T.-X. Chu, V.-P. Vu, H.-T. Tran, T.-L. Tran, Q.-T. Tran, T. Le Manh, Molecularly Imprinted Polyaniline Nanowire-Based Electrochemical Biosensor for Chloramphenicol Detection: A Kinetic Study of Aniline Electropolymerization, **J. Electrochem. Soc.** 167 (2020) 027527. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AB6A7E>.
- [173] S. Jafari, M. Dehghani, N. Nasirizadeh, M. Azimzadeh, An azithromycin electrochemical sensor based on an aniline MIP film electropolymerized on a gold nano urchins/graphene oxide modified glassy carbon electrode, **J. Electroanal. Chem.** 829 (2018) 27–34. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.09.053>.
- [174] S. Rahmadhani, H. Setiyanto, M.A. Zulfikar, Electropolymerized of aniline as a new molecularly imprinted polymer for determination of phenol: A study for phenol sensor, in: 2017 Int. Semin. Sensors, Instrumentation, **Meas. Metrol.**, IEEE, 2017: p. 124–128. <https://doi.org/10.1109/ISSIMM.2017.8124275>.
- [175] E. Roy, S.K. Maity, S. Patra, R. Madhuri, P.K. Sharma, A metronidazole-probe sensor based on imprinted biocompatible nanofilm for rapid and sensitive detection of anaerobic protozoan, **RSC Adv.** 4 (2014) 32881–32893. <https://doi.org/10.1039/c4ra04868g>.
- [176] M. Salajegheh, M. Ansari, M.M. Foroghi, M. Kazemipour, Computational design as a green approach for facile preparation of molecularly imprinted polyarginine-sodium alginate-multiwalled carbon nanotubes composite film on glassy carbon electrode for theophylline sensing, **J. Pharm. Biomed. Anal.** 162 (2019) 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.09.032>.
- [177] P. Lei, Y. Zhou, G. Zhang, Y. Zhang, C. Zhang, S. Hong, Y. Yang, C. Dong, S. Shuang, A highly efficient chiral sensing platform for tryptophan isomers based on a coordination self-
-

-
- assembly, **Talanta**. 195 (2019) 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.084>.
- [178] M.R. Ali, M.S. Bacchu, M. Daizy, C. Tarafder, M.S. Hossain, M.M. Rahman, M.Z.H. Khan, A highly sensitive poly-arginine based MIP as an electrochemical sensor for selective detection of dimetridazole, **Anal. Chim. Acta**. 1121 (2020) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.004>.
- [179] M.P. da Silva, M.A. Beluomini, C. de Freitas, M. Brienzo, N.R. Stradiotto, Electrochemical Detection of Xylobiose in Banana Biomass Using a 3D Porous Copper Oxide Foam Electrode Modified with a Molecularly Imprinted Poly-L-Arginine Film, **J. Food Compos. Anal.** (2023) 130622. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105658>.
- [180] N. Hareesha, J.G. Manjunatha, A simple and low-cost poly (DL-phenylalanine) modified carbon sensor for the improved electrochemical analysis of Riboflavin, **J. Sci. Adv. Mater. Devices**. 5 (2020) 502–511. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2020.08.005>.
- [181] M.R. Ali, M.S. Bacchu, M.R. Al-Mamun, M.M. Rahman, M.S. Ahommed, M.A.S. Aly, M.Z.H. Khan, Sensitive MWCNT/P-Cys@MIP sensor for selective electrochemical detection of ceftizoxime, **J. Mater. Sci.** 56 (2021) 12803–12813. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06115-6>.
- [182] P.A. Pushpanjali, J.G. Manjunatha, M.T. Srinivas, Highly sensitive platform utilizing poly(L-methionine) layered carbon nanotube paste sensor for the determination of voltaren, **FlatChem**. 24 (2020) 100207. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2020.100207>.
- [183] A. George, A. Rose Cherian, B. Jacob, A. Varghese, T. Maiyalagan, Design optimisation and fabrication of amino acid based molecularly imprinted sensor for the selective determination of food additive tartrazine, **Food Chem.** 404 (2023) 134673. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134673>.
- [184] S. Chitravathi, B.E.K. Swamy, G.P. Mamatha, B.S. Sherigara, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid using poly (l-serine) modified carbon paste electrode, **J. Mol. Liq.** 160 (2011) 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.03.019>.
- [185] Z. Zhang, L. Luo, H. Chen, M. Zhang, X. Yang, S. Yao, J. Li, M. Peng, A Polypyrrole-Imprinted Electrochemical Sensor Based on Nano-SnO₂/Multiwalled Carbon Nanotubes Film Modified Carbon Electrode for the Determination of Oleanolic Acid, **Electroanalysis**. 23 (2011) 2446–2455. <https://doi.org/10.1002/ELAN.201100231>.
-

-
- [186] T.C. Pereira, N.R. Stradiotto, Electrochemical sensing of lactate by using an electrode modified with molecularly imprinted polymers, reduced graphene oxide and gold nanoparticles, **Microchim. Acta.** 186 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3898-3>.
- [187] M.J. Whitcombe, I. Chianella, L. Larcombe, S.A. Piletsky, J. Noble, R. Porter, A. Horgan, The rational development of molecularly imprinted polymer-based sensors for protein detection, **Chem. Soc. Rev.** 40 (2011) 1547–1571. <https://doi.org/10.1039/c0cs00049c>.
- [188] M. Azevedo, J. Luiz, A. Cardoso, D. Sá, E. Buffon, Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials : A review, **J. Electroanal. Chem.** 840 (2019) 343–366. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.04.005>.
- [189] S. Louisia, M.T.M. Koper, R. V Mom, Prospects for electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy as a powerful electrochemical interface characterization technique, **Curr. Opin. Electrochem.** 45 (2024) 101462. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2024.101462>.
- [190] K. Danzer, L.A. Currie, Guideline for calibration in analytical chemistry— Part 1. Fundamentals and single component calibration, **Pure Appl. Chem.** 70 (1998) 993–1014. <https://doi.org/10.1351/pac199870040993>.
- [191] F.W. Campbell, R.G. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: An updated review, **Anal. Bioanal. Chem.** 396 (2010) 241–259. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3063-7>.
- [192] A. Korent, K. Žagar Soderžnik, S. Šturm, K. Žužek Rožman, A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior, **J. Electrochem. Soc.** 167 (2020) 106504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9929>.
- [193] Fitriyana, F. Kurniawan, Polyaniline-invertase-gold nanoparticles modified gold electrode for sucrose detection, Indones. **J. Chem.** 15 (2015) 226–233. <https://doi.org/10.22146/IJC.21189>.
- [194] M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, J.S. Stevanović, B.N. Grgur, Electrochemical synthesis of electroconducting polymers, **Hem. Ind.** 68 (2014) 673–684. <https://doi.org/10.2298/HEMIND131122008G>.
- [195] M.C.E. Bandeira, R. Holze, Impedance measurements at thin polyaniline films - The influence of film morphology, **Microchim. Acta.** 156 (2006) 125–131. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0586-x>.
- [196] H. Essousi, H. Barhoumi, Electroanalytical application of molecular imprinted polyaniline
-

-
- matrix for dapsone determination in real pharmaceutical samples, **J. Electroanal. Chem.** 818 (2018) 131–139.
- [197] J. Arjomandi, J.Y. Lee, R. Movafagh, H. Moghanni-Bavil-Olyaei, M.H. Parvin, Polyaniline/aluminum and iron oxide nanocomposites supercapacitor electrodes with high specific capacitance and surface area, **J. Electroanal. Chem.** 810 (2018) 100–108. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2017.12.086>.
- [198] B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, T. Trišović, B. Grgur, Characterization of electrochemically synthesized PANI on graphite electrode for potential use in electrochemical power sources, **Mater. Chem. Phys.** 114 (2009) 939–942. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.10.069>.
- [199] E. Buffon, N. Ramos Stradiotto, Electrochemical sensor based on molecularly imprinted poly(ortho-phenylenediamine) for determination of hexahydrofarnesol in aviation biokerosene, **Sensors Actuators B Chem.** 287 (2019) 371–379.
- [200] M. Mostafavi, M.R. Yaftian, F. Piri, H. Shayani-Jam, A new diclofenac molecularly imprinted electrochemical sensor based upon a polyaniline/reduced graphene oxide nano-composite, **Biosens. Bioelectron.** 122 (2018) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.047>.
- [201] Y. Liang, H. Wang, Y. Xu, H. Pan, K. Guo, Y. Zhang, Y. Chen, D. Liu, Y. Zhang, C. Yao, Y. Yu, G. Shi, A novel molecularly imprinted polymer composite based on polyaniline nanoparticles as sensitive sensors for parathion detection in the field, **Food Control.** 133 (2022) 108638. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2021.108638>.
- [202] S. Jafari, M. Dehghani, N. Nasirizadeh, M. Azimzadeh, F.D. Banadaki, Electrochemical detection of bupropion drug using nanocomposite of molecularly imprinted polyaniline/Au nanoparticles/graphene oxide, **Bull. Mater. Sci.** 44 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1007/S12034-020-02348-4/TABLES/2>.
- [203] H. Rao, Z. Lu, H. Ge, X. Liu, B. Chen, P. Zou, X. Wang, H. He, X. Zeng, Y. Wang, Electrochemical creatinine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a molecularly imprinted polymer and a Ni@polyaniline nanocomposite, **Microchim. Acta.** 184 (2017) 261–269. <https://doi.org/10.1007/S00604-016-1998-X/TABLES/1>.
- [204] E. Buffon, J.A.O. Huguenin, L. da Silva, P.A. Carneiro, N.R. Stradiotto, Spectroscopic ellipsometry studies of an electrochemically synthesized molecularly imprinted polymer for
-

-
- the detection of an aviation biokerosene contaminant, **React. Funct. Polym.** 155 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104698>.
- [205] M.A. Beluomini, N.R. Stradiotto, M.V. Boldrin, Electrosynthesis of three-dimensional nanoporous nickel on screen-printed electrode used for the determination of narirutin in citrus wastewater, **Food Chem.** 353 (2021) 129427. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129427>.
- [206] S.M. Wabaidur, A. AlAmmari, A. Aqel, S.A. AL-Tamrah, Z.A. Alothman, A.Y.B.H. Ahmed, Determination of free fatty acids in olive oils by UPHLC–MS, **J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed.** 1031 (2016) 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.07.040>.
- [207] J.M. Guevara-Zambrano, D. Michels, S.H.E. Verkempinck, M.R. Infantes-Garcia, M.E. Hendrickx, A.M. Van Loey, T. Grauwet, HPLC-CAD method to quantify lipolysis products from plant-based oils rich in unsaturated fatty acids, **J. Food Compos. Anal.** 121 (2023) 105400. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105400>.
- [208] N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, A. Pailleret, PH sensing in aqueous solutions using a MnO₂ thin film electrodeposited on a glassy carbon electrode, **Electrochim. Acta.** 56 (2011) 9746–9755. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.011>.
- [209] A. Manivel, N. Ilayaraja, D. Velayutham, M. Noel, Medium effects on the electro-deposition of MnO₂ on glassy carbon electrode. A comparative study in alkane, perfluoro alkane carboxylic acids and methanesulphonic acid, **Electrochim. Acta.** 52 (2007) 7841–7848. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.008>.
- [210] R. Mohammad-Rezaei, S. Soroodian, G. Esmaeili, Manganese oxide nanoparticles electrodeposited on graphenized pencil lead electrode as a sensitive miniaturized pH sensor, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** 30 (2019) 1998–2005. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0471-5>.
- [211] L. WEN-ZHI, L. YOU-QIN, H. GUANG-QI, Preparation of Manganese Dioxide Modified Glassy Carbon Electrode By a Novel Film Plating/Cyclic Voltammetry Method for H₂O₂ Detection, **J. Chil. Chem. Soc.** 54 (2009) 2–7. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072009000400009>.
- [212] A.J. Das, R. Kumar, Utilization of agro-industrial waste for biosurfactant production under submerged fermentation and its application in oil recovery from sand matrix, **Bioresour. Technol.** 260 (2018) 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.093>.
-

-
- [213] V. Kumar, K. Singh, S. Panwar, S.K. Mehta, Green synthesis of manganese oxide nanoparticles for the electrochemical sensing of p-nitrophenol, **Int. Nano Lett.** 7 (2017) 123–131. <https://doi.org/10.1007/s40089-017-0205-3>.
- [214] M.A. Beluomini, J.L. da Silva, N.R. Stradiotto, Amperometric determination of myo-inositol by using a glassy carbon electrode modified with molecularly imprinted polypyrrole, reduced graphene oxide and nickel nanoparticles, **Microchim. Acta.** 185 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1007/S00604-018-2710-0/TABLES/2>.
- [215] E. da Conceição, E. Buffon, N.R. Stradiotto, Lead signal enhancement in anodic stripping voltammetry using graphene oxide and pectin as electrode modifying agents for biofuel analysis, **Fuel.** 325 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124906>.
- [216] Y. Lin, S. Zhao, J. Qian, N. Xu, X.Q. Liu, L.B. Sun, W. Li, Z. Chen, Z. Wu, Petal cell-derived MnO nanoparticle-incorporated biocarbon composite and its enhanced lithium storage performance, **J. Mater. Sci.** 55 (2020) 2139–2154. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04085-4>.
- [217] M. Jayashree, M. Parthibavarman, R. BoopathiRaja, S. Prabhu, R. Ramesh, Ultrafine MnO₂/graphene based hybrid nanoframeworks as high-performance flexible electrode for energy storage applications, **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** 31 (2020) 6910–6918. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03254-5>.
- [218] E. Buffon, N. Ramos, Using a disposable platform based on reduced graphene oxide , iron nanoparticles and molecularly imprinted polymer for voltammetric determination of vanillic acid in fruit peels, **Food Chem.** 397 (2022) 133786. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133786>.
- [219] E. Buffon, N.R. Stradiotto, Disposable p-coumaric acid sensor containing reduced graphene oxide, nickel nanoparticles and biodegradable molecularly imprinted polymer for fruit peel analysis, **J. Food Compos. Anal.** 118 (2023) 105186. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105186>.
- [220] Y. Liu, J. Xu, H. Li, S. Cai, H. Hu, C. Fang, L. Shi, D. Zhang, Rational design and in situ fabrication of MnO₂@NiCo₂O₄ nanowire arrays on Ni foam as high-performance monolith de-NO_x catalysts, **J. Mater. Chem. A.** 3 (2015) 11543–11553. <https://doi.org/10.1039/c5ta01212k>.
- [221] M.Z.H. Khan, X. Liu, Y. Tang, X. Liu, Ultra-sensitive electrochemical detection of oxidative
-

-
- stress biomarker 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine with poly (L-arginine)/graphene wrapped Au nanoparticles modified electrode, **Biosens. Bioelectron.** 117 (2018) 508–514.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2018.06.048>.
- [222] H.K. Kordasht, M. Hasanzadeh, F. Seidi, P.M. Alizadeh, Poly (amino acids) towards sensing: Recent progress and challenges, **TrAC - Trends Anal. Chem.** 140 (2021) 116279.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116279>.
- [223] M. Guerrero-Esperanza, K.K. Wrobel, K.K. Wrobel, J.J. Ordaz-Ortiz, Determination of fatty acids in vegetable oils by GC-MS, using multiple-ion quantification (MIQ), **J. Food Compos. Anal.** 115 (2023) 104963. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104963>.
- [224] C. Truzzi, S. Illuminati, A. Annibaldi, M. Antonucci, G. Scarponi, Quantification of fatty acids in the muscle of Antarctic fish *Trematomus bernacchii* by gas chromatography-mass spectrometry: Optimization of the analytical methodology, **Chemosphere.** 173 (2017) 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.140>.
- [225] E. Bravi, O. Marconi, V. Sileoni, G. Perretti, Determination of free fatty acids in beer, *Food Chem.* 215 (2017) 341–346. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.153>.
- [226] E. Bravi, P. Benedetti, O. Marconi, G. Perretti, Determination of free fatty acids in beer wort, **Food Chem.** 151 (2014) 374–378. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.063>.
- [227] F. Xia, R. Feng, F.G. Xu, H. Su, C. He, Y.J. Hu, J.B. Wan, Quantification of phospholipid fatty acids by chemical isotope labeling coupled with atmospheric pressure gas chromatography quadrupole- time-of-flight mass spectrometry (APGC/Q-TOF MS), **Anal. Chim. Acta.** 1082 (2019) 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.065>.
- [228] S. Bora, P.S. Adole, K. V. Vinod, A.A. Pillai, A validated and optimized method for separation and quantification of total fatty acids by gas chromatography–ion trap mass spectrometry in human plasma, **J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.** 1210 (2022) 123473.
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2022.123473>.