

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 17/12/2021.

MARIANA BARTILOTTI GARCIA

EXTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PELA VERMICULITA MAGNÉTICA & DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO MIP PARA 1-NAFTOL PRESENTES NA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

G216e Garcia, Mariana Bartilotti
Extração de poluentes orgânicos e inorgânicos pela
vermiculita magnética & desenvolvimento de sensor
eletroquímico MIP para 1-naftol presentes na água produzida de
petróleo / Mariana Bartilotti Garcia. – Araraquara : [s.n.], 2019
75 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin

1. Água - Poluição por petróleo. 2. Contaminantes emergentes
na água. 3. Vermiculita. 4. Análise eletroquímica. 5. Polímeros
impressos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

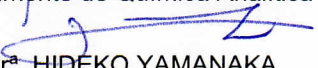
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "EXTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PELA VERMICULITA MAGNÉTICA & DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO MIP PARA 1-NAFTOL PRESENTES NA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO"

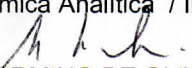
AUTORA: MARIANA BARTILOTTI GARCIA

ORIENTADORA: MARIA VALNICE BOLDRIN

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof^a. Dr^a. MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof^a. Dr^a. HIDEKO YAMANAKA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


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

Araraquara, 16 de dezembro de 2019

Dedico este trabalho
aos cientistas em busca do seu Nobel aos
passos de uma formiga,
com asas de uma borboleta...



AGRADECIMENTOS

À toda minha família pelo apoio e incentivo, direto e indireto. Em especial, à minha mãe pelo apoio a minha carreira acadêmica e amor incondicional. E as minhas amigas, Patrícia Alves e Mariana Candido, pela enorme amizade e apoio desde sempre.

A minha orientadora, Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin pelos ensinamentos e compreensão para com os momentos difíceis. A mentora e ao *couching* na segunda parte desde trabalho, Dra. Maísa Azevedo e Dr. José Luiz da Silva.

Aos demais professores do grupo - Profa. Hideko, Prof. Nelson e Profa. Maria del Pilar - pelos ensinamentos, incentivo e generosidade.

Ao Laboratório de Microscopia Avançada (LMA-IQ) pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Aos demais membros do grupo de pesquisa GEAR pelo compartilhamento de experiências profissionais. Em especial, aos demais integrantes do laboratório IPBEN – Me. Edervaldo Buffon, Me. Max Fabrício Falone Varelo e graduandas Gabriela Fonseca, Aléxia Massinatore Zancan e Emanuela da Conceição - pelo suporte profissional, acolhimento e ótimos momentos de descontração. Também agradeço ao Prof. Dr. Carlos A. M. Huitle (UFRN) pela amostra de água, ao Dr. Hernan D. R. Mantilla (UNESP/IQAr) pela vermiculita e, por fim, ao Dr. Luis Alvilés Felix (CAB/Argentina) e Me. João Victor Biagi Santiago por disponibilizarem o uso e análise de amostras por, respectivamente, VSM e ICP-MS.

A todos os servidores do Instituto de Química pela formação profissional e humana. Em especial, aos funcionários da Pós-Graduação pelo apoio profissional e pessoal, assim como compreensão aos prazos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Contaminantes Emergentes e Radioativos (INCT-DATREM) por viabilizarem esta pesquisa por meio de, respectivamente, concessão de bolsa, acesso aos periódicos e demais auxílios vinculados aos projetos CNPq (nº 46.5571/2014-0) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (nº 2014/50.945-4).

RESUMO

A extração de petróleo é uma das práticas mais importantes para obtenção de produtos como gases e combustíveis com demanda mundial crescente, assim como a geração de águas residuais provenientes deste processo. Também denominadas “águas produzidas de petróleo” (APP), essas águas contêm poluentes dissolvidos tóxicos e mutagênicos necessitando removê-las e detectá-las utilizando métodos analíticos eficientes os quais são de difícil desenvolvimento devido à alta complexidade da amostra contaminada com gases, óleos dissolvidos, sais, metais e diversos aromáticos danosos ao ambiente e organismos vivos em baixas concentrações tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), assim como seus derivados e subprodutos provenientes de processos oxidativos. Neste trabalho, a vermiculita modificada com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foi investigada como adsorvente para extração de compostos orgânicos e metais dissolvidos nesta amostra. O material foi caracterizado por imagens de Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (TEM), padrões de difração provenientes do Difractogramas de raio-X e por difração de elétrons em área selecionada pelo equipamento TEM, áreas superficiais BET e comportamentos magnéticos por Magnetometria de amostra vibrante. A exposição do mineral magnetizado à APP apresentou redução de 97 % do carbono orgânico total dissolvido após 5 min de exposição e estabilidade à dessorção, assim como análises por Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas mostraram redução de até 85 % de compostos BTEX e diminuição de até 67 % de metais entre Pb, Ba, Al, Cu, Ag e Hg, estes detectados por Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente. Considerando a dificuldade de análise de compostos voláteis como naftaleno, também foi desenvolvido um sensor eletroquímico para detecção do poluente 1-naftol (1-Ph), subproduto majoritário da fotodegradação deste poluente PAH. Ele foi construído pelo método de polímero molecularmente impresso com a eletropolimerização da o-fenilenodiamina em eletrodo de carbono vítreo e analisado indiretamente pelo comportamento redox do íon complexo ferri/ferrocianeto como sonda voltamétrica. Sob otimizadas condições da resposta eletroquímica por análise de voltamogramas de pulso diferencial, uma curva analítica linear foi construída no intervalo de $5,0 \cdot 10^{-9}$ a $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de 1-Ph com limite de detecção de $1,47 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e alta sensibilidade amperométrica. O MIP eletroquímico também apresentou alta seletividade baseada na baixa interferência de fenol, tolueno, naftaleno e fluoranteno na presença de 1-Ph. Assim, nessa faixa de concentração, o método de adição de padrão foi empregado para quantificação de 1-Ph na amostra baseado na construída curva com porcentagens de recuperação próximas a 100% o que atribui confiabilidade ao método analítico empregado.

Palavras-chaves: Água produzida de petróleo. Poluentes emergentes. Vermiculita magnética. Sensor para 1-naftol. MIP eletroquímico.

ABSTRACT

The extraction of oil is one of the most important practices for obtaining products such as gases and fuels which is growing world's needs as well as the rising amount of residual water related to this process. It is also called "oilfield produced water" (OPW) which contains mutagenic and toxic dissolved pollutants what demand extracting and detecting those by efficient analytical methods which are difficult to be developed base on the high complexity of the sample that is contaminated with gases, dissolved oils, salts, metals and a variety of aromatics – such as benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX), polyaromatic hydrocarbons (PAHs), as well as their byproducts from oxidative processes – at low concentrations still even harmful for the environment and living organisms. This study investigated the vermiculite with magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) as adsorbent for the extraction of the dissolved substances as organic compounds and metals in this type sample. The material was characterized by images of scanning and transmission (TEM) electron microscopies, BET superficial areas, diffraction patters using X-ray diffractometer and TEM mode called Selected area electron diffraction, and magnetic behavior by Vibrating sample magnetometry. The exposure of the magnetized mineral to the OPW presented a reduction of 97% of the total dissolved organic carbon after 5 minutes of exposure and stability to desorption and Gas chromatography-mass spectrometry analyses showed a reduction of up to 85% in the BTEX compounds; and also promoted a reduction of up to 67% of metals Pb, Ba, Al, Cu, Ag and Hg detected and quantified by Inductively coupled plasma mass spectrometry. Considering the complexity of the analysis of volatile compounds such as naphthalene, an electrochemical sensor was also developed in order to detect 1-naphthol (1-Ph), a major byproduct of the photodegradation of this PAH pollutant. It was built by using the molecularly imprinted polymer method with the electropolymerization of the o-phenylenediamine in glassy carbon electrode and analyzed indirectly by redox behavior of complex ion ferri/ferrocyanide as the voltammetric probe. Under optimized electrochemical conditions by analysis of differential pulse voltammograms, linear analytical curve was built within the interval of $5,0 \cdot 10^{-9}$ to $2,5 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ of 1-Ph, with detection limit $1,47 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ and high amperometric sensitivity. The electrochemical MIP has also shown high selectivity base on low interference of phenol, toluene, naphthalene and fluoranthene with presence of 1-Ph. Thus, within this concentration range, the standard addition method was used to quantify 1-Ph in the sample based on the generated curve which reached recovery percentages close to 100% what makes the analytical method reliable.

Key words: Magnetic vermiculite. Emerging pollutants. Oilfield produced water. 1-naphthol sensor. Electrochemical MIP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fotodegradação do naftaleno à 1-naftol.....	12
Figura 2 - Estrutura cristalográfica da vermiculita.....	14
Figura 3 - Analogia da montagem/desmontagem do quebra-cabeça ao processo de desenvolvimento e análise do Polímero Molecularmente Impresso Eletroquimicamente.....	17
Figura 4 - Imagens de SEM-FEG da vermiculita (a) tratada termicamente e (b) da magnetizada evidenciando morfologia dos materiais. Em (c), é apresentado uma estimativa do tamanho das nanopartículas.....	28
Figura 5 - Imagens da vermiculita modificada com nanopartículas (NPs) magnéticas evidenciando a morfologia (a) do material (b) das NPs por TEM.....	29
Figura 6 - Imagem da região de maior concentrações das nanopartículas com padrões SAED <i>input</i> por TEM.....	30
Figura 7 - Magnetogramas da vermiculita (a) sem (VMT-TT, <i>input</i>) e (b) com nanopartículas magnéticas Fe ₃ O ₄ (VMT-mag).....	32
Figura 8 - Difrátogramas de raio-X da vermiculita (a) antes (VMT) e (b) após (VMT-TT) tratamento térmico.....	33
Figura 9 - Análise de DOC presente na água produzida após contato com vermiculita (a) tratada termicamente (VMT-TT) e (b) magnetizada (VMT-mag).....	34
Figura 10 - Cromatograma GC-MS por injeção <i>headspace</i> da água produzida de petróleo com destaque às moléculas detectadas e suas respectivas relações massa/carga.....	36
Figura 11 - Espectro de massas obtido para o pico no tempo de retenção de 2,75 min.....	37
Figura 12 - Espectro de massas do pico detectado em 4,15 min.....	37
Figura 13 - Mecanismo de formação do íon tropílio m/z 91.....	38
Figura 14 - Espectro de massas do pico em (a) 5,25 min e representativo para (b) 5,30 e 5,55 min.....	39
Figura 15 - Espectro de massa do pico em 3,73 min.....	40
Figura 16 - Formação dos íons m/z 45, m/z 73 e m/z 29.....	40
Figura 17 - Espectros de massas do pico em 5,13 min.....	41
Figura 18 - Fragmentação do íon m/z 102 em m/z 87 comparada com m/z 88.....	41
Figura 19 - Espectro de massas representativo dos isômeros 1,5-dimetil-tiolano dos picos em 5,47 e 5,50 min.....	42
Figura 20 - Fragmentação de m/z 116 em m/z 101.....	42
Figura 21 - Cromatograma da fase gasosa por <i>headspace</i> da amostra da água produzida de petróleo (a) antes e (b) após tratamento com a vermiculita magnética.....	44
Figura 22 - Análise comparativa das concentrações dos metais Bário (em A), Alumínio, Chumbo, Prata, Mercúrio e Cobre (em B) presentes na água produzida de petróleo (AP) e após seu contato com vermiculita tratada termicamente (VMT-TT) e com a magnetizada (VMT-mag).....	47
Figura 23 - Os seis e três primeiros ciclos da eletropolimerização por CV do eletrodo de carbono vítreo em solução tampão de acetato pH=5 com 0,5 mmol L ⁻¹ o-PD e, respectivamente, (a) na ausência do molde (NIP) e (b) com 0,5 mmol L ⁻¹ 1-naftol (MIP).....	48
Figura 24 - Perfil voltamétrico do primeiro ciclo da CV para as espécies (a) 1-naftol (1-Ph), o-fenilenodiamina (o-PD) e (c) para ambas o-PD e 1-Ph.....	49
Figura 25 - Formação dos radicais provenientes da oxidação da (a) o-fenilenodiamina e suas formas de (b) dímero e (c) trímero; e (d) do 1-naftol durante eletropolimerização do MIP.....	50
Figura 26 - Representação da interação entre 1-naftol e amina proveniente do poli(o-fenilenodiamina).....	51
Figura 27 - CV dos eletrodos (a) sem modificação (GCE) e aqueles modificados com (b) NIP (GCE-NIP) e com (c) MIP (GCE-MIP) após a eletropolimerização, analisados em solução de K ₃ Fe(CN) ₆ 5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹	53
Figura 28 - CV dos eletrodos (a) NIP (GCE-NIP) e (b) MIP (em preto) após processo de extração (linha contínua, -ext subscrito 1) e de incubação (linha tracejada, -inc subscrito 2) do 1-naftol 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ , analisados em solução de K ₃ Fe(CN) ₆ 5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹	54
Figura 29 - DPV dos eletrodos: (a) sem modificação (GCE) e aqueles modificados com (b) NIP (GCE-NIP) e (c) MIP (GCE-MIP) evidenciando variações de corrente (l _{ext} menos l _{inc}) dos polímeros otimizados entre correntes obtidas após processo de extração e de incubação do 1-naftol 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ , analisadas em solução de K ₃ Fe(CN) ₆ 5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹	55

Figura 30 - Gráficos de Nyquist em A para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação, após a polimerização do MIP (GCE-MIP), também <i>input</i> em B, e após aos processos de extração do molde (GCE-MIP ext) e incubação do molde (GCE-MIP inc), assim circuito equivalente <i>input</i> . Condições otimizadas e eletrodos analisados por EIS na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Inserção do circuito equivalente composto pelas resistências da solução (R_s) e a transferência de carga (R_{ct}), e elemento de difusão de Warburg (W).....	56
Figura 31 - Efeito da concentração de 1-naftol durante a eletropolimerização da o-PD 0,5 mmol L ⁻¹ baseado na variação de corrente após processo de extração e de religação do molde pela técnica DPV na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,10 mol L ⁻¹	58
Figura 32 - Efeito do número de ciclos durante a eletropolimerização da o-PD 0,5 mmol L ⁻¹ com 1-Ph 0,5 mmol L ⁻¹ baseado na variação de corrente após processo de extração, 30 s de contato, e de religação do molde, 10 min de contato, pela técnica DPV na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,10 mol L ⁻¹	59
Figura 33 - Efeito do tempo de extração durante a eletropolimerização de 20 ciclos da o-PD 0,5 mmol L ⁻¹ com 1-Ph 0,5 mmol L ⁻¹ baseado na variação de corrente após processo de extração e de religação do molde, 10 min de contato, pela técnica DPV na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,10 mol L ⁻¹	60
Figura 34 - Efeito do tempo de religação durante a eletropolimerização de 20 ciclos da o-PD 0,5 mmol L ⁻¹ com 1-Ph 0,5 mmol L ⁻¹ , removida em 45 s, baseado na variação de corrente após processo de extração e de religação do molde pela técnica DPV na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,10 mol L ⁻¹	61
Figura 35 - Curvas de calibração e suas respectivas linearizações para a detecção de 1-Ph utilizando eletrodo modificado com NIP (em vermelho) e MIP (em preto) para parâmetros experimentais otimizados baseado na variação de corrente após processo de extração e de sucessivas religações analisados, ambos analisados pela técnica DPV na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,10 mol L ⁻¹	62
Figura 36 - Curva de adição de padrão na água produzida de petróleo.....	64
Figura 37 - Respostas dos sensores MIP e NIP otimizados baseado na variação de corrente após processo de extração e de incubação, este feito a concentração $1,0 \cdot 10^{-10}$ mol L ⁻¹ para cada um dos seguintes analitos: 1-naftol (1-Ph), naftaleno+1-Ph, tolueno+1-Ph, fenol+1-Ph e fluoranteno+1-Ph. Analisados pela técnica DPV na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 0,5 mmol L ⁻¹ em KCl 0,10 mol L ⁻¹	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos por MET-SAED para VMT-mag comparados a magnetita (Fe_3O_4).....	31
Tabela 2 - Lista das substâncias encontradas na água produzida de petróleo por CG-MS.....	43
Tabela 3 – Médias dos limites de detecção (LD), concentrações equivalentes dos brancos (CEB) e curvas analíticas utilizadas para os metais Pb, Ba, Al, Cu, Ag e Hg para suas respectivas relação massa-carga m/z analisados pela técnica ICP-MS.....	45
Tabela 4 - Parâmetros obtidos na linearização da curva analítica para o eletrodo otimizado e modificado com MIP na faixa de trabalho de $5,0 \cdot 10^{-9}$ a $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	63
Tabela 5 - Comparação da faixa linear, limite de detecção e sensibilidade amperométrica para sensores eletroquímicos para 1-naftol.....	63
Tabela 6 - Determinação de 1-naftol em água produzida de petróleo ($n = 2$).....	65
Tabela 7 - Valores dos coeficientes de interferência para fluoranteno, naftaleno e tolueno e fenol.....	67
Tabela 8 - Relação dos coeficientes de impressão e seletividade de 1-naftol para tolueno, naftaleno, fluoranteno e fenol.....	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Água produzida de petróleo	12
1.2	Extração de poluentes	13
1.2.1	<u>Minerais modificados</u>	14
1.3	Deteção eletroquímica de aromáticos	16
1.3.1	<u>Polímero Molecularmente Impresso</u>	17
2	OBJETIVO	20
2.1	Objetivos específicos	21
3	PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1	Reagentes e amostras	21
3.2	Vermiculita	21
3.2.1	<u>Modificações</u>	21
3.2.2	<u>Caracterização da vermiculita</u>	22
3.2.3	<u>Extração de poluentes</u>	23
3.2.3.1	<i>Avaliação do adsorvente à carga orgânica</i>	23
3.2.3.2	<i>Análise da remoção de poluentes BTEX</i>	23
3.2.3.3	<i>Análise do tratamento a metais dissolvidos</i>	24
3.3	Construção do sensor eletroquímico	24
3.3.1	<u>Modificação do eletrodo por MIP</u>	24
3.3.1.1	<i>Eletropolimerização</i>	24
3.3.1.2	<i>Otimização</i>	25
3.3.1.3	<i>Método de extração do 1-naftol</i>	25
3.3.1.4	<i>Método de religação</i>	25
3.3.1.5	<i>Monitoramento</i>	25
3.3.2	<u>Caracterização eletroquímica</u>	26
3.3.2.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	26
3.3.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1	Estudo da vermiculita modificada como adsorvente	28
4.1.1	<u>Caracterização do mineral</u>	28
4.1.2	<u>Avaliação da extração de carga orgânica</u>	36
4.1.3	<u>Avaliação da extração de poluentes</u>	37
4.1.4	<u>Avaliação da extração dos metais dissolvidos</u>	47
4.2	Desenvolvimento do sensor eletroquímico MIP	48
4.2.1	<u>Caracterização do GCE-MIP</u>	48
4.2.1.1	<i>Comportamento Voltamétrico</i>	48
4.2.1.2	<i>Transferência de carga</i>	55
4.2.2	<u>Otimização</u>	57
4.2.2.1	<i>Efeito da concentração do 1-naftol na polimerização</i>	57
4.2.2.2	<i>Efeito do número de ciclos durante a polimerização</i>	68
4.2.2.3	<i>Efeito do tempo de extração</i>	60
4.2.2.4	<i>Efeito do tempo de religação</i>	61
4.2.3	<u>Desempenho analítico</u>	62
4.2.4	<u>Determinação de 1-naftol na água produzida de petróleo</u>	64
4.2.5	<u>Seletividade</u>	68
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Água produzida de petróleo

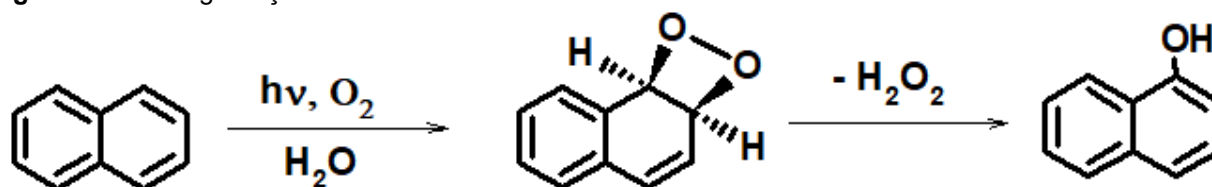
A extração do petróleo é uma prática comum para obtenção de densa matéria orgânica de modo a obter vários derivados entre gases, óleos e combustíveis importantes para desenvolvimento da economia ¹ e geopolítica ² de um país. Em contrapartida, sua prática causa desequilíbrio ambiental pela presença de poluentes dissolvidos no meio ambiente, causando problemas na biota aquática e saúde humana.

A água contaminada devido a esta prática, denominada “água produzida de petróleo”, possui uma complexa composição caracterizada pela alta salinidade, assim como presença de gases dissolvidos, hidrocarbonetos e outros contaminantes inorgânicos em consequência do contato com da água marinha injetada sob alta pressão e elevada temperatura em solos profundos para extração do óleo ou gás, produzindo uma grande quantidade de rejeito ³. Esta matriz, em geral, apresenta alta concentração de compostos orgânicos polares, íons dissolvidos, sólidos suspensos e/ou dissolvidos, óleos, gases dissolvidos, e diversos metais pesados ^{4,5}. Por possuir uma variedade de classes de substâncias, métodos analíticos aptos a remover esse conjunto e monitorar contaminantes específicos tem grande relevância ⁶⁻⁹.

De acordo com a literatura ^{5,7}, métodos de extração de poluentes são comumente associados a cromatografia gasosa para controle de compostos presentes nas fases hidrofóbicas (óleos dispersos) e hidrofílicas (orgânicos dissolvidos) ⁴. Dentre eles, destacam-se os principais hidrocarbonetos tais como: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos (BTEX), naftalenos, fenantrenos, dibenzotiofeno, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e derivados fenólicos. Também é relatado demais poluentes emergentes derivados destes primeiros, vindo a apresentar caráter polar ou iônico em mais baixas concentrações em comparação aos principais ⁷.

Poluentes secundários caracterizados pela fotodegradação de PAH's e BTEX têm sido enfoque de diversos estudos toxicológicos. Dentre os PAH's, antraceno e fluoran-teno possuem elevada fotosensibilidade associada a formação de radicais nitrato e hidróxido tais quais caracterizam sua toxicidade pelo fácil acesso celular e alteração de biomoléculas como DNA. De modo distinto, o naftaleno tem característica acumulativa, porém este é facilmente oxidado a forma de naftol, como ilustrado a seguir, formando uma substância mais estável em meio aquoso, além de ser intermediário à formação de outros poluentes emergentes ¹⁰.

Figura 1 - Fotodegradação do naftaleno à 1-naftol.



Fonte: McConkey et al., 2002 ¹⁰.

Esta forma oxigenada é comumente metabolizável gerando quinonas, compostos passíveis a ligações covalentes com proteínas ¹¹, assim como sua fotoativação possibilitar a formação de peróxidos e outros radicais ^{12,13}. Portanto, sua relevante contribuição a toxicidade da água produzida aos organismos marinhos e seres humanos ^{14,15} demonstra a importância no seu controle.

Presença de metais como alumínio, cobre, prata, chumbo e mercúrio em baixas concentrações (< 10 ppm) também contribuem para a complexidade da amostra. Dentre aqueles com relatadas concentrações maiores que 1000 ppm, destaca-se sódio, bário, cálcio, estrôncio, magnésio e ferro, assim como ânions cloreto e brometo, ambos os grupos contribuindo para a alta salinidade ^{4,7}.

Demais características físicas e químicas típicas da formação geológica e idade do poço ⁷, assim como o solo e o tipo de extração empregada promovem significativa variação na sua composição e concentração destes contaminantes relatados, sendo as concentrações máximas e mínimas encontradas tomadas como referência para uma eficiente remoção por meio do tratamento destas águas, destaque feito aos compostos orgânicos os quais apresentam um desafio na sua detecção.

1.2 Extração de poluentes

A fim de contribuir para extração de compostos orgânicos, inorgânicos e metálicos em águas produzidas de petróleo os quais requerem sistemas multi-etapas, técnicas comumente utilizadas para remoção de óleos e graxas são empregadas por métodos de separação convencionais: separação por gravidade ⁸, flotação ⁹, emulsão ¹⁶ e separação por membranas ¹⁷. Para este mesmo fim, o uso de materiais adsorventes tem ganhado destaque na remoção de óleo das águas residuais, tais como carbono ativado, bentonita, turfa, areia, carvão, fibra de vidro, polipropileno, a amberlita, organoclay e a atapulgite ¹⁸.

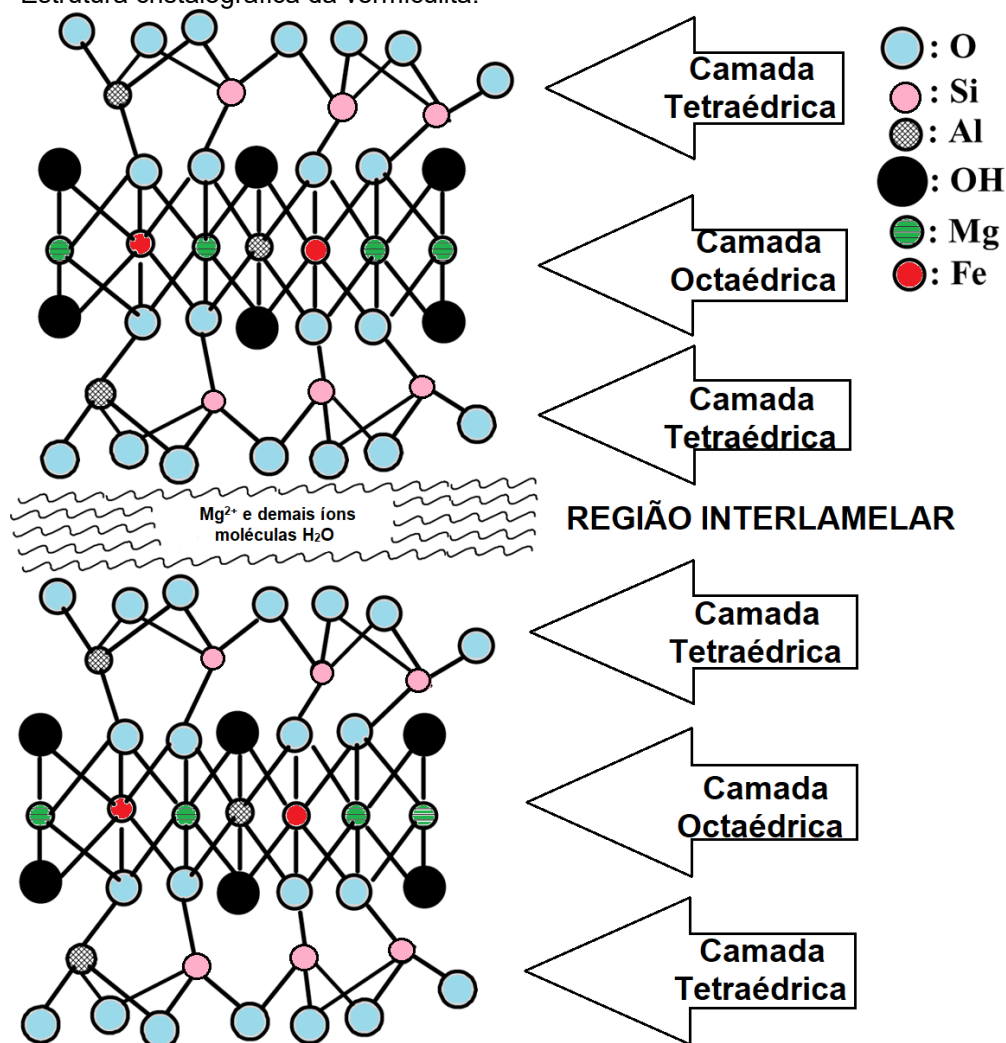
Devido a necessidade de um tratamento àqueles poluentes dissolvidos, o tratamento da água produzida demanda adsorventes eficientes para uma maior gama de poluentes, assim como possuir baixo custo de produção e alta eficiência como minerais vem apresentando dentre argilas, zeólitas, biosorventes e biomassa microbiana ⁵⁻⁷. A porosidade destes materiais atrelada a sua composição tem melhorado as propriedades adsorptivas e especificidade de aplicação ¹⁸.

1.2.1 Minerais modificados

Dentre os tipos de substâncias adsorvidas, destacam-se os minerais adsorventes e de baixo valor agregado tal como zeólitas, que tem mostrado capacidade de remover BTEX de águas salinas ¹⁸. Mysore e colaboradores ¹⁹ estudaram o potencial de remoção de diferentes tipos de resíduos apolares pelo mineral vermiculita em meio alcalinizado, alcançando 57% de remoção de óleos provenientes de águas residuais de refinarias. Já Duman e colaboradores ²⁰ também demonstraram as propriedades adsorptivas deste mineral frente a adsorção do corante Vermelho Básico 9. De acordo com os autores, sua adsorptividade está relacionada às interações eletrostáticas entre vermiculita-analito caracterizada pela diferença de carga superficial e forma iônica, obtendo um ideal em meio ácido. Deste modo, nota-se uma relação notória entre adsorptividade de diversos orgânicos frente ao pH comparativamente ao potencial de superfície e características amostrais. Portanto, a adsorptividade do mineral pode ser relacionada com propriedades físico-químicas do mineral para uma aplicação como um método *cleanup*.

A vermiculita, em especial, é um material lamelar o qual contém íons metálicos hidratados, principalmente alumínio(II) e magnésio(II) ²⁰⁻²⁵, localizados nas interlamelas, também denominado espaço basal. Como observado na **Figura 2**, o mineral é composto por diversos óxidos metálicos, sendo sua estrutura cristalina não alterada drasticamente quando diversos cátions e moléculas são adicionados a esta camada com uma possível alteração no seu grau de cristalinidade após adição de íons ²⁶ e possível remoção de água por tratamento térmico ²²⁻²⁴. Balek e colaboradores ²⁷ relatam a importância deste tratamento para formação de fases tais quais são responsáveis pelas relatadas propriedades adsorptivas, assim como pré-tratamento de granulação.

Figura 2 - Estrutura cristalográfica da vermiculita.



Fonte: Duman e Tunç, 2008 ²⁶ (modificado).

Em especial, a vermiculita se destaca entre demais minérios para tratamento de águas contaminadas com petróleo por ter grande potencial de adsorção de graxas provenientes de vazamento de petróleo ¹⁹. Sua magnetização, por outro lado, atribui tais características para que esta real aplicação seja conveniente ²⁸. A sua modificação, portanto, é estratégica para a mudança do potencial zeta e, assim, atribuindo poder de arraste de uma gama de moléculas apolares.

Minerais modificados vem sendo estudados a fim de promover alterações nas suas propriedades físico-químicas, com o objetivo de ampliar sua aplicabilidade. Estes minerais, em geral, promovem lixiviação de sais minerais e orgânicos, deixando-os instáveis ao contato por tempo demasiado com águas residuais. Apesar deste material estar elucidado na literatura, métodos para sua magnetização ainda são discutidos ²⁹, assim como suas aplicações em diversos efluentes para extração de poluentes ²⁰. Em especial, a adição de nanopartículas de magnetita, conhecida pelo seu supermagnetismo, contribui para a aplicação do material em um volume amostral grande, sendo suas nanopartículas sintetizadas por diferentes rotas de modo a alterar sua morfologia e tamanho ³⁰⁻³².

As rotas de síntese das magnetitas descritas na literatura, relatam estratégias para controle do crescimento das nanopartículas por líquido iônico em surfactante, por exemplo, para formação de uma suspensão estável com protetores estéreis ²⁸. Contudo, Salviano e colaboradores ³³ mostram diferentes rotas de síntese por coprecipitação de nanopartículas de magnetita com diâmetro de até 10 nm utilizando íons ferro(II) e (III) hidratados. Como estes metais são facilmente adsorvidos pela vermiculita, principalmente na região interlamelar, onde o crescimento *in situ* destas partículas poderia ocorrer, assim como o mineral possibilita a sua decoração com nanopartículas por ligações metálicas, alterações nas propriedades adsorptivas do mineral são de grande interesse para tratamento de efluentes de maneira mais eficiente.

Em contrapartida, o desenvolvimento de novos métodos analíticos capazes de analisar seletivamente compostos orgânicos de interesse em águas produzidas de petróleo é de grande relevância devido a complexidade da amostra relatada para monitoramento de poluentes com portabilidade de análise. Desta maneira, sensores eletroquímicos são dispositivos os quais disponibilizam baixo custo, assim como oferecem versatilidade e portabilidade à análise.

1.3 Detecção eletroquímica de aromáticos

No Brasil, apenas sólidos suspensos em água produzida de petróleo são regulados pelo Código Ambiental vigente ³⁴, negligenciado a comprovada presença de poluentes dissolvidos como BTEX, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), e seus derivados. Juntamente com a alta complexidade da amostra, a baixa concentração destes poluentes assim como de outros subprodutos requerem métodos analíticos mais seletivos e sensíveis utilizando técnicas simples e portáteis tais como sensores eletroquímicos.

O desenvolvimento de materiais para a detecção eletroquímica ³⁵ dos relatados aromáticos voláteis vem sendo estudados por meio de adsorção de sua forma gasosa

devido a necessidade de utilizar um prévio sistema controlado de temperatura a fim de garantir confiabilidade nos dados, tornando complexa e inviável a detecção destes poluentes via simples sensor portátil.

A busca por diversos tipos de modificações em eletrodos a fim de viabilizar ou otimizar a detecção de analitos de interesse, assim como quantificá-los, vem sendo realizadas. A deposição de nanopartículas metálicas demonstra um ganho na sensibilidade analítica, assim como de filmes poliméricos os quais possibilitam adsorção do analito à superfície eletroquímica. Já quanto a seletividade, polímeros molecularmente impressos trazem uma inovadora proposta de reconhecimento e discriminação de uma espécie de interesse em matrizes complexas.

Deste modo, foi desenvolvido um sensor eletroquímico baseado em polímero molecularmente impresso (MIP: *Molecularly Imprinted Polymer*) com o intuito de construir sensores seletivos a 1-naftol em água produzida de petróleo.

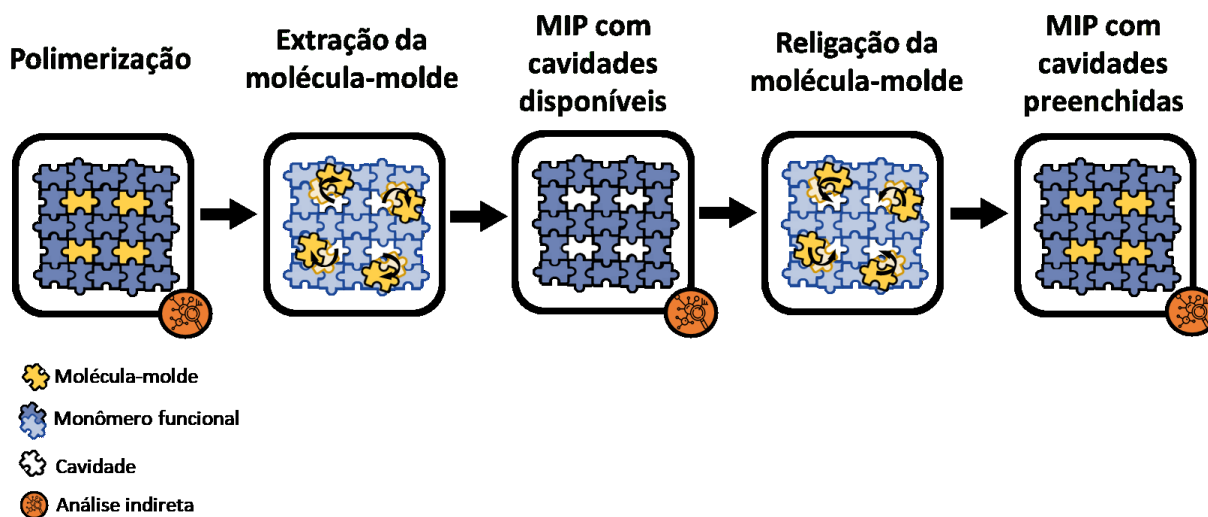
1.3.1 Polímero Molecularmente Impresso

Os MIPs aplicados na construção de sensores eletroquímicos baseiam-se na modificação de eletrodos inspirados em sistemas de reconhecimento a nível molecular encontrados na natureza³⁴. As moléculas-alvo podem ter vários formatos, incluindo biomoléculas, como aminoácidos, derivados de nucleotídeos, poluentes, drogas e alimentos. Desta maneira, a sua aplicação abrange uma gama de matrizes químicas e biológicas, assim como distingue-se pelos seus distintos propósitos como purificação, sensoriamentos, processos catalíticos, *drug delivery*, síntese de anticorpos e sistemas receptores³⁴.

O método de desenvolvimento do MIP, por sua vez, está atrelado diretamente a sua aplicação uma vez que ele pode ser polimerizado por termo-, foto- ou electro- ativação radicalar, proporcionando um material do tipo pó, *bulk* ou filme, desenvolvidos de acordo com teorias de interações moleculares e parâmetros experimentais. A primeira e segunda forma é comumente usada apenas para o aprisionamento da molécula-alvo, direcionando a uma aplicação como *cleanup* ou prévio nanomaterial a ser posteriormente adicionado a um sistema de sensoriamento ou *drug delivery*. Já a terceira forma oferece desenvolvimento de um monitoramento sem multi-etapas para sensor eletroquímico seletivo, com confiabilidade analítica e estabilidade mecânica, térmica e química ^{36,37}.

Em um sistema de MIP eletroquímico, o reconhecimento pode ser associado a um “quebra-cabeça” ilustrado na **Figura 3**. Em analogia, as “peças” são as espécies químicas envolvidas as quais, durante a polimerização, as moléculas-molde são aprisionadas. Após encaixar todas estas peças, a extração do molde ocasionaria a formação de “buracos específicos”, ou seja, cavidades, as quais abrigam apenas uma peça estrategicamente semelhante ao molde ou analito de interesse. Referente a resposta analítica, a seletividade do MIP está atrelada ao quanto esses “buracos” são semelhantes ao analito e promovem um melhor encaixe dentre demais peças semelhantes e disponíveis.

Figura 3 - Analogia da montagem/desmontagem do quebra-cabeça ao processo de desenvolvimento e análise do Polímero Molecularmente Impresso Eletroquimicamente.



Fonte: própria autora, 2019.

Vários monômeros funcionais tem sido descritos na literatura para construção de sensores eletroquímicos: poli(o-fenilenodiamina) (poli(o-PD)), polipirrol, poli(aminofenol), poli(fenol), poli(tiofeno), poli(aminofenilborônico) e poli(aminofenol) ³⁸. Em especial, poli(o-PD) apresenta características interessantes para formação de MIP pelas seguintes características: (I) formação de filmes finos e compactos contribuindo para um curto tempo de resposta; (II) alta estabilidade térmica e homogeneidade durante sua deposição; (III) presença de grupos amina disponíveis por ajuste de pH de modo a favorecer interações moleculares efetivas ³⁹.

No desenvolvimento de sensores eletroquímicos, portanto, são preferencialmente moldados por uma estratégica captura dos analitos pelo poli(o-PD) depositado em substrato ou eletrodo, capazes de analisar moléculas eletroativas ou funcionalizadas, uma vez que seus grupos funcionais irão estabelecer interações intermoleculares com monômero funcional e proporcionar um reconhecimento direto ou indireto.

O desenvolvimento de um MIP eletroquímico é pouco relatado para detecção de poluentes provenientes da água produzida. O desenvolvimento de sensor MIP seletivo para os principais poluentes como BTEX, naftaleno e fluoranteno é inviável, visto que não possuem grupos funcionais específicos para interação com o monômero funcional, dificultando o seu aprisionamento ou diferenciação quando adsorvido na matriz polimérica pela fraca força intermolecular entre molde-polímero.

O uso de derivados destes poluentes como moldes com grupos funcionais polares é utilizado para avaliar a interferência dos poluentes e influência destes grupos na captura destes analitos semelhantes, controlando sua seletividade por proporções de solventes durante a adsorção ⁴⁰. Bloshenko e colaboradores ⁴¹ apresentaram como alternativa para diferenciação dos compostos aromáticos dentre benzeno e tolueno um tratamento matemático para filme MIP utilizando hidroquinona como molde, depositado em balança de quartzo como substrato. Apesar do inovador uso dos polímeros impressos, a eletropolimerização de filme em eletrodo para poluentes presentes na água produzida ainda não foi relatada na literatura baseado em recente pesquisa bibliográfica.

Contudo, óxidos metálicos vêm sendo estudados para detecção não seletiva destes tipos de poluentes apolares, atribuída a monitoramentos pela variação da resistência das espécies e sua quimiosorção na superfície ⁴². A minituralização do sistema eletroquímico, controle de concentração dos vapores dos analitos e fina camada do filme foram alternativas encontradas por Favarda e colaboradores ⁴³ para monitoramento eletroquímico da resistência a qual aumentada quando o material fica exposto ao gás contaminado com BTEX.

Desta maneira, a estratégia mais adequada foi investigar a formação do molde por meio de uma molécula eletroativa similar em tamanho e classe orgânica aos alvos analíticos e provável composto gerado por fotólise destes compostos. Para a construção do sensor optou-se pela utilização do monômero *o*-fenilenodiamina (*o*-PD), cujo grupo amina estaria disponível após polimerização do monômero facilitando possíveis interações do tipo ligação de hidrogênio com o analito.

Em contrapartida, o 1-naftol é relatado para desenvolvimento de MIP por termopolimerização para sua pré-concentração e detecção baseada na atribuída fluorescência do analito ⁴⁴. Sua relatada dessorção e adsorção em meio aquoso é relatada como vantagem para a detecção do analito, com fatores de impressão máximo de 1,60, impulsionando o estudo deste subpoluente no desenvolvimento de um MIP eletroquímico.

Devido a demasiada relevância e inovação analítica, sensor baseado em MIP para detecção e quantificação de 1-naftol (1-Ph) em água produzida de petróleo foi desenvolvido usando *o*-PD como monômero polimérico e este poluente como molécula-molde por análise indireta com sonda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$. Sua otimização, curva analítica, análise de seletividade e quantificação de 1-Ph para esta amostra foram feitos baseado na diferença das respostas analíticas da sonda redox após as etapas de extração e religação do analito.

Também vale ressaltar a relevância na busca por um método de tratamento para esta amostra relatada anteriormente, sendo proposto, portanto, o uso da vermiculita modificada com nanopartículas de magnetita para remover compostos orgânicos e metais dissolvidos em águas produzidas de petróleo considerando as etapas de modificação do material. Para tal, os poluentes orgânicos foram monitorados por métodos analíticos convencionais tais como análise de carga orgânica por concentração de orgânicos totais e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para poluentes BTEX. Já os metais dissolvidos, quantificados por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que vermiculita magnetizada com Fe_3O_4 apresenta boa aplicabilidade na extração de dois tipos distintos de contaminantes provenientes da água de petróleo: compostos orgânicos do tipo BTEX e alguns metais tais como Ba, Al, Ag e Hg. Usando a razão de vermiculita modificada/água produzida de petróleo de 15 g L^{-1} observa-se a remoção de até 97% de carbono orgânico total dissolvido, sendo o mineral magnetizado estável a dessorção destes após 1 hora em comparação com o mineral apenas tratado termicamente que os lixivia após este tempo. A extração dos poluentes BTEX também foi avaliada por análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e mostrou redução dos picos cromatográficos em até 85%, confirmando a eficiência do material quando aplicado em processo de *cleanup* da amostra. Do mesmo modo, o material apresentou possibilidade de remoção dos metais Al, Pb, Ag e Hg de mais de 50%, assim como melhora do método adsorativo para Ba e Al em comparação com o mineral sem a magnetização.

O trabalho ainda evidencia que é possível construir um sensor eletroquímico seletivo a 1-naftol, produto da fotodegradação do naftaleno. Sua detecção e otimização foi baseada na impressão molecular da molécula em um polímero, processo tal qual foi evidenciado pela formação de cavidades e preenchimento das mesmas durante os processos de extração e incubação avaliados eletroquimicamente por uma sonda redox por técnicas diversas. O MIP eletroquímico apresentou elevada sensibilidade amperométrica de $2,47 \cdot 10^7 \mu\text{A L mol}^{-1}$ e baixo limite de detecção de $1,47 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ em comparação com MIP impressos em GCE, assim como porcentagens de recuperação entre 97,3 % e 104 % quando aplicado na amostra, e baixa interferência dos poluentes fenol, tolueno, naftaleno e fluoranteno na presença do 1-Ph apresentando, portanto, elevada seletividade. Assim, sua quantificação na amostra se tornou plausível, obtida $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 1-Ph.

Deste modo, demonstrou-se que, embora a água produzida de petróleo seja conhecida como uma amostra complexa, é possível usar vermiculita modificada com magnetita Fe_3O_4 para seu tratamento, assim como aplicar um sensor eletroquímico para detecção de 1-naftol com bom desempenho analítico.

REFERÊNCIAS

- 1 HELMY, Q.; KARDENA, E. Petroleum oil and gas industry waste treatment: common practice in Indonesia. **J. Pet. Environ. Biotechnol.**, v. 6, n. 5, 2015. DOI: 10.4172/2157-7463.1000241.
- 2 LODERER, C. Test of the OPEC cartel hypothesis: 1974–1983. **J. Finance**, v. XL, p. 991 - 1006, 1985.
- 3 BLOUNT, J. Pré-sal do Brasil contém 176 bilhões de barris de petróleo e gás, diz estudo. **Reuters**, 10 ago. 2015. Disponível em <https://br.reuters.com/article/business-News/idBRKCN0QF29920150810>. Acesso em 10 dez. 2019.
- 4 FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R.; MADAENI, S. S; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **J. Hazard. Mater.**, v. 170, p. 530 - 551, 2009.
- 5 YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arab. J. Chem.**, v. 10, p. S1913 - S1922, 2017.
- 6 CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H.; EATON, A. D. (ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Whashington, DC. American Public Health Association, 1998.
- 7 RØE UTVIK, T. I. Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, v. 39, p. 2593 – 2606, 1999.
- 8 KENAWY, F. A.; KANDIL, M. E.; FOUAD, M. A.; ABOARAB, T. W. Produced Water Treatment Technology, A Study of Oil/Water Separation in Gravity Type Cross Flow Pack Separators for Qualitative Separation. **SPE Prod. Facil.**, v. 12, p. 112 – 115, 1997.
- 9 THOMA, G. J.; BOWEN, M. L.; HOLLENSWORTH, D. Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment. **Sep. Purif. Technol.**, v. 16, p. 101 - 107, 1999.
- 10 McCONKEY, B. J.; HEWITT, L. M.; DIXON, D. G.; GREENBERG, B. M. Natural sunlight induced photooxidation of naphthalene in aqueous solution, **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 136, p. 347 - 359, 2002.
- 11 DOHERTY, M. D.; COHEN, G. M.; SMITH, M. T. Mechanisms of toxic injury to isolated hepatocytes by 1-naphthol. **Biochem. Pharmacol.**, v. 33, p. 543 - 549, 1984.
- 12 KLEIN, A. E.; PILPEL, N. Photooxidation of alkyl benzenes initiated by 1-naphthol, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 70, p. 1250 - 1256, 1974.
- 13 PAYNE, J. R.; PHILLIPS, C. R. Photochemistry of petroleum in water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 19, p. 569 - 576, 1985.

14 CAJARAVILLE, M. P.; MARIGOMEZ, J. A.; ANGULO, F. Stability of 1-naphthol in sea-water solutions and its uptake by the marine prosobranch gastropod *Littorina-Littorea*. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 42, p. 799 - 806, 1989.

15 WILSON, A. S.; DAVIS, C. D.; Williams, D. P.; Buckpitt, A. R.; Pirmohamed M.; Park, B. K. Characterization of the toxic metabolite(s) of naphthalene. **Toxicology**, v. 114, p. 233 - 242, 1996.

16 LEE, J. C.; LEE, K. Y. Emulsification using environmental compatible emulsifiers and de-emulsification using D.C. field and immobilized *Nocardia amarae*. **Biotechnol. Lett.**, v. 22, n. 14, p. 1157 - 1163, 2000.

17 CAPODICI, M.; COSENZA, A.; DI TRAPANI, D; MANNINA, G.; TORREGROSSA, M.; VIVIANI, G. Treatment of oily wastewater with membrane bioreactor systems. **Water**, v. 9, n. 412, 2017. DOI: 10.3390/w9060412.

18 JANKS, J. S.; CADENA, F. Investigations into the use of modified zeolites for removing benzene, toluene, and xylene from saline produced water. In: RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. (ed.). **Produced Water**. Boston: Springer, 1992, p. 473 - 487.

19 MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y. Treatment of oily waters using vermiculite. **Water Res.**, v. 39, p. 2643 - 2653, 2005.

20 DUMAN, O.; TUNÇ, S.; POLAT, T. G. Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of C. I. Basic Red 9 from aqueous solution: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Appl. Clay Sci.**, v. 109 - 110, p. 22 - 32, 2015.

21 DUMAN, O.; TUNÇ, S. Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: effects of pH, clay concentration and mono- and multivalent electrolytes. **Sep. Sci. Technol.**, v. 43, p. 3755 - 3776, 2008.

22 EI MOUZDAHIR, Y., ELMCHAOURI, A., MAHBOUB, R., GIL, A.; KORILI, S. A. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technol.**, v. 189, n. 1, p. 2 - 5, 2009.

23 SKIPPER, N. T.; SOPER, A. K.; MCCONNELL, J. D. C. The structure of interlayer water in vermiculite. **J. Chem. Phys.**, v. 94, p. 5751 - 5760, 1991.

24 VALKOV, M.; SIMHA, G. Vermiculite: structural properties and examples of the use. In: **Clay minerals in nature: their characterization, modification and application**. VALASKOVA, M. (ed.). London: Intech, 2012. Ch. 11, p.209 - 238.

25 DONG, C. D.; CHEN, C. W.; HUNG, C. M. Magnetic nanoparticles and their heterogeneous persulfate oxidation organic compound applications. **Adv. Mat.**, v. 175, p. 23 - 35, Springer International Publishing, 2016.

26 ZHOU, P.; AMARASEKERA, J.; SOLIN, S. A.; MAHANTI, S. D.; PINNAVAIA, T. J. Magnetic properties of vermiculite intercalation compounds. **Phys. Rev. B**, v. 47, p. 16486 - 16493, 1993.

27 BALEK, V.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; ŠUBRT, J.; POYATO, J. Thermal behaviour of ground vermiculite. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 88, n. 3, p. 819 - 823, 2007.

28 SILVA, D. C. da; NETO, S. K.; COAQUIRA, J. A. H.; ARAUJO, P. P.; CINTRA, D. O. S.; LIMA, E. C. D.; GUILHERME, L. R.; MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E.; MORAISA, P. C. Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 356, p. 2574 - 2577, 2010.

29 SILVA, C. da **Estudo das propriedades magnéticas de compósitos de vermiculita tratada com diferentes fluidos magnéticos**. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

30 GHANDOOR, H. E.; ZIDAN, H. M.; KHALIL, M. M. H.; ISMAIL, M. I. M. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 5734 - 5745, 2012.

31 IIDA, H.; TAKAYANAGI, K.; NAKANISHI, T.; OSAKA, T. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 314, p. 274 - 280, 2007.

32 MASCOLO, M.; PEI, Y.; RING, T. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. **Materials**, v. 6, p. 5549 - 5567, 2013.

33 SALVIANO, L. B.; CARDOSO, T. M.; SILVA, G. C. da; DANTAS, M. S. S.; FERREIRA, A. Microstructural Assessment of Magnetite Nanoparticles (Fe_3O_4) Obtained by Chemical Precipitation Under Different Synthesis Conditions. **Mater. Res.**, v. 21, n. 2, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0764>.

34 VASAPOLLO, G.; SOLE, R. DEL; MERGOLA, L.; LAZZOI, M. R.; SCARDINO, A.; SCORRANO, S.; MELE, G. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 12, n. 9, p. 5908 - 5945, 2011.

35 SPINELLE, L.; GERBOLES, M.; KOK, G.; PERSIJN, S.; SAUERWALD, T. Performance evaluation of low-cost BTEX sensors and devices within the Euramet key-VOCS project. **Proceedings**, v. 1, p. 425, 2017. DOI: 10.3390/proceedings1040425.

36 JIANG, Z.; LI, G.; ZHANG, M. A novel sensor based on bifunctional monomer molecularly imprinted film at graphene modified glassy carbon electrode for detecting traces of moxifloxacin. **RSC Adv.**, v. 6, n. 39, p. 32915 - 32921, 2016.

37 Suryanarayanan, V.; Wu, C. T.; Ho, K. C. Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors. **Electroanalysis**, v. 22, n. 16, p. 1795 - 1811, 2010.

38 WANG, Q.; PAIM, L. L.; ZHANG, X.; WANG, S.; STRADIOTTO, N. R. An Electrochemical Sensor for Reducing Sugars Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Electropolymerized Molecularly Imprinted Poly-ophenylenediamine Film. **Electroanalysis**, v. 26, n. 7, p. 1612 - 1622, 2014.

- 39 CHEN, L.; WANG, X.; LU, W.; WUA, X.; LIA, J. Molecular imprinting: perspectives and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 2137 - 2211, 2016.
- 40 CAROA, E.; MARCÉ, R. M.; CORMACKB, P. A. G.; SHERRINGTONB, D. C.; BORRULLA, F. Molecularly imprinted solid-phase extraction of naphthalene sulfonates from water. **J. Chromat. A**, v. 1047, p. 175 – 180, 2004.
- 41 BLOSHENKO, A. V.; ROSHCHIN, A. V.; KUMPANENKO, I. V.; IVANOVA, N. A. An Analysis of Absorption–Desorption of Volatile Organic Compounds by Molecularly Imprinted Polymer Films. **Russ. J. Phys. Chem. B**, v. 5(2), p. 332 - 344, 2011.
- 42 NAGARAJUA, P.; VIJAYAKUMARA, Y.; RAMANA REDDY, M. V. Room-temperature BTEX sensing characterization of nanostructured ZnO thin films. **J. Asian Ceram. Soc.**, v. 7, n. 2, p. 141 - 146, 2019.
- 43 FAVARD, A.; AGUIR, K.; CONTARETA, T.; DUMAS, A.; BENDAHANA, M. Detection and measuring of BTEX traces at the ppb level using metal oxide gas sensor. **Materials Today: Proceedings**, v. 6, p. 323 - 327, 2019.
- 44 İLKTAÇ, R.; AKSUNER, N.; HENDEN, E. Molecularly Imprinted Polymer Based Fluorimetric Sensor for the Preconcentration and Determination of 1-naphthol. **J. Anal. Lett.**, v. 49, n. 7, p. 958 - 968, 2016.
- 45 Lu, F.; Li H.; Sun M.; Fan L.; Qiu H.; Li X.; Luo, C. Flow injection chemiluminescence sensor based on core–shell magnetic molecularly imprinted nanoparticles for determination of chrysoidine in food samples. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 173, p. 591 - 598, 2012.
- 46 MARCOS, C.; ARANGO, Y.C.; RODRIGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Appl. Clay Sci.**, v. 42, p. 368 - 378, 2009.
- 47 REBRION-ROWE, C.; MOSTEFAOUI, T.; LAUBÉ, S.; MITCHELL, J. B. A. The dissociative recombination of hydrocarbon ions. III. Methyl-substituted benzene ring compounds. **J. Chem. Phys.**, v. 113, p. 3039 - 3045, 2000.
- 48 PAYNE, J. R.; PHILLIPS, C. R. Photochemistry of petroleum in water, *Environ. Sci. Technol.*, v. 19, p. 569 - 576, 1985.
- 49 CAPELETTI, M. R.; BALZANO, L.; DE LA PUENTE, G.; LABORDE, M.; SEDRAN, U. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. **Appl. Catal. Gen.**, v. 198, p. L1–L4, 2000.
- 50 LOSITO, I.; GIGLIO, E. DE; CIOFFI, N.; E MALITESTA, C. Spectroscopic investigation on polymer films obtained by oxidation of o-phenylenediamine on platinum electrodes at different pHs. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 1812 - 1817, 2001.
- 51 ABDELAAL, M. Y. Electrochemical Polymerization of Naphthols In Aqueous Medium, *International Journal of Polymeric Materials*, v. 54, n. 3, 151-159, 2005.

52 LOSITO, I.; PALMISANO, F.; ZAMBONIN, P. G. o-Phenylenediamine electropolymerization by cyclic voltammetry combined with electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 75, p. 4988 - 4995, 2003.

53 CESIULIS, H.; TSYNTSARU, N.; RAMANAVICIUS, A.; RAGOISSHA, G. The study of thin films by electrochemical impedance spectroscopy. *In*: TIGINYANU, I.; TOPALA, P.; URSAKI, V. (ed.). **Nanostructures and thin films for multifunctional applications**: nanoscience and technology. Switzerland: Springer, 2016. p. 3 - 42.

54 XIAO, N.; XIE, L.; ZHI, X.; FANG, C-J. A naphthol-based highly selective fluorescence turn-on and reversible sensor for Al(III) ion. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 89, p. 13 - 17, 2018.

55 MOHAPATRA, M.; E MISHRA, A. K. 1-Naphthol as a sensitive fluorescent molecular probe for monitoring the interaction of submicellar concentration of bile salt with a bilayer membrane of DPPC, a lung surfactant. **J. Phys. Chem. B**, v. 114, p. 14934 - 14940, 2010.

56 ZHU, G.; GAI, P.; YANG, Y.; ZHANG, X.; CHEN, J. Electrochemical sensor for naphthols based on gold nanoparticles/hollow nitrogen-doped carbon microsphere hybrids functionalized with SH- β -cyclodextrin. **Anal. Chim. Acta**, v. 723, p. 33 - 38, 2012.

57 ZHENG, X.; DUAN, S.; LIU, AB S.; WEI, M.; XIA, F.; TIANA, D.; ZHOU, C. Sensitive and simultaneous method for the determination of naphthol isomers by an amino-functionalized, SBA-15-modified carbon paste electrode. **Anal. Methods**, v. 7, p. 3063 - 3071, 2015.

58 WANG, X. G.; WU, Q. S.; DING, Y. P. Direct simultaneous determination of α - and β -naphthol isomers at gc-electrode modified with cnts network joined by pt nanoparticles through derivative voltammetry. **Electroanalysis**, v. 18, n. 5, p. 517 - 520, 2006.

59 TSAI, M. C.; CHEN, P. Y. Electrochemical detection of 2-naphthol at a glassy carbon electrode modified with tosflex film. **Electroanalysis**, v. 19, n. 12, p. 1315 - 1321, 2007.

60 HUANGA, X.; ZHAOA, G.; LIUA, M.; LI, F.; QIAOB, J.; ZHAO, S. Highly sensitive electrochemical determination of 1-naphthol based on high-index facet SnO₂ modified electrode. **Electrochim. Acta**, v. 83, p. 478 - 484, 2012.