

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

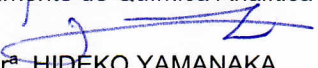
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "EXTRAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS PELA VERMICULITA MAGNÉTICA & DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO MIP PARA 1-NAFTOL PRESENTES NA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO"

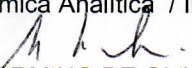
AUTORA: MARIANA BARTILOTTI GARCIA

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 (n° 46.5571/2014-0) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP (n° 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 - Difractogramas 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

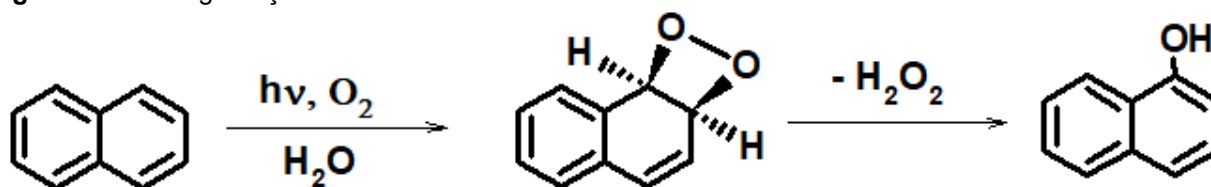
A extração do petróleo é uma prática comum para obtenção de densa matéria orgânica de modo a obter vários derivados entre gases, óleos e combustíveis importantes para desenvolvimento da economia ¹ e geopolítica ² de um país. Em contrapartida, sua prática causa desequilíbrio ambiental pela presença de 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 fluorantheno 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.

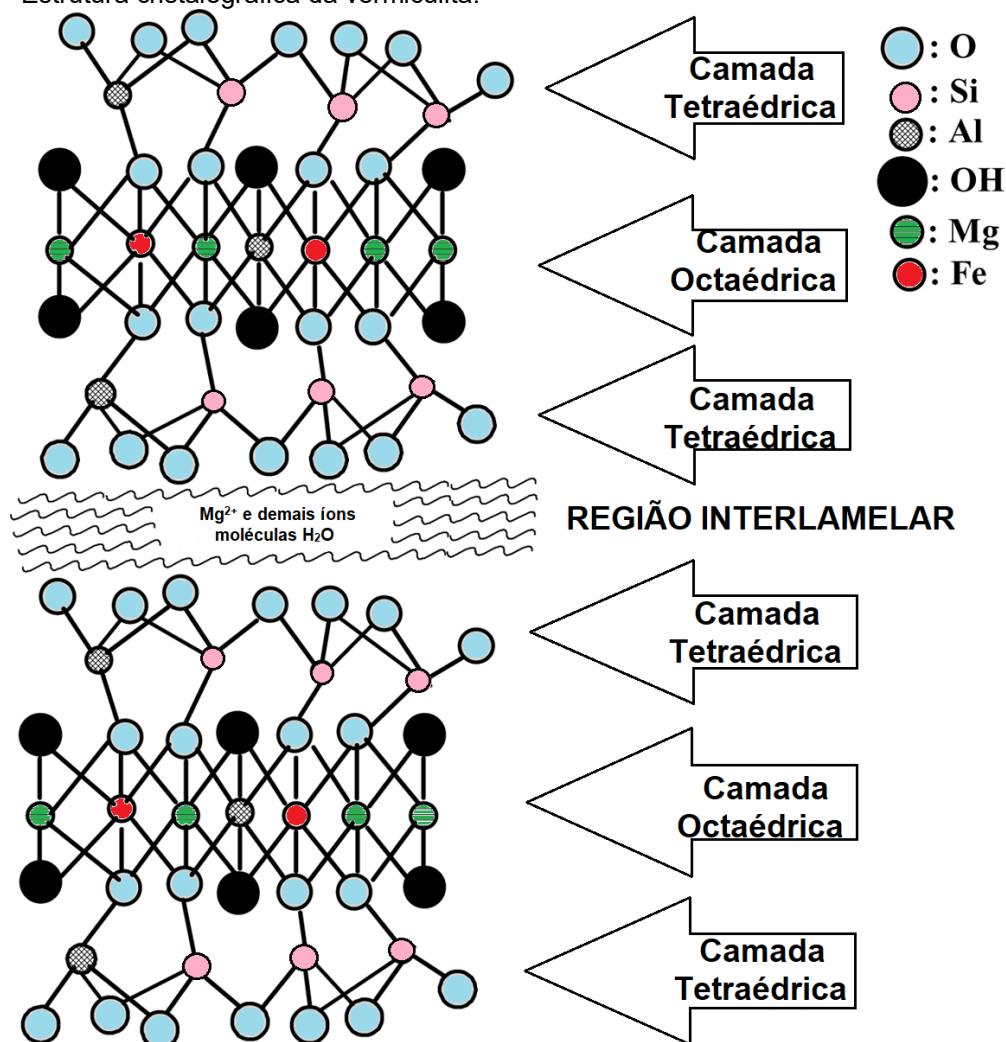
Devido a necessidade de um tratamento àqueles poluentes dissolvidos, o tratamento da água produzida demanda adsorventes eficientes para uma maior gama de poluentes, assim como possuir baixo custo de produção e alta eficiência como minerais vem apresentando dentre argilas, zeólitas, biosorventes e biomassa 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.

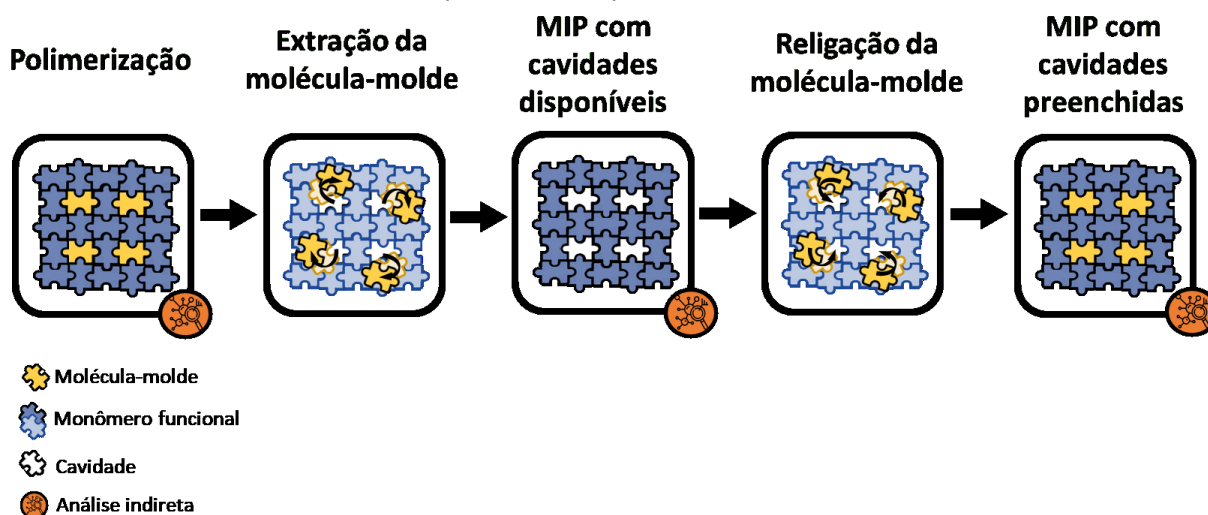
1.3.1 Polímero Molecularmente Impresso

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.

2 OBJETIVO

Avaliar a remoção de compostos orgânicos e metálicos dissolvidos na "água produzida" por adsorção utilizando a vermiculita modificada com magnetita, assim como desenvolver um sensor eletroquímico para detecção de 1-naftol nesta mesma matriz proveniente da extração do petróleo brasileiro.

2.1 Objetivos específicos

- Decorar vermiculita tratada termicamente com nanopartículas de Fe_3O_4 e sua caracterização;
- Avaliar extração de carga orgânica dissolvida por análise de Carbono Orgânico Total (TOC) e de metais por (ICP-MS) em água produzida de petróleo.
- Analisar remoção de BTEX em água produzidas de petróleo por métodos de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS);
- Desenvolver sensor eletroquímico MIP baseado na eletropolimerização de o-fenilendiamina na presença de 1-Ph como molécula-molde utilizando análise indireta por sonda redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ para monitoramento do sinal analítico.
- Aplicar o sensor desenvolvido na determinação de 1-Ph em água produzida de petróleo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e amostras

A água produzida de petróleo foi coletada na bacia petrolífera de Natal-RN, coletada em abril de 2017 e gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Carlos A. M. Huitle da Universidade do Rio Grande do Norte e mantida em geladeira ao abrigo da luz.

Amostras de vermiculita expandida, denominada como tal devido a um prévio tratamento térmico a 450 °C, é intitulada neste trabalho como “vermiculita natural” e foi proveniente da distribuidora Agrometana® por meio da doação de Dr. Hernan Dario Rojas Mantilla, doutor em Química pela Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara.

3.2 Vermiculita

3.2.1 Modificações

A vermiculita natural foi macerada em um cadinho de porcelana para formação um pó suficientemente fino para passar na peneira 0,50 mm* e posteriormente submetido a tratamento térmico conforme proposto por Mouzdahir e colaboradores ²². A amostra foi então calcinada à temperatura de 900 °C/ 3 min usando aquecimento em velocidade de 10 °C min⁻¹ e armazenado separadamente em recipiente de vidro a temperatura ambiente. Este material tratado será denominado “vermiculita tratada termicamente” (VMT-TT).

A magnetização do material foi realizada pelo método de precipitação de nanopartículas de ferro na presença da VMT-TT pela sua suspensão por nitrogênio gasoso na presença de cloretos de ferro(II) e ferro(III) hidratados na proporção mineral e cloretos de ferro de 1:1 (m/m) inseridos em balão de 100 mL ⁴⁵. A solução de cloreto de Fe(II) tetra hidratado e de Fe(III) hexahidratado foi previamente preparada na proporção molar 1:2 (massa total de 3,2 g) em 30 mL de água Milli-Q sob borbulhamento de nitrogênio gasoso (meio inerte) por 10 min na presença do mineral e posterior adição lenta de 2,5 mL de hidróxido amônio concentrado, formando um sólido preto. A suspensão final foi mantida sob atmosfera inerte por mais 30 min após adição da base. A separação foi feita por decantação, sendo o excesso de nanopartículas e material desejado separados por diferença de decantação forçada por um magneto com sucessivas lavagens com água ultra pura. O material desejado, marrom escuro, foi seco à 60 °C e armazenado separadamente em recipiente de vidro a temperatura ambiente. Este material tratado será denominado “vermiculita magnetizada” (VMT-mag).

3.2.2 Caracterização da vermiculita

A vermiculita foi analisada antes e após modificação por diversos métodos mostrados a seguir:

(I) Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (SEM-FEG: *Scanning Electronic Microscope with Field Effect Emission*) a qual oferece imagens provenientes da emissão secundária de elétrons para identificação e definição da morfologia de nanopartículas acopladas de até ~50 nm. Dados: equipamento FEG-SEM modelo JSM-7500F, marca JEOL® acoplado ao espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDS: X-ray energy dispersive spectrometer), modelo xflash 6130, marca BRUCKER®;

(II) Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM: *Transmission Electron Microscopy*) modo imagem dos elétrons secundários transmitidos o qual possibilita o estudo morfológico de materiais condutores e semicondutores com magnitude menor que em SEM com resolução adequada; e modo de difração de elétrons em área selecionada (SAED: *Selected Area Electron Diffraction*) o qual possibilita a formação de imagem proveniente da difração que os elétrons secundários sofreram. Dados: equipamento TEM, modelo CM 200 SUPER TWIN da PHILIPS®;

(III) Difração de Raio-X (DRX): proporciona conjunto de picos para análise da cristalinidade e formação de fases cristalográficas. Equipamento Difractômetro convencional, modelo RINT 2000 da Rigaku®. Condições: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), 40 kV, 40 mA, $4^\circ/\text{min}$;

(IV) Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM: *Vibrating-Sample Magnetometry*): análise da perturbação do momento magnético do material ao aplicar um campo magnético variado a fim de obter a classificação quanto a sua magnetização. Equipamento VSM, série 7300 da LakeShore®. As medidas foram realizadas pelo Dr. Luis Alvares, pesquisador do Centro Atômico Bariloche, Divisão de Ressonâncias Magnéticas, Argentina;

3.2.3 Extração de poluentes

3.2.3.1 Avaliação do adsorvente à carga orgânica

Os experimentos de extração de compostos orgânicos em vermiculita modificada foram realizados utilizando um *eppendorf* onde foi adicionado 30 mg da vermiculita tratada termicamente (VMT-TT) ou modificada (VMT-mag) em 2 mL da amostra de água ultrapura e água produzida de petróleo sem prévio tratamento. Ambos os materiais foram submetidos a agitação durante tempos controlados e posteriormente separados por magnetismo (VTM-mag) ou centrifugadas (VMT-TT) por 5 min à 2000 ppm. Após esta etapa, o sobrenadante foi filtrado com granulometria de 0,45 μm .

A avaliação da extração dos composto orgânico dissolvido foi realizada por medidas de carbono orgânico dissolvido (DOC: *Dissolved Organic Carbon*) usando equipamento TOC modelo 5000A da Shimadzu®. As medidas foram realizadas usando termocatálise em tubo de platina à 680 °C e borbulhamento de solução aquosa de ácido clorídrico para obtenção de amostra em pH < 2. A média de duas à três leituras foi considerada com confiabilidade de 99,5%, e então as correspondentes médias aritméticas dos valores DOC com ajuste dos fatores de diluição para VMT-TT e VMT-mag foram avaliados pela subtração das respostas referentes ao contato com a amostra menos aquele com contato com a água ultrapura em cada tempo.

3.2.3.2 Análise da remoção de poluentes BTEX

A identificação de compostos orgânicos voláteis termicamente estáveis em água produzida de petróleo foi realizada em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa por injeção por *headspace* (GC-MS/HS) usando condições previamente otimizadas.

As medidas no GC-MS/HS foram realizadas em um equipamento GC-MS da Agilent®, coluna modelo HP-5ms e dimensões 30 m x 250 μm x 0,25 μm , acoplado ao MS do tipo Quadripolo, usando a seguinte metodologia: amostra mantida a 40 °C por 3 min, gás aquecido previamente a 30 °C min⁻¹ até 190 °C, mantido por 2 min com *split* 100:1, fluxo 1 mL min⁻¹, ciclo de 8 min, incubada por 10 min no agitador à 100 °C com temperatura do injetor a 110 °C e volume de injeção de 0,5 μL . A aquisição de dados no espectrômetro de massas foi iniciada após 3 min com varredura de íons de 33 à 250 Da e temperatura da fonte e do Quadripolo de, respectivamente, 280 °C e 150 °C.

3.2.3.3 Análise do tratamento a metais dissolvidos

A composição de metais na água produzida antes e após extração com vermiculita tratada termicamente (VMT-TT) e modificada com magnetita (VMT-mag) seguiu o seguinte procedimento: 30 mL da água produzida foi exposta separadamente a 90 mg do mineral VMT-TT e VMT-mag por 30 min em tubo falcon e ambos submetidos a agitação mecânica. Os sobrenadantes foram filtrados com granulometria de 0,45 μm e analisados por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Nesta etapa, as amostras foram injetadas por aerossol em plasma de argônio para evaporação da água, dissociação das moléculas de interesse e remoção de um elétron dos componentes. O espectro de massas foi obtido e as relações m/z determinadas usando proporção de isótopos fixos. Os seguintes elementos foram analisados: Chumbo (Pb), Bário (Ba), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Prata (Ag) e Mercúrio (Hg).

3.3 Construção do sensor eletroquímico

Inicialmente o eletrodo de trabalho foi submetido a polimento mecânico em papel sulfite apoiado em suporte de vidro. A remoção de orgânicos adsorvidos foi eletroquimicamente realizada em meio aquoso de ácido nítrico 21% (v/v) por CV com varreduras de potencial entre -1,5 a +1,0 V sob velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e ciclagem entre 20 a 40 ciclos. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas pelo portátil potenciostato PalmSens®, software PSTrace®, em células eletroquímicas contendo 3 eletrodos: eletrodo de carbono vítreo com diâmetro de 3,0 mm (GCE, eletrodo de trabalho), fio de prata com membrana permeável em cloreto de prata e de potássio 3 mol L^{-1} (Ag|AgCl (KCl 3,0 mol L^{-1}), eletrodo de referência), e fio de platina (Pt, eletrodo auxiliar).

3.3.1 Modificação do eletrodo por MIP

3.3.1.1 Eletropolimerização

A eletropolimerização foi realizada no GCE em solução tampão de acetato pH= 5 contendo 0,5 mmol L^{-1} de o-fenilenodiamina (o-PD) e com concentração de 1-naftol (1-Ph) (MIP). Para controle e comparação dos resultados, um polímero não impresso, denominado de NIP, foi construído seguindo o mesmo procedimento, porém sem adição da molécula de 1-naftol. Ambos os eletrodos foram submetidos a otimizada ciclagem de potenciais de -0,4 V a +1,0 V e vice-versa com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

3.3.1.2 Otimização

Os seguintes parâmetros eletroquímicos e experimentais do MIP foram variados: concentração de 1-Ph de 0,1, 0,25 e 0,5 mmol L⁻¹, número de ciclos durante a eletropolimerização de 10 a 30, e tempos de extração e incubação de, respectivamente, 15 s a 2 min e 5 a 30 min. Os experimentos foram iniciados com referência para os três últimos parâmetros de 30 ciclos, 30 s e 10 min.

3.3.1.3 Método de Extração do 1-naftol

O GCE modificado com o polímero MIP ou NIP conforme mostrado acima, foi levemente submerso em um bequer de 50 mL contendo 10 mL de solução com 25 % de água acidificada (0,1 mmol L⁻¹ H₂SO₄, 3<pH<4) e 75 % de acetonitrila, agitados levemente por barra magnética (~500 rpm) em tempos variados ou otimizado. Após esta etapa, o eletrodo foi colocado imediatamente em contato com água ultrapura por 20 s, girando suavemente para remoção do excesso da solução. Posteriormente o eletrodo foi colocado em célula voltamétrica contendo sonda eletroquímica e os voltamogramas registrados por DPV.

3.3.1.4 Método de Religação

Após a formação do MIP, o GCE é suavemente colocado em contato com água ultrapura e, logo após imerso em béquer com 10 mL de tampão fosfato pH=6,5 e concentração otimizada ou variadas de 1-naftol entre 1,0 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ a 1,0 10⁻⁶ mol L⁻¹ de acordo com cada análise feita. Esta solução foi suavemente agitada por barra magnética (~50 rpm) e posteriormente analisado por DVP em meio com sonda redox, carregando uma gota do antigo sistema na sua superfície. O mesmo procedimento é feito para estudo de interferentes para concentração de 1,0 10⁻¹⁰ mol L⁻¹ para 1-Ph e de cada interferente (fenol, tolueno, naftaleno e fluoranteno).

3.3.1.5 Monitoramento

O monitoramento do sinal foi feito por meio da variação de corrente após a extração e religação da molécula de 1-Ph nas cavidades formadas pelos métodos descritos a seguir. A detecção foi realizada por meio indireto, utilizando uma solução aquosa de 5,0 mol L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl (sonda eletroquímica) para aplicada técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV: *Diffetential Pulse Voltametry*). Voltamogramas foram registrados entre potenciais -0,2 V e +0,6 V, com amplitude de potencial de pulso de 50 mV, tempo de duração do pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

3.3.2 Caracterização eletroquímica

O GCE-NIP e/ou GCE-MIP foram caracterizados pelas técnicas eletroquímicas abaixo com seus respectivos métodos de avaliação e metodologia.

3.3.2.1 Voltametria Cíclica

Os perfis voltamétricos dos processos de oxidação e redução da sonda eletroquímica após otimizados parâmetros eletroquímicos e experimentais foram avaliados a 50 mV s⁻¹ de -0,2 V a +0,6 V.

3.3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os gráficos de Nyquist foram obtidos aplicando potencial 0,2 V em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ com 5,0 mol L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ na faixa de frequência de 50 kHz a 0,01 Hz. Os dados foram coletados até formação do arco de impedância e início do controle difusional e atribuídos circuitos equivalentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

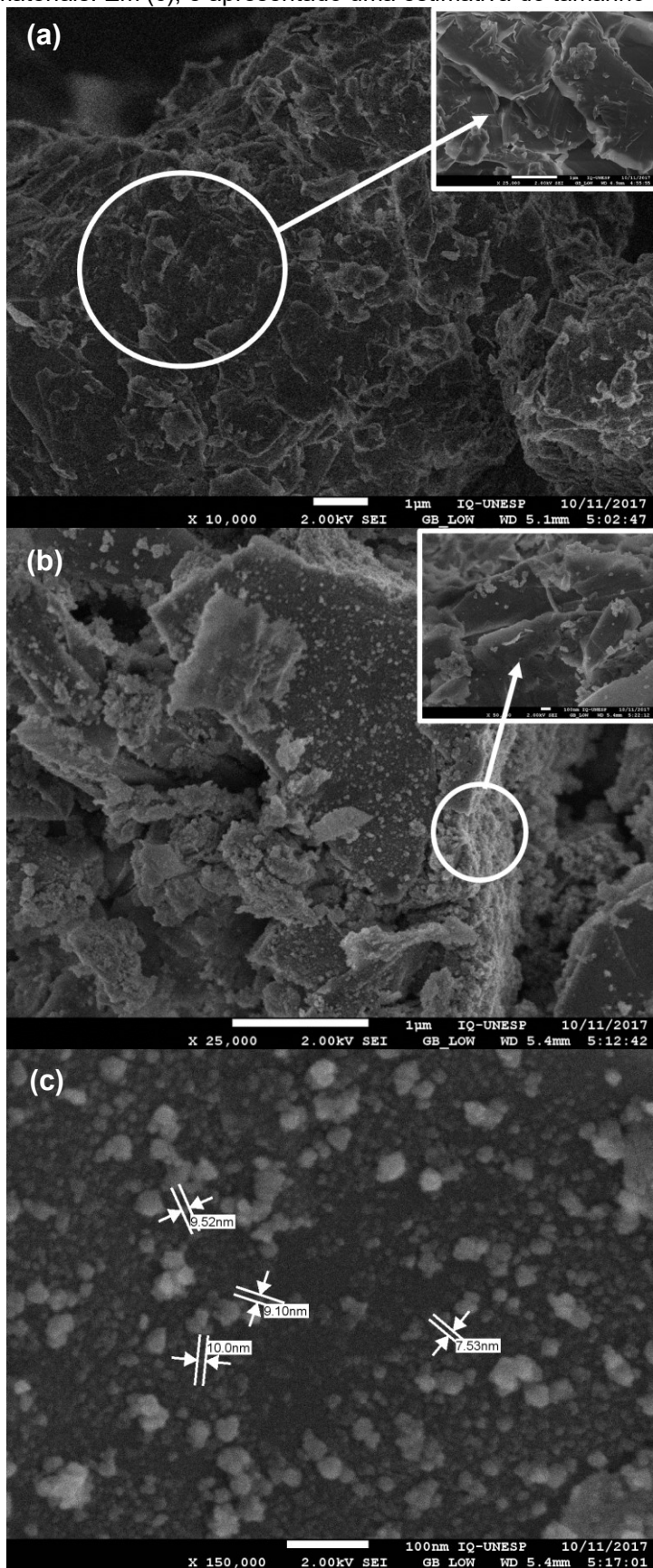
4.1 Estudo da vermiculita modificada como adsorvente

4.1.1 Caracterização do mineral

A vermiculita expandida natural utilizada neste trabalho como adsorvente de orgânicos e inorgânicos em água produzida de petróleo foi caracterizada primeiramente por BET apresentando área superficial de $6,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e poros médios de 9 nm, ambos relacionados a dessorção de N_2 pelo método BJH. Em contraste, esta mesma vermiculita na forma magnetizada apresentou uma área superficial de $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e poros médios de 7 nm, evidenciando que houve uma alteração na porosidade relativa do material com a magnetização.

As imagens provenientes da técnica de SEM-FEG dos minerais vermiculita tratada termicamente (VMT-TT) e magnetizada (VMT-mag) são apresentadas na **Figura 4**.

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.

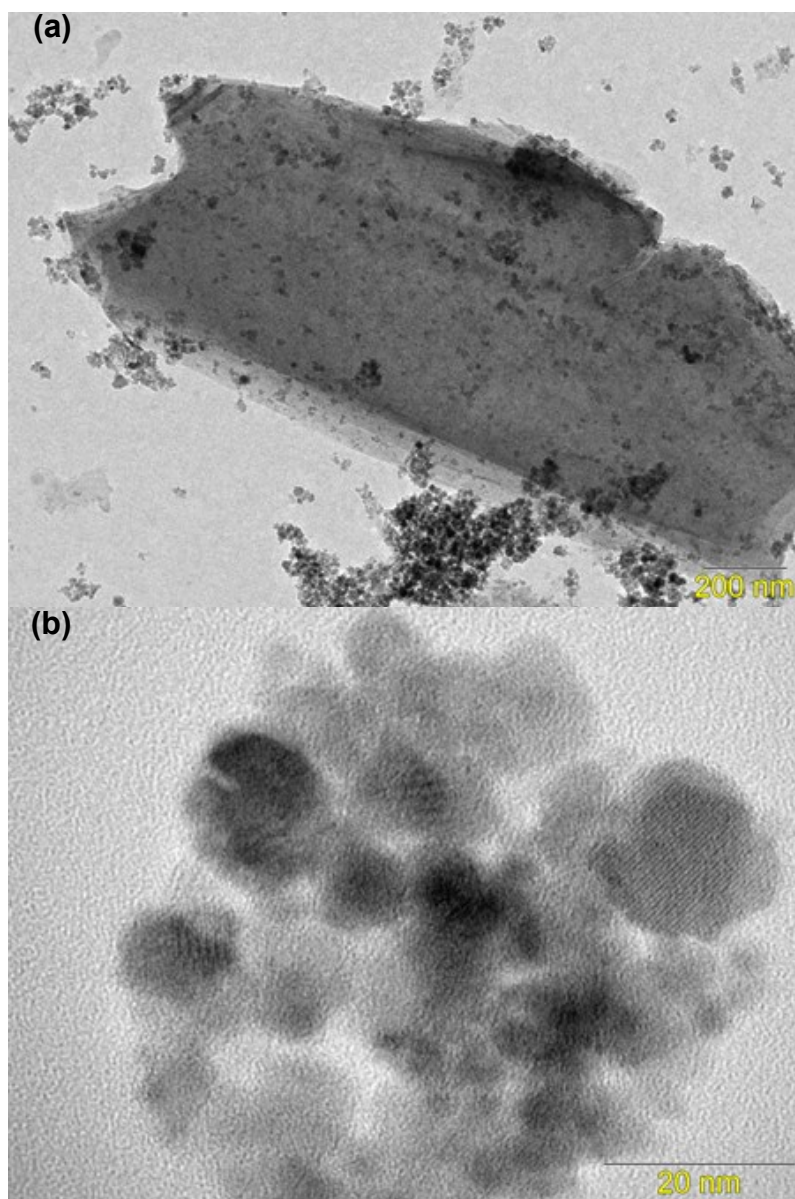


Fonte: própria autora, 2019.

Ambas as vermiculitas apresentam estrutura lamelar em concordância com a literatura ²². A VMT-mag, contudo, apresenta uma grande quantidade de nanopartículas aderidas à superfície, justificando o ganho de área superficial relatado ⁴⁶.

A seguir, o VMT-mag foi submetido a análise por TEM para investigar cristalinidade e mensurar o tamanho das nanopartículas aderidas como mostrado na **Figura 5**.

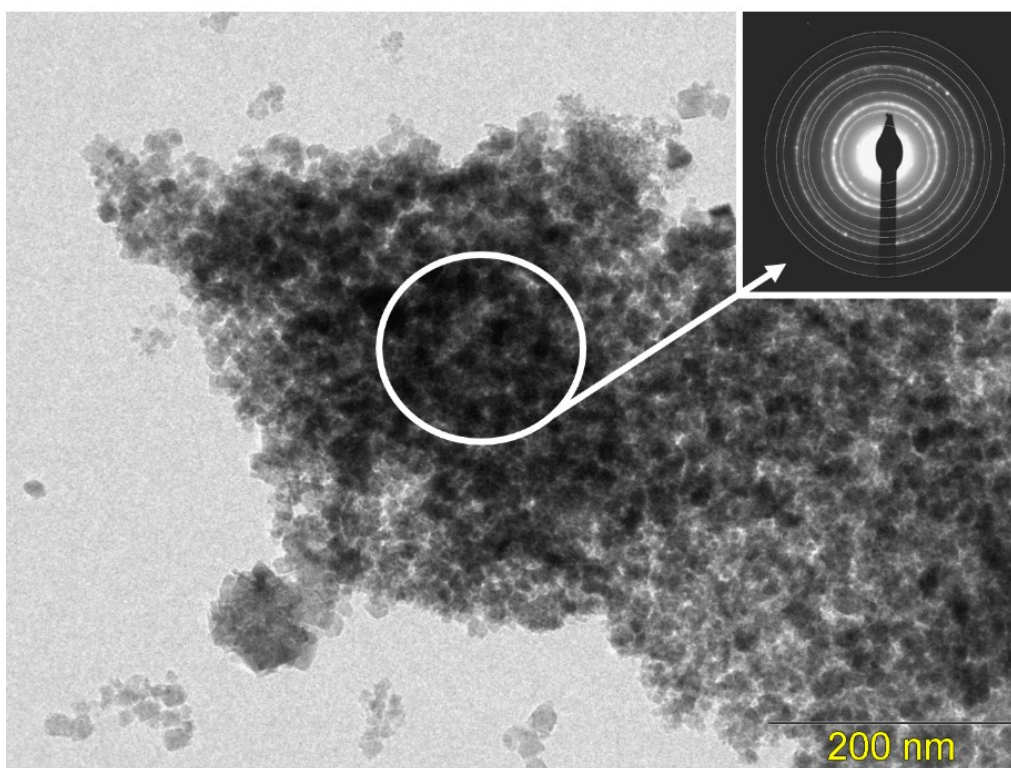
Figura 5 - Imagens da vermiculita modificada com nanopartículas (NPs) magnéticas evidenciando a morfologia (a) do material (b) das NPs por TEM.



Fonte: própria autora, 2019.

É observada a presença de nanopartículas menores que 20 nm juntamente com o mineral, sendo que as regiões de maior concentração destas partículas ilustrada na **Figura 6** pela qual foi obtida a imagem *input* onde o fenômeno de difração com círculos bem definidos foi observado por TEM-SAED, sendo possível avaliar a cristalinidade delas.

Figura 6 - Imagem da região de maior concentrações das nanopartículas com padrões SAED *input* por TEM.



Fonte: própria autora, 2019.

Esta imagem *input* possibilitou a obtenção de distâncias interplanares a partir dos valores dos diâmetros dos círculos medidos utilizando programa ImageJ® e convertidos utilizando **Equação 1** abaixo, assim como dispostos na **Tabela 1** de modo a comparar com o padrão de difração de raio-x da magnetita.

$$d = \frac{L}{2D}$$

Equação 1

d: distância Interplanar / Å;

L: comprimento da câmera (L = 1210 pxLÅ);

D: diâmetro do círculo / pxL.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos por MET-SAED para VMT-mag comparados a magnetita (Fe_3O_4).

Círculo (maior ao menor)	Material Magnetizado		Magnetita *	
	Diâmetro/pxl	Distância Interplanar/Å	Distância Interplanar/Å	Plano atribuído
1	1100	1,10	1,09	(731)
2	986	1,23	1,21	(444)
3	920	1,32	1,33	(620)
4	814	1,49	1,48	(440)
5	748	1,62	1,61	(333)
6	692	1,75	1,71	(422)
7	572	2,12	2,10	(400)
8	478	2,53	2,53	(311)
9	396	3,06	2,97	(220)
10	252	4,80	4,85	(111)

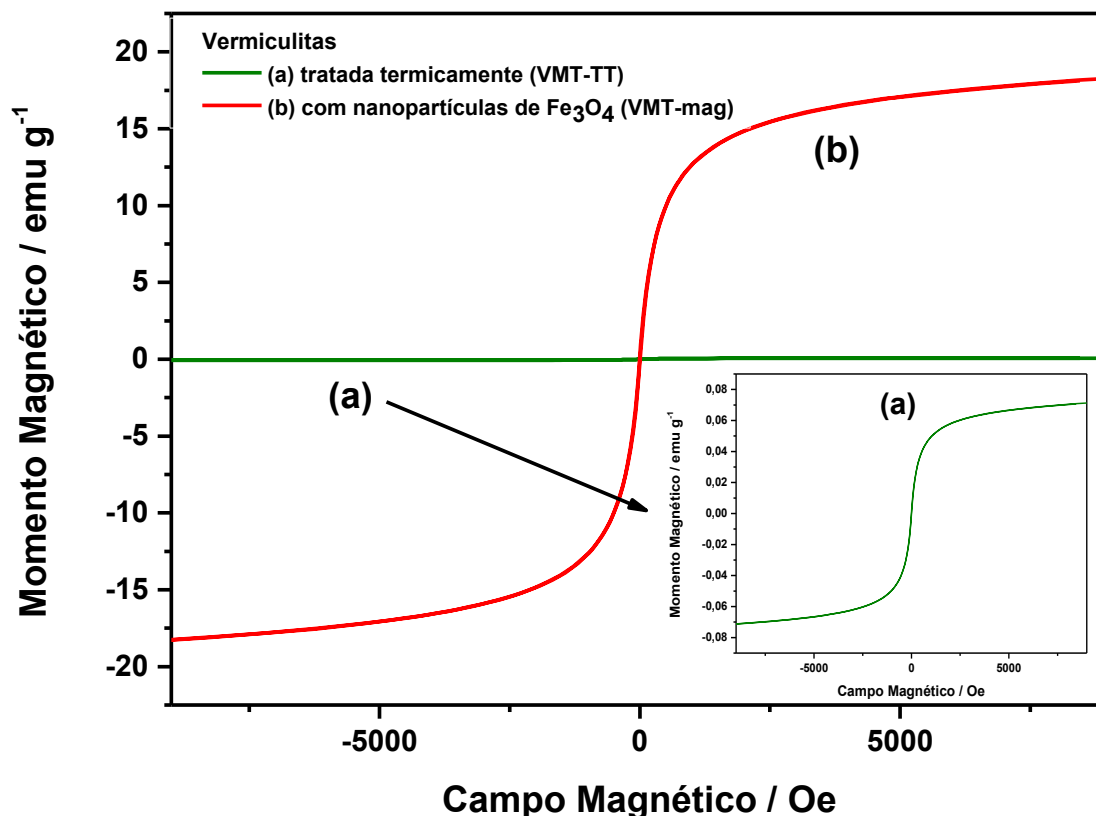
Fonte: própria autora, 2019.

De acordo com os parâmetros obtidos por TEM-SAED, a forma cristalina compatível com as distâncias interplanares é da magnetita (Fe_3O_4) assim como evidenciado na tabela mostrada anteriormente.

A seguir, a magnetização da vermiculita é avaliada pela técnica de VSM comparando os magnetogramas do mineral (a) com e (b) sem nanopartículas Fe_3O_4 dispostos na **Figura 7**.

* Comparação baseada na ficha catalográfica nº 026410 proveniente da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Figura 7 - Magnetogramas da vermiculita (a) sem (VMT-TT, *input*) e (b) com nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 (VMT-mag).

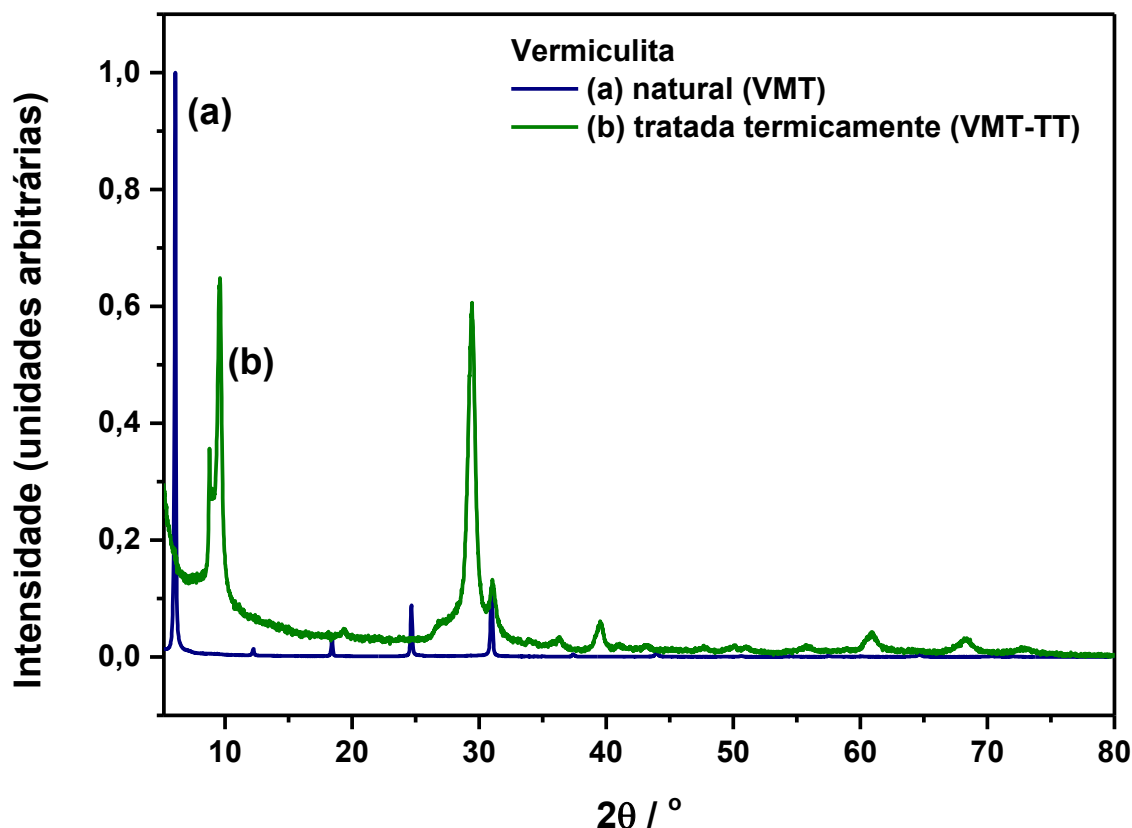


Fonte: própria autora, 2019.

Os gráficos anteriormente apresentados indicam que a vermiculita modificada possui perfil de um material superparamagnético devido à falta de histerese dada pelo valor de coercividade ($H_c = -0,005$ Oe), assim como perfil senoidal em ambas as direções das perturbações do campo magnético. Portanto, o aumento da resposta da vermiculita em relação àquele modificado com as nanopartículas (NPs) Fe_3O_4 evidencia a amplificação do poder de atração magnética atribuída ao material com magnetização máxima de 15,1 emu g⁻¹.

Esta matriz, por sua vez, apresenta sua cristalinidade alterada com o tratamento térmico (TT) ²² uma vez que é possível remover água do espaçamento interlamelar do material e alterar significativamente as intensidades dos picos. Tal comportamento foi observado pela técnica de DRX utilizando a base de dados ICSD, obtendo os difratogramas a seguir.

Figura 8 - Difratogramas de raio-X da vermiculita (a) antes (VMT) e (b) após (VMT-TT) tratamento térmico.



Fonte: própria autora, 2019.

O espaçamento basal de primeira ordem (interlamelar) da vermiculita antes do tratamento térmico foi encontrado para 14,4 Å * o qual foi deslocado até 10,1 Å indicando a perda de água após tratamento térmico em concordância com Mouzdahir e colaboradores ²².

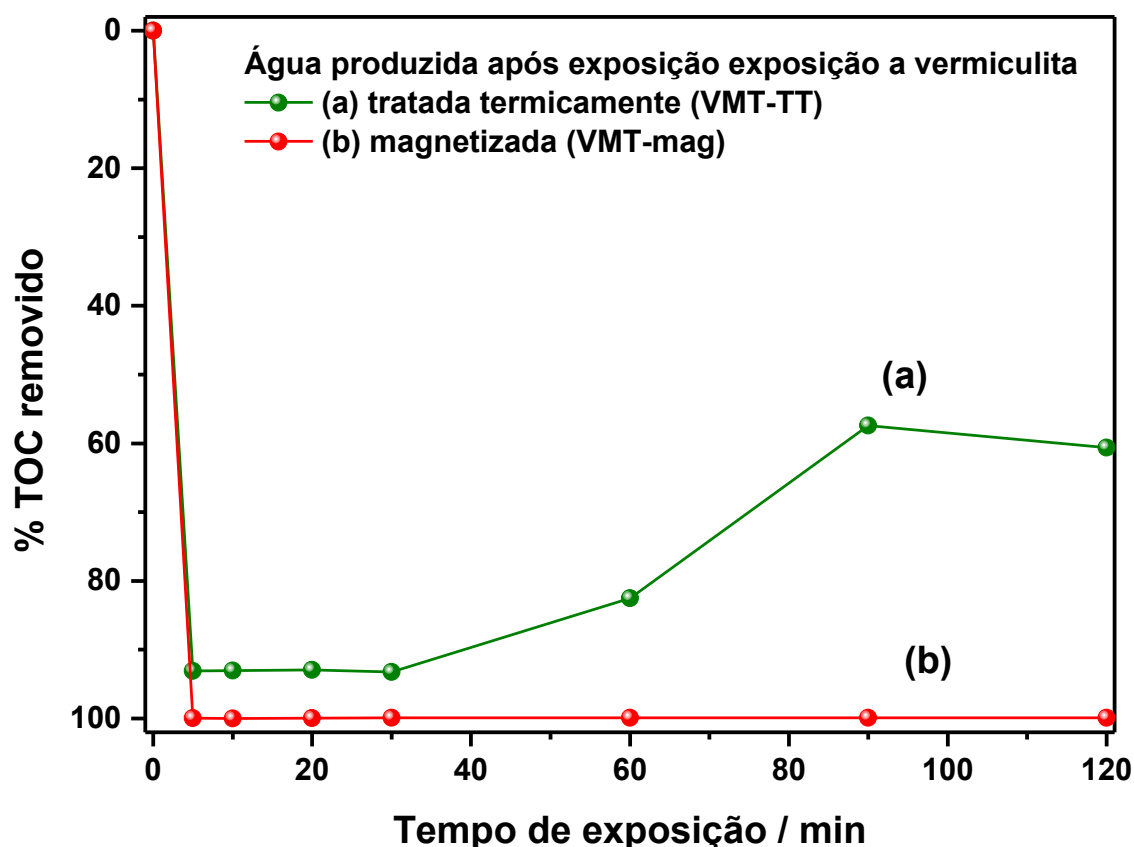
O tratamento térmico ocasionou formação de fases cristalográficas sugerindo o surgimento da fase Enstatita tipicamente formada na região de 25 e 40° ^{27,46}, assim como Muscovita a qual é caracterizada pelo espaçamento basal em 10,2 Å e uma maior ocorrência de picos neste mesmo intervalo angular relatado com pico de maior intensidade em 3,3 Å ⁴⁶ considerando para ambas as fases presentes em vermiculitas naturais tratadas termicamente entre 600 e 1000 °C.

* Perfil cristalográfico da vermiculita baseado na ficha catalográfica nº 034812 proveniente da base de dados ICSD.

4.1.2 Avaliação da extração de carga orgânica

As amostras de água produzida de apresentaram valor de carbono orgânico total inicial ao redor de 13.940 ppm. A seguir, a água foi tratada como descrito na parte experimental utilizando vermiculitas naturais tratadas termicamente sem (VMT-TT) e com nanopartículas magnéticas (VMT-mag). A **Figura 9** compara a variação de carbono orgânico total do sobrenadante em relação ao tempo de exposição aos minerais.

Figura 9 - Análise de DOC presente na água produzida após contato com vermiculita (a) tratada termicamente (VMT-TT) e (b) magnetizada (VMT-mag).



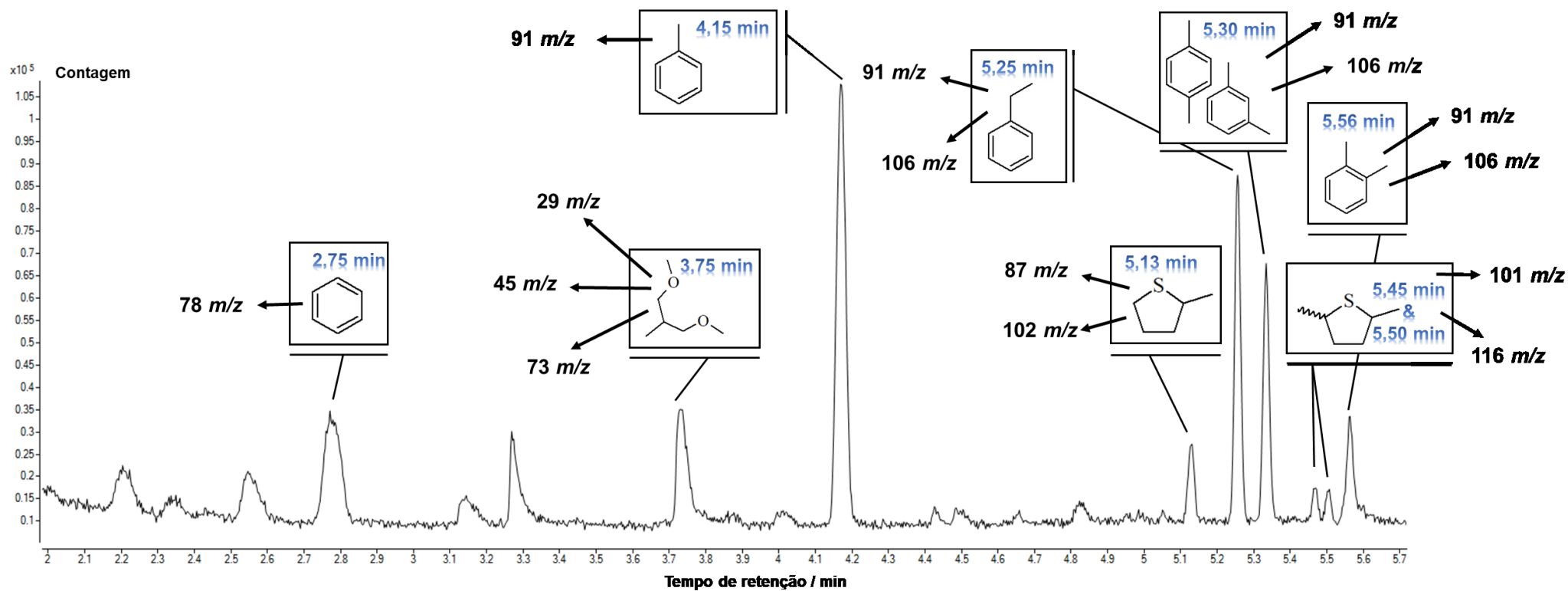
Fonte: própria autora, 2019.

A comparação ilustrada indica que após 5 min de exposição há mais de 90% de remoção de DOC para ambas as vermiculitas modificadas (VMT-mag e VMT-TT). Após 90 min de exposição, observa-se que ao redor de 50% da matéria orgânica é lixiviada para a solução pela VMT-TT o que não ocorre com a VMT-mag, sem dessorção significativa até 2 horas (120 min), mostrando este ter uma maior eficiência à remoção de orgânicos dissolvidos provenientes desta amostra em relação a VMT-TT.

4.1.3 Avaliação da extração de poluentes

A amostra de água produzida de petróleo coletada diretamente da Bacia petrolífera de Natal-RN foi analisada no modo *headspace* por GC-MS após previa filtração, utilizando o método cromatográfico descrito anteriormente. A **Figura 10** mostra o respectivo cromatograma onde as principais substâncias BTEX foram detectadas nos tempos de retenção em 2,75 min (Benzeno), 4,15 min (Tolueno), 5,25 min (Etilbenzeno) e 5,30 e 5,56 min (Xilenos), assim como 1,1-dietóxi-etano em 3,75 min, 2-Metil-tiolano em 5,13 min e isômeros 2,5-dimetil-tiolano em 5,45 e 5,50 min.

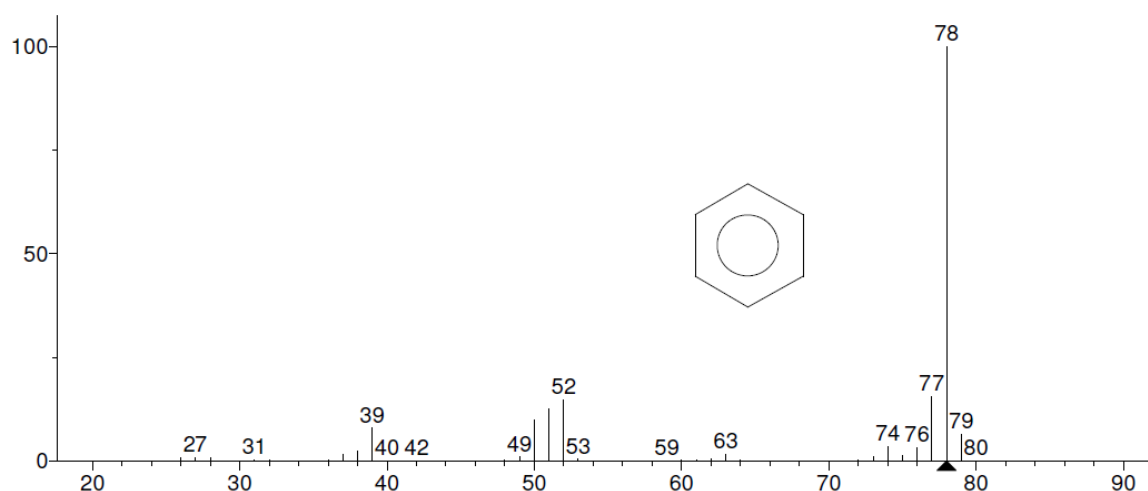
Figura 10 - Cromatograma GC-MS por injeção *headspace* da água produzida de petróleo com destaque às moléculas detectadas e suas respectivas relações massa/carga.



Fonte: própria autora, 2019.

A caracterização dos picos foi baseada na probabilidade estrutural e mecanismos de formação dos íons moleculares pelas informações obtidas pelo acoplado espectrômetro de massas e seguintes análises feitas com base biblioteca NIST (2014). O espectro de massas da **Figura 11** referente ao tempo de retenção para Benzeno apresentou o pico do íon molecular m/z 78 com baixa fragmentação e probabilidade estrutural (P.E.) de 77,7%.

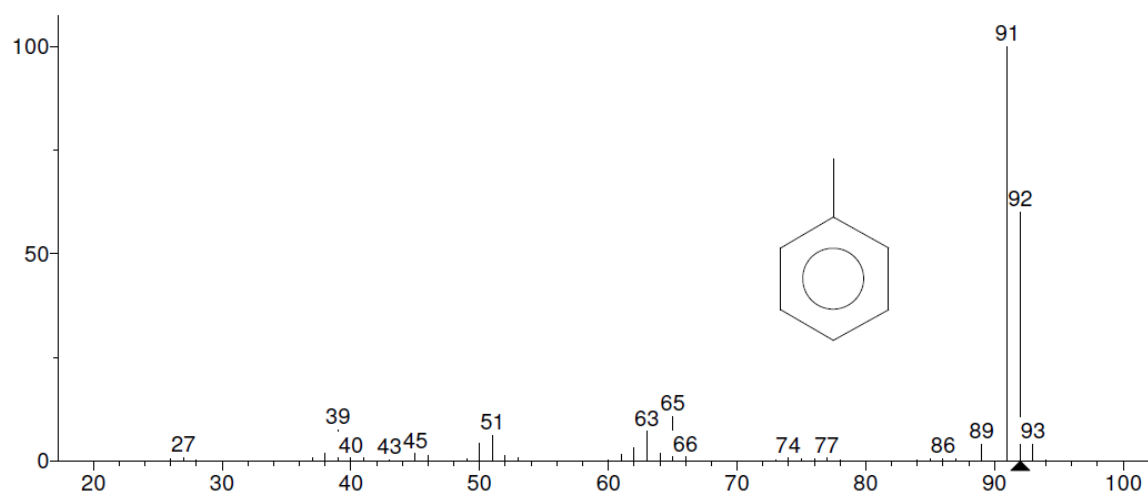
Figura 11 - Espectro de massas obtido para o pico no tempo de retenção de 2,75 min.



Fonte: própria autora, 2019.

Já o Tolueno identificado em 4,15 min com P.E = 58,5% apresenta uma maior quantidade de fragmentos com íon molecular (m/z 92) e o pico base m/z 91 referente a perda radicalar de um hidrogênio ($H\cdot$), levando a formação do íon tropílio ($C_7H_7^+$), altamente estável ⁴⁷.

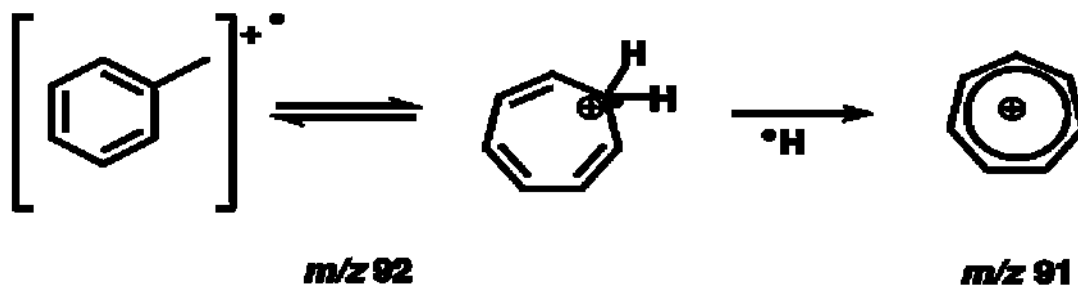
Figura 12 - Espectro de massas do pico detectado em 4,15 min.



Fonte: própria autora, 2019.

Este íon é comumente encontrado em espectros de compostos aromáticos que possuem, pelo menos, um grupo substituinte de metileno. Em tais compostos, a presença deste pico de alta intensidade torna-se característica, sendo então nomeado pico base do seu respectivo espectro de massas. Sua formação justifica-se através de rearranjos de modo a formar uma estrutura molecular com um anel de 7 membros altamente estável, onde a carga está em ressonância a qual ocorre quando duplas ligações estão alternadas como ilustra a **Figura 13**.

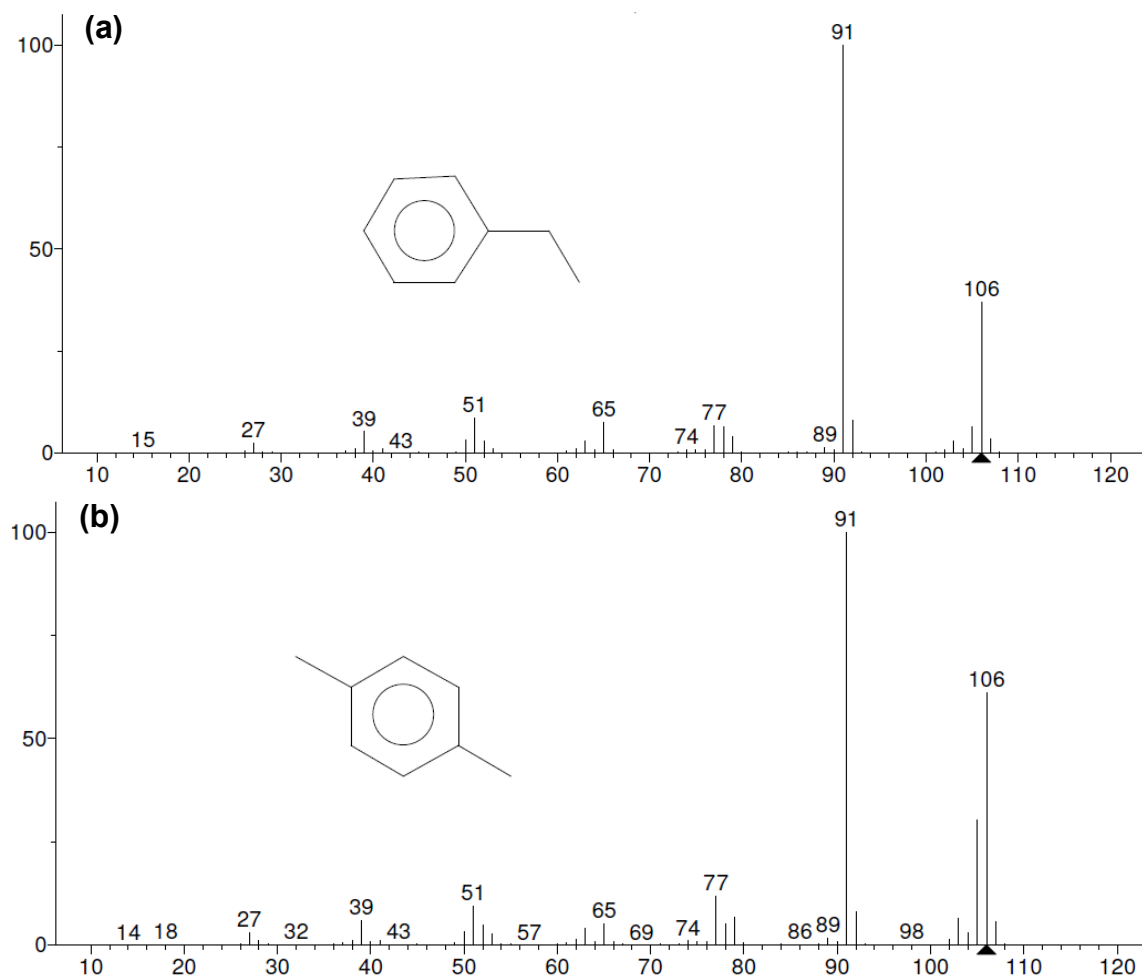
Figura 13 - Mecanismo de formação do íon tropílio m/z 91.



Fonte: própria autora, 2019.

O íon tropílio ainda foi detectado como pico base dos outros picos cromatográficos em 5,25, 5,30 e 5,56 min. Os três espectros de massas são semelhantes, sendo m/z 106 o pico do íon molecular obtido para os três compostos e presença de m/z 91 associada a perda de uma metila radicalar ($\cdot\text{CH}_3$) com consequente formação do íon tropílio, confirmando a presença de um anel aromático. Estas semelhanças garantem isomeria geométrica de compostos aromáticos simples, caracterizados como etilbenzeno em 5,25 min com P.E = 35,6 % e os isômeros do xileno em 5,30 min e 5,55 min. Os espectrômetros de massa correspondentes estão ilustrados abaixo, sendo os correspondentes aos últimos dois tempos de retenção com perfis indistinguíveis.

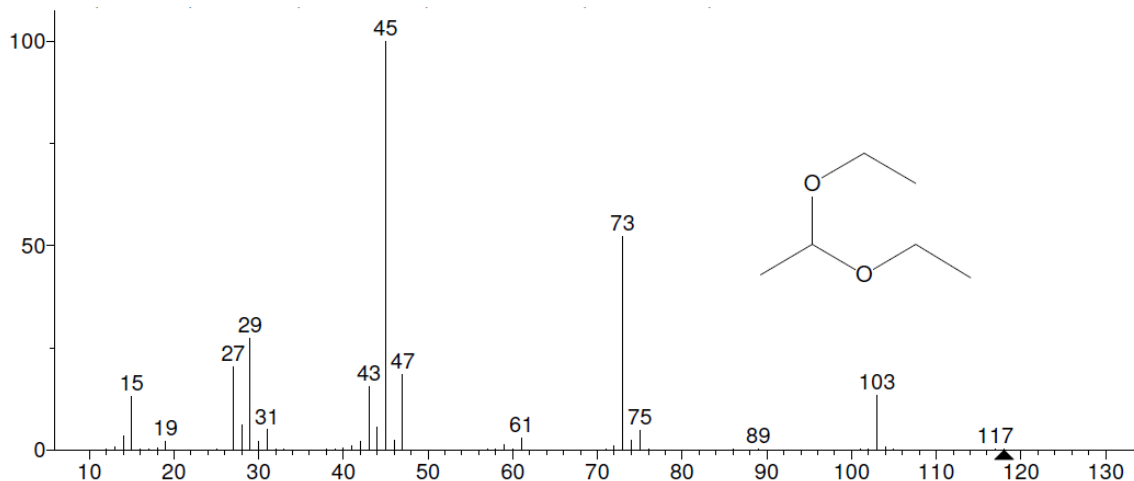
Figura 14 - Espectro de massas do pico em (a) 5,25 min e representativo para (b) 5,30 e 5,55 min.



Fonte: própria autora, 2019.

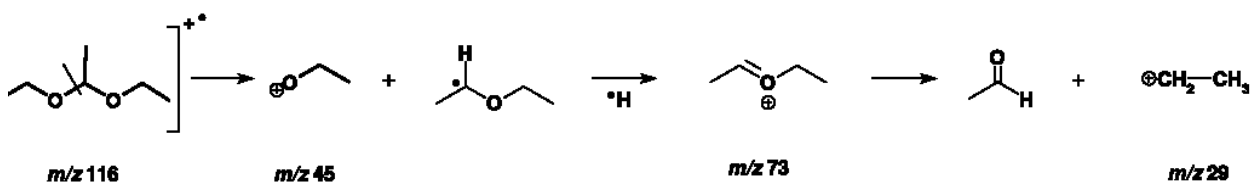
De acordo com o estudo cromatográfico para BTEX por Marotta e colaboradores (2011)³², os isômeros *m*- e *p*-xileno são comumente co-eluídos, enquanto *o*-xileno apresenta um tempo maior de retenção. Sendo assim, sugere-se que o pico em 5,30 min corresponde aos xilenos com radicais na posição meta e para com respectivas probabilidades estruturais de 26,0 % e 34,9 %; e o pico em 5,55 min ao *o*-xileno com P.E = 33,6 %.

Outra substância foi identificada na amostra de água de petróleo no tempo de retenção de 3,73 min atribuído ao 1,1-dietóxi-etano com pico base m/z 45 e demais picos característicos com m/z 73 e m/z 29 do composto de massa molar 118 Da. Seu espectro de massas está disposto abaixo.

Figura 15 - Espectro de massa do pico em 3,73 min.

Fonte: própria autora, 2019.

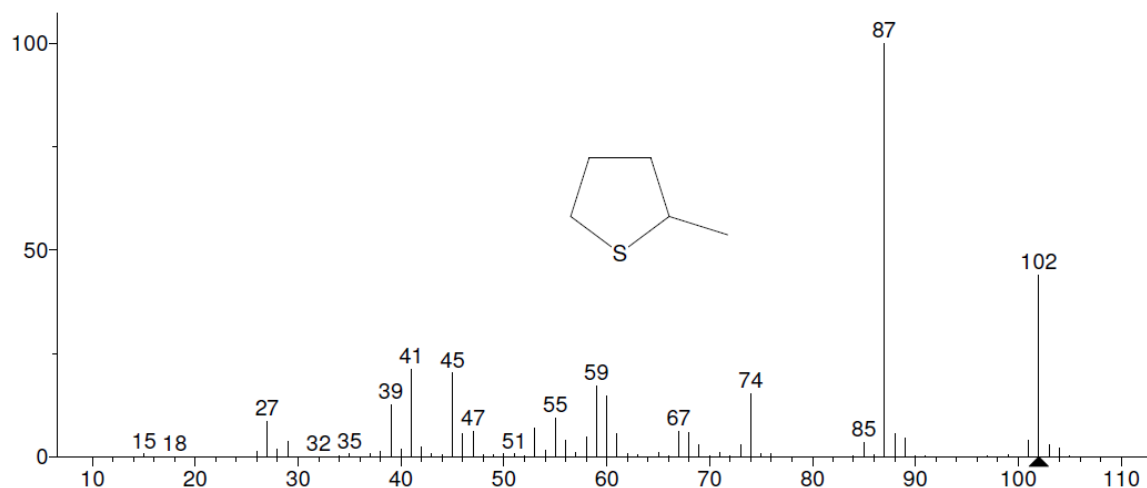
Os íons identificados são provenientes da quebra heterolítica e encontram-se elucidados na **Figura 16**.

Figura 16 - Formação dos íons m/z 45, m/z 73 e m/z 29.

Fonte: própria autora, 2019.

Diferentemente dos demais casos, o pico em 5,13 min apresenta pico base m/z 87, e íon molecular m/z 102, elucidando 2-metil-tiolano. O espectro deste composto está ilustrado na **Figura 17**.

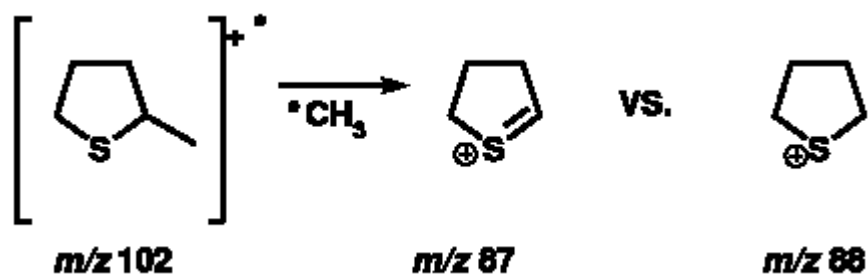
Figura 17 - Espectros de massas do pico em 5,13 min.



Fonte: própria autora, 2019.

Sugere-se que a fragmentação responsável pelo pico base está associada a perda de metila radicalar, levando a formação do heterociclo estável $C_4H_7S^+$ (m/z 87) comparativamente a estabilidade do $C_4H_8S^+$ (m/z 88) ilustrado abaixo ⁴⁸.

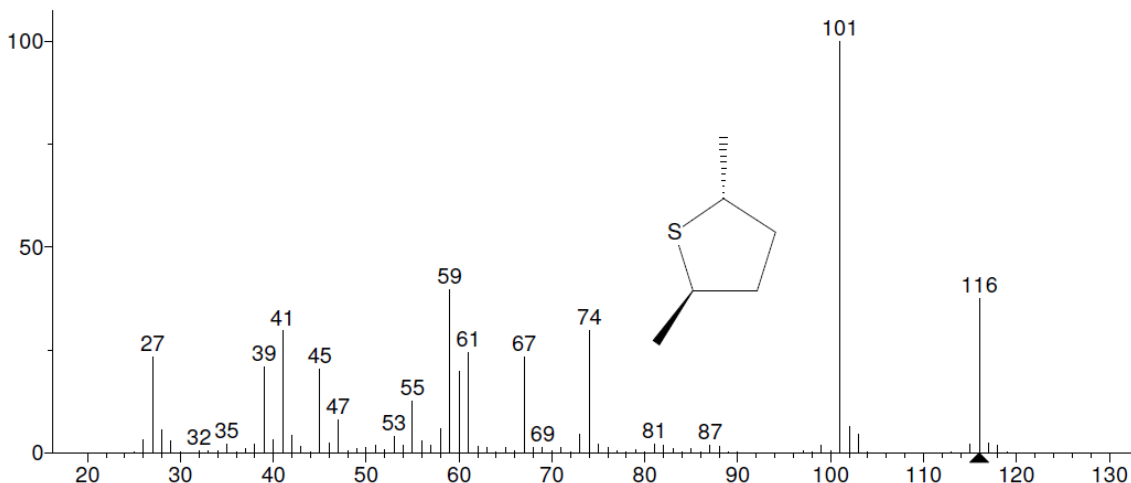
Figura 18 - Fragmentação do íon m/z 102 em m/z 87 comparada com m/z 88.



Fonte: própria autora, 2019.

Os demais picos em 5,47 e 5,50 min apresentam baixa intensidade e possuem o seguinte espectro de massa representativo devido ao perfil indistinguível.

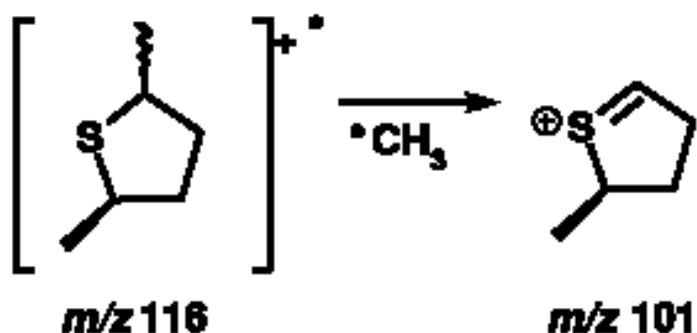
Figura 19 - Espectro de massas representativo dos isômeros 1,5-dimetil-tiolano dos picos em 5,47 e 5,50 min.



Fonte: própria autora, 2019.

Caracterizados como isômeros óticos (2R,5R) e (2R,5S) de 1,5-dimetil-tiolano, possuem baixa P.E. de 27% e 30%, respectivamente com mesmo pico base m/z 101 proveniente da fragmentação do íon molecular m/z 116 como ilustrado na **Figura 20**. Sugere-se, portanto, que tal fragmentação seja proveniente da perda de uma metila indiferente à estereoquímica do composto, atribuindo estabilidade dos tiolanos com radicais metilas.

Figura 20 - Fragmentação de m/z 116 em m/z 101.

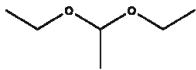
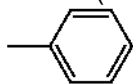
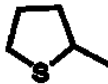
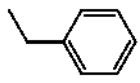
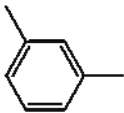
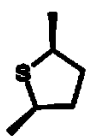
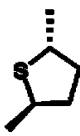
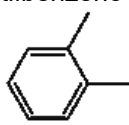


Fonte: própria autora, 2019.

Os derivados de tiolanos elucidados como tiofenos são comumente encontrados na água produzida de petróleo ⁴ o que reafirma a sua presença nesta matriz.

Em resumo, a **Tabela 2** a seguir reúne as substâncias identificadas com base na biblioteca NIST.

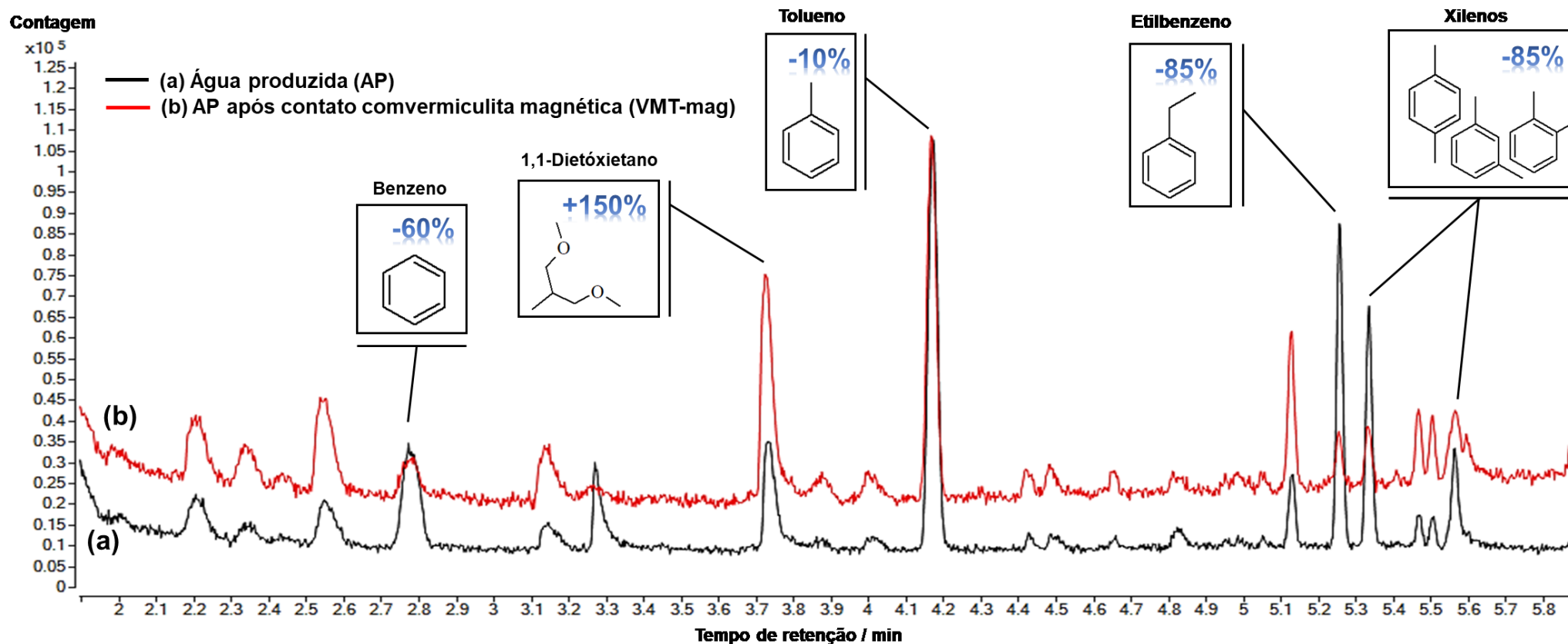
Tabela 2 - Lista das substâncias encontradas na água produzida de petróleo por CG-MS.

Tempo de retenção / min	Massa Molecular / Da	Nome IUPAC e estrutura Química
2,75	78	Benzeno 
3,73	118	1,1-Dietóxietano 
4,15	92	Metilbenzeno (Tolueno) 
5,13	102	2-Metil-tiolano 
5,25	106	Etilbenzeno 
5,30	106	1,3-Dimetilbenzeno (<i>m</i> -Xileno) 1,4-Dimetilbenzeno (<i>p</i> -Xileno)  
5,47 e 5,50	116	(2R,5R)-2,5-Dimetil-tiolano (2R,5S)-2,5-Dimetil-tiolano  
5,56	106	1,2-Dimetilbenzeno (<i>o</i> -Xileno) 

Fonte: própria autora, 2019.

Após tratamento da água produzida de petróleo utilizando a vermiculita magnética, nota-se uma alteração significativa da área dos picos cromatográficos para poluentes BTEX e 1,1-dietóxi-etano, como ilustrados na **Figura 21** a seguir.

Figura 21 - Cromatograma da fase gasosa por *headspace* da amostra da água produzida de petróleo (a) antes e (b) após tratamento com a vermiculita magnética.



Fonte: própria autora, 2019.

Os resultados indicam diminuição da área dos picos referentes ao Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, respectivamente em 60%, 10%, 85% e 85%, indicando que a vermiculita modificada por Fe_3O_4 apresenta bom desempenho para remoção de compostos BTEX. Já para o pico referente ao 1,1-dietóxi-etano houve um aumento de 140% o qual pode ser atribuído a formação de novos subprodutos provenientes da catálise de acetaldeídos, suposto orgânico presente na água produzida, ocorrido em meio ácido ou alcoólico como sugerido por Capeletti e colaboradores ⁴⁹. De acordo com estes autores, este composto é típico subproduto de uma reação na qual minerais são catalisadores. Neste caso, sugere-se que a vermiculita magnetizada apresenta um potencial catalítico em condições de síntese amenas, atribuindo margem a um posterior estudo desta sua propriedade.

4.1.4 Avaliação da extração dos metais dissolvidos

A água produzida de petróleo também é conhecida pela sua variedade de metais dissolvidos dentre Chumbo (Pb), Bário (Ba), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Prata (Ag) e Mercúrio (Hg) tais quais concentrações comparativamente foram avaliadas antes e após tratamento proposto da água produzida com VMT-TT e com VMT-mag. Baseado na construção de curvas de calibração por padrões analíticos no intervalo de 0,5 a 10 ppb com alinhamento do branco sem resposta com coeficientes de correlação linear R maior que 99,8% utilizando a técnica ICP-MS, os limites de detecção (LD) e concentrações equivalentes dos brancos (CEB) para estes metais são definidos e calculados de acordo com seguintes equações.

$$LD = \frac{3 DP}{slope}$$

Equação 2

$$CEB = \frac{I_{(branco)}}{I_{(padrão)} - I_{(branco)}} C_{padrão}$$

Equação 3

- Desvio padrão (DP);
- Inclinação da equação da reta (*Slope*);
- Intensidade do branco ($I_{(branco)}$);
- Intensidade do padrão ($I_{(padrão)}$);
- Concentração do branco ($C_{padrão}$);

O CEB é entendido como a concentração representativa da amostra sem o elemento analisado uma vez que a técnica apresenta sensibilidade a metais presentes na água ultrapura. Assim, para analisar a assertividade das concentrações ($C_{\text{metal}} > \text{LD}$ e $C_{\text{metal}} > \text{CEB}$), as médias destes limites juntamente com as equações obtidas foram utilizadas e expostas na **Tabela 3**.

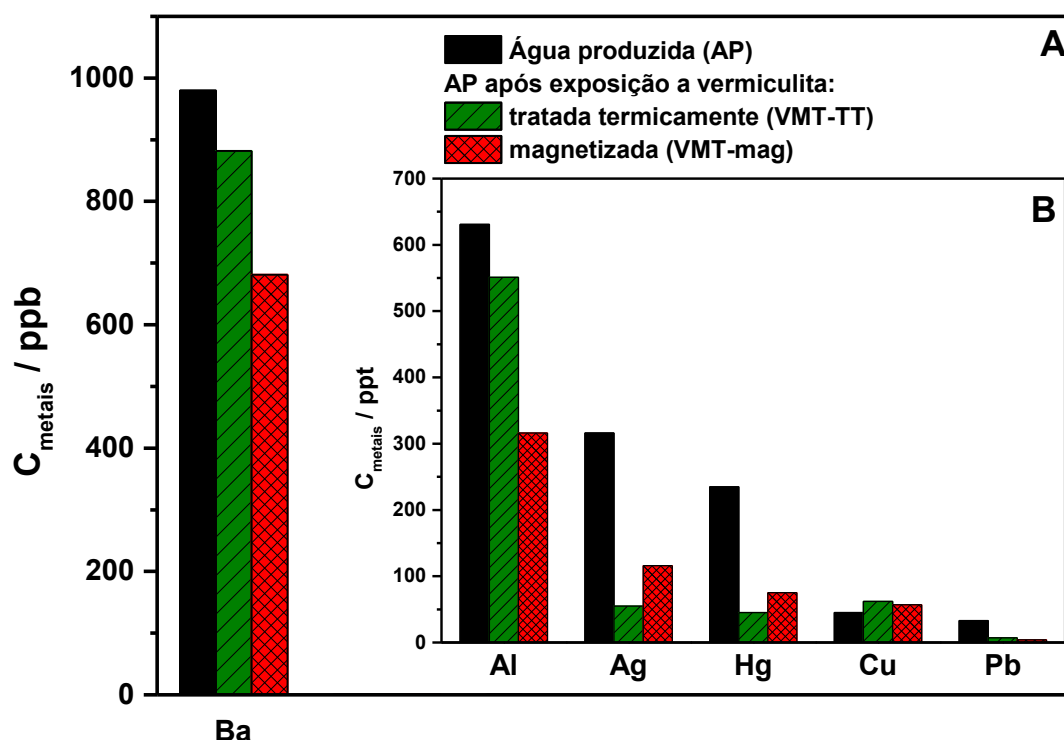
Tabela 3 – Médias dos limites de detecção (LD), concentrações equivalentes dos brancos (CEB) e curvas analíticas utilizadas para os metais Pb, Ba, Al, Cu, Ag e Hg para suas respectivas relação massa-carga m/z analisados pela técnica ICP-MS.

Metais	CEB / ppt	LD/ ppt	Curva analítica, $C_{\text{metal}} / \text{ppt}$	Referências
Ba	85,2	37,3	$Y = 9,070 C_{\text{Ba}};$ $Y = 15,998 C_{\text{Ba}};$ $Y = 101,221 C_{\text{Ba}}$	135 m/z ; 137 m/z ; 138 m/z
Cu	83,4	41,8	$Y = 236,870 C_{\text{Cu}}$	65 m/z
Al	6,02	18,6	$Y = 641,668 C_{\text{Al}};$	27 m/z
Ag	0,501	0,195	$Y = 326,396 C_{\text{Ag}};$ $Y = 395,633 C_{\text{Ag}}$	107 m/z ; 109 m/z
Hg	0,154	0,081	$Y = 95,632 C_{\text{Hg}};$ $Y = 53,199 C_{\text{Hg}};$ $Y = 118,903 C_{\text{Hg}}$	200 m/z ; 201 m/z ; 202 m/z
Pb	0,215	0,124	$Y = 248214 C_{\text{Pb}}$	207 m/z

Fonte: própria autora, 2019.

As porcentagens de remoção foram estipuladas para todos os metais após ambos tratamentos propostos pelos materiais de acordo com a comparação das concentrações de cada amostra em relação a amostra sem tratamento como é apresentado abaixo.

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).



Fonte: própria autora, 2019.

A amostra real apresentou maiores concentrações de Ba alcançando 980 ppb utilizando o fator de diluição de 150x; e menores concentrações dos metais Al, Ag, Hg, Cu e Pb de, respectivamente, 631 ppt, 316 ppt e 235 ppt, 45 ppt e 33 ppt. Após tratamento com a vermiculita modificada com Fe_3O_4 e submetida a exposição em água produzida de petróleo durante 30 min, houve remoção de 30%, 50%, 63%, 67% e 88% para Ba, Al, Ag, Hg e Pb; e sem alteração significativa na concentração de Cu. Este material mostrou uma melhor performance em comparação ao VMT-TT apenas para Ba e Al, sendo a diferença de remoção menor que 13% entre os dois materiais. Também foi observada um pequeno aumento na concentração do Cu, provavelmente devido a lixiviação do óxido de cobre(II), o qual é comumente relatado como impureza do mineral natural.

Estes resultados indicam que a vermiculita modificada com Fe_3O_4 é um bom adsorvente de compostos orgânicos dentre poluentes BTEX e dos relatados metais em água produzida de petróleo utilizando tempo de exposição de 30 min.

4.2 Desenvolvimento do sensor eletroquímico MIP

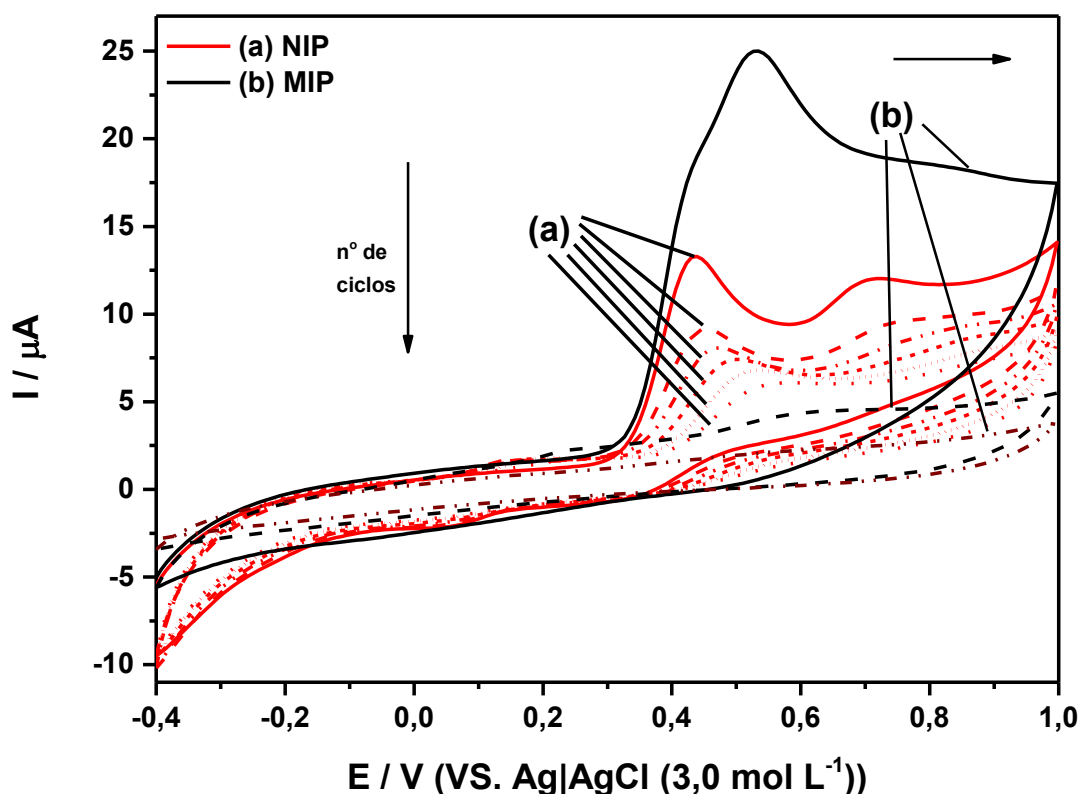
O sensor foi caracterizado por voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nas condições relatadas na parte experimental para o substrato GCE modificado como MIP e NIP os quais foram otimizados para concentrações de o-PD $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e 1-Ph $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ na presença de ambas (MIP) e apenas de 1-Ph (NIP), eletropolimerizados pela técnica CV com 20 ciclos, e métodos de extração e religação relatados em tempos de contato de, respectivamente, 45 s e 20 min.

4.2.1 Caracterização do GCE-MIP

4.2.1.1 Comportamento Voltamétrico

A figura abaixo mostra o perfil voltamétrico da eletropolimerização do MIP e NIP para o eletrodo de carbono vítreo submetido a eletropolimerização por voltametria cíclica, em solução tampão de acetato pH=5 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ o-PD na presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ 1-Ph (MIP) e na ausência de 1-Ph (NIP). Apenas os ciclos com relevante comportamento voltamétrico em relação às varreduras posteriores foram representados.

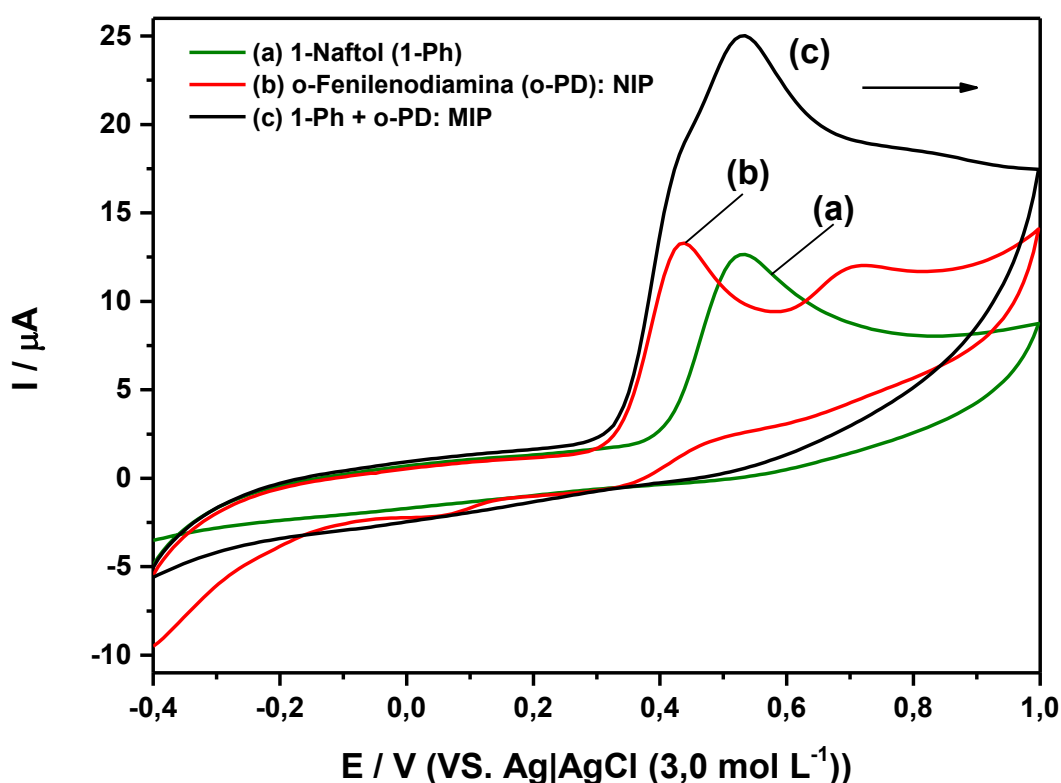
Figura 23 - Os seis e três primeiros ciclos da eletropolimerização por CV do eletrodo de carbono vítreo em solução tampão de acetato pH=5 com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ o-PD e, respectivamente, (a) na ausência do molde (NIP) e (b) com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ 1-naftol (MIP).



Fonte: própria autora, 2019.

Na polimerização do NIP, observa-se um lento decaimento dos picos em 0,45 V e 0,60 V atribuídos a oxidação dos grupos amino da o-PD de acordo com o observado por Losito et al. (2001) ⁵⁰. O comportamento voltamétrico durante a polimerização do MIP apresenta uma forte queda de corrente no segundo ciclo, assim como presença de um pico de maior intensidade em 0,55 V no primeiro ciclo. Deste modo, nota-se a importância de avaliar o perfil voltamétrico das espécies envolvidas para os dois primeiros ciclos da CV, comparativamente ilustrados na **Figura 24**. Para fins comparativos, esta figura também apresenta a curva voltamétrica correspondente a oxidação de 0,5 mmol L⁻¹ de 1-Ph (curva azul) em tampão acetato sobre o eletrodo de carbono vítreo.

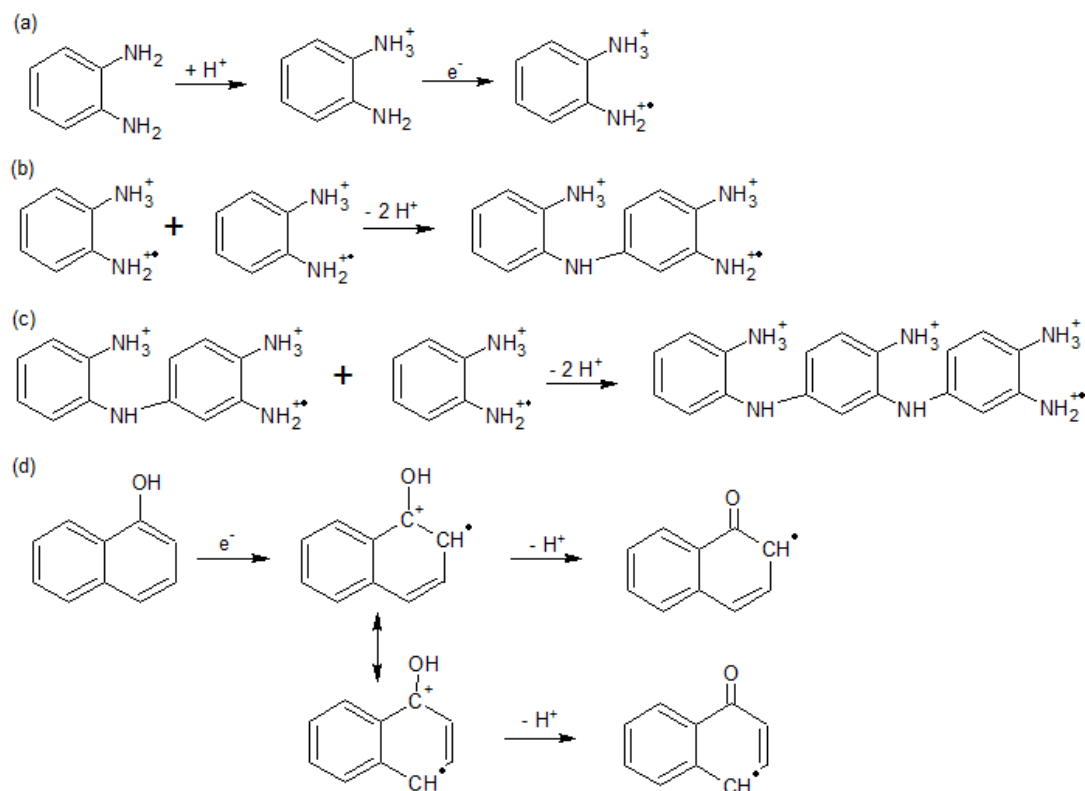
Figura 24 - Perfil voltamétrico do primeiro ciclo da CV para as espécies (a) 1-naftol (1-Ph), o-fenilenodiamina (o-PD) e (c) para ambas o-PD e 1-Ph.



Fonte: própria autora, 2019.

A eletropolimerização do MIP inicia-se com sua oxidação do primeiro radical monovalente catiônico na forma de dímero referente a oxidação de o-PD em 0,45 V, seguida pela oxidação do 1-Ph em 0,55 V ⁵¹ e pela formação do segundo radical divalente catiônico proveniente da o-PD como trímero. As formações dos radicais mencionados estão ilustradas na **Figura 25**.

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.

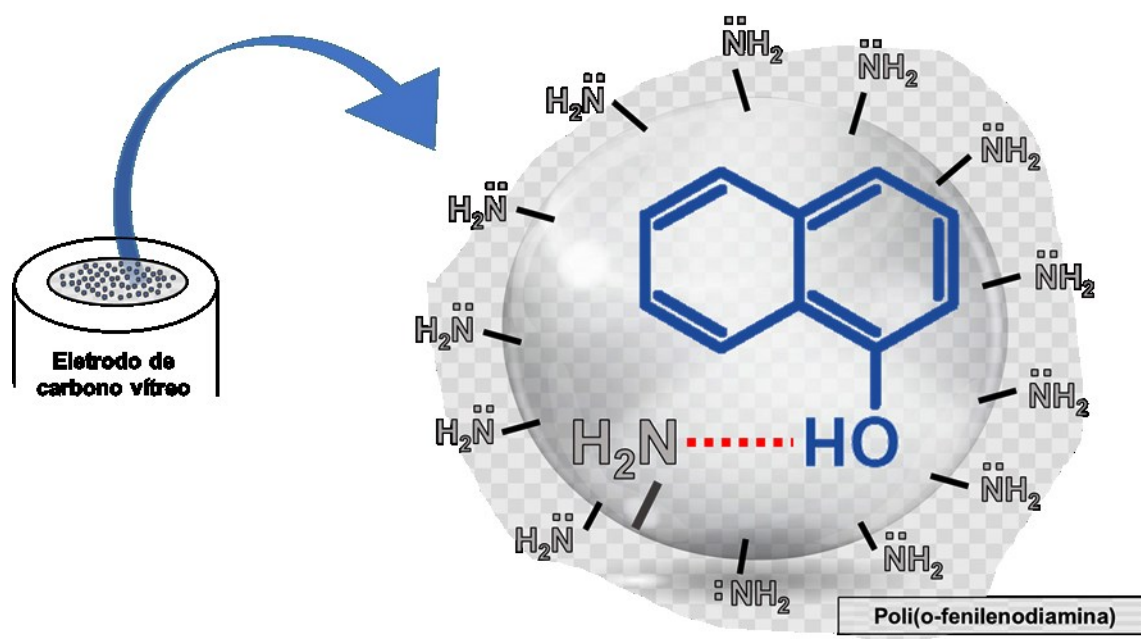


Fonte: Abdelaal, 2005⁵¹; Losito et al., 2003⁵².

O decaimento gradual da corrente para polimerização do o-PD está associado a formação de um filme não-condutor na superfície do eletrodo⁵⁰ em pH= 5 na qual estaria presente um número maior de aminas neutras disponíveis⁵². Por outro lado, observa-se que o 1-naftol é também eletroativo em potencial de +0,45V quando ocorre a oxidação do grupo -OH presente na molécula. Deste modo, o decaimento brusco da corrente de pico no MIP está relacionado com o observado comportamento adsorativo desta forma oxidada pelo observado perfil voltamétrico da molécula-molde, garantindo ocorrendo um efeito sinérgico entre os radicais catiônicos e excesso de 1-Ph oxidados na formação do polímero MIP, e as demais não oxidadas, aprisionada na matriz polimérica como molde.

Deste modo, a polimerização do o-PD na presença do 1-Ph traz um aumento significativo da área dos picos anódicos o que pode vir a ser responsável pela formação de iniciais camadas semicondutoras somada a observada característica adsorvida da forma oxidada do 1-Ph em GCE, contribuindo para que parte das moléculas sejam polimerizadas e as demais, aprisionadas, justificando a elevada proporção molar o-PD/1-Ph 1:1, conforme apresentado na **Figura 26**. Estas evidências se fortalecem com o fato de ligações de hidrogênio serem formadas entre estas moléculas neutras para formação das cavidades em que os grupos amina e hidróxido estão disponíveis em pH = 5 durante e após a eletropolimerização. Isso ocorre porque o comportamento do primeiro grupo funcional se mantém neutro em parte das moléculas disponíveis de o-PD * e para o segundo, moléculas 1-Ph se apresentam totalmente neutras ($pK_a = 9,3$) *.

Figura 26 - Representação da interação entre 1-naftol e amina proveniente do poli(o-fenilenodiamina).



Fonte: própria autora, 2019.

* Dados provenientes da base de dados PubChem®.

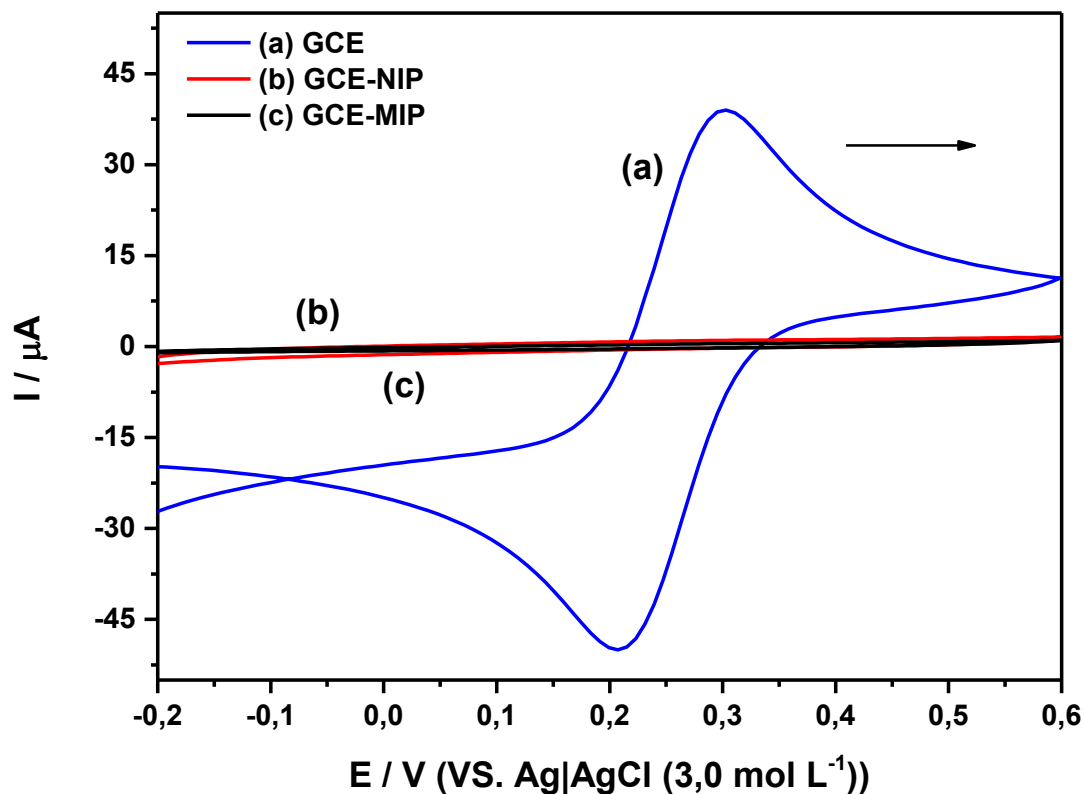
Após a formação do MIP sobre GCE, a molécula 1-Ph foi removida da matriz polimérica utilizando mistura de água acidificada e acetonitrila. Os solventes contribuem de modo distinto para remoção da molécula-molde, sendo o primeiro responsável pela quebra das ligações molde-polímero e o outro, inchamento da poli (o-PD). Desta maneira, buscou-se um meio ideal para formação de cavidades mantendo a rigidez do polímero tal qual pode ser associada ao baixo desvio padrão relativo durante a otimização.

Em análise concomitante, o religamento da molécula-molde (ou incubação do analito) ao polímero é relevante quanto maior o decaimento do sinal analítico em relação a etapa anterior concomitantemente a sua excelente repetibilidade. Este reconhecimento pode ser feito de modo direto ou indireto tal qual escolha depende da eletroatividade do analito, uma vez que o primeiro possibilita a leitura eletroquímica direta da molécula a ser analisada, por meio dos processos redox; e o modo indireto utiliza uma sonda eletroquímica para monitorar o bloqueio da superfície por meio do seu próprio processo redox.

Como os poluentes majoritários da água produzida não possuem eletroatividade, optou-se pelo modo indireto, utilizando como sonda o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ mesmo com a otimização do MIP baseada no religamento do molde eletroativo (1-naftol) já que este molde se assemelha, molecularmente, a poluentes sem atividade eletroquímica. Esta modulagem polimérica inovadora está em concordância com a necessidade de estabelecer parâmetros experimentais confiáveis e reproduzíveis tais quais viabilizassem sensoriamento e aumento da repetibilidade do sensor para futuros estudos de sensoriamento destes demais poluentes apolares.

A escolha da sonda eletroquímica foi baseada nas suas características eletroquímicas reproduzíveis com sinal analítico diretamente proporcional a sua oxidação e/ou redução na superfície do eletrodo observado pela CV. O seu par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, foi escolhido para tal monitoramento da superfície antes e após a polimerização de modo a controlar a formação do filme pelo decaimento brusco do pico aniônico e catiônico como é observado no voltamograma a seguir.

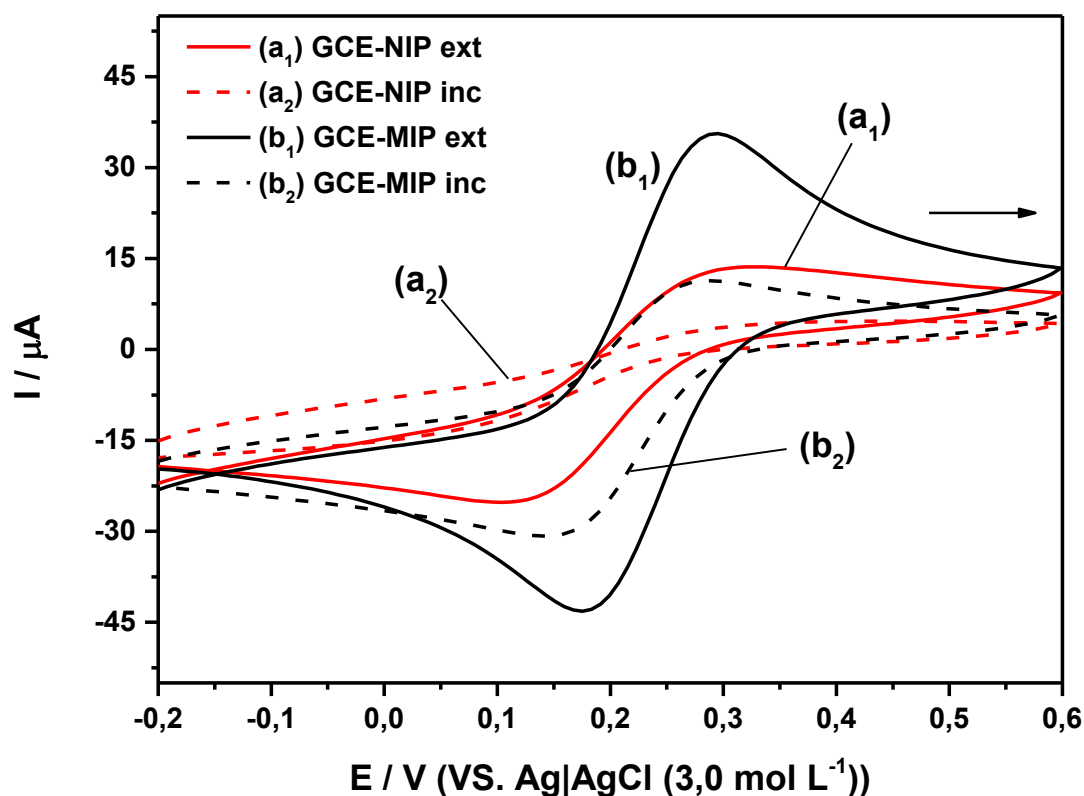
Figura 27 - CV dos eletrodos (a) sem modificação (GCE) e aqueles modificados com (b) NIP (GCE-NIP) e com (c) MIP (GCE-MIP) após a eletropolimerização, analisados em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 5 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹.



Fonte: própria autora, 2019.

Já o comportamento do eletrodo impresso após extração do molde e após as cavidades específicas serem parcialmente ocupadas promove a diminuição da corrente anódica e catódica entre esses processos, sendo esta variação maior em comparação ao eletrodo não-impresso (NIP) já que o MIP possibilita um número maior de interações intermoleculares formadas devido a formação das cavidades. Estes perfis voltamétrico estão evidenciados abaixo.

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 $K_3Fe(CN)_6$ 5 mmol L $^{-1}$ em KCl 0,1 mol L $^{-1}$.

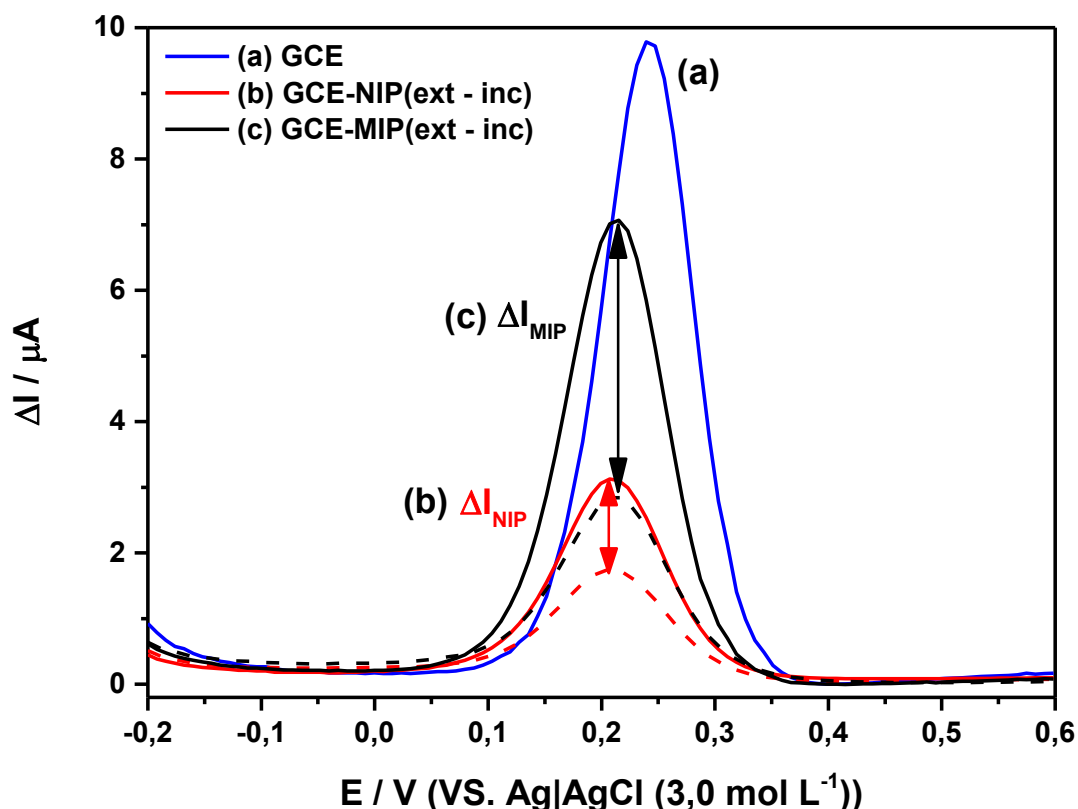


Fonte: própria autora, 2019.

Como observado, a maior variação de corrente do MIP em relação ao NIP ocorre na varredura anódica, indicando a importância de um sensoriamento pela técnica DPV a qual tem pequena influência da corrente capacitiva e, portanto, apresentando uma melhor resolução do comportamento eletroquímico da superfície do eletrodo modificado. Desta forma, explicita-se o perfil voltamétrico pela técnica DPV para os eletrodos sem e com as modificações, MIP & NIP, nas condições otimizadas.

De acordo com os voltamogramas apresentados a seguir, a presença de um deslocamento do potencial do pico está relacionada a presença do filme polimérico, tanto para NIP quanto para MIP. Já quanto às variações de corrente, houve um ganho de delta de corrente devido a impressão molecular do 1-Ph em relação ao eletrodo não-impresso, sugerindo, assim, a formação das cavidades exclusivas do MIP.

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 (ext menos 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 $K_3Fe(CN)_6$ 5 mmol L $^{-1}$ em KCl 0,1 mol L $^{-1}$.

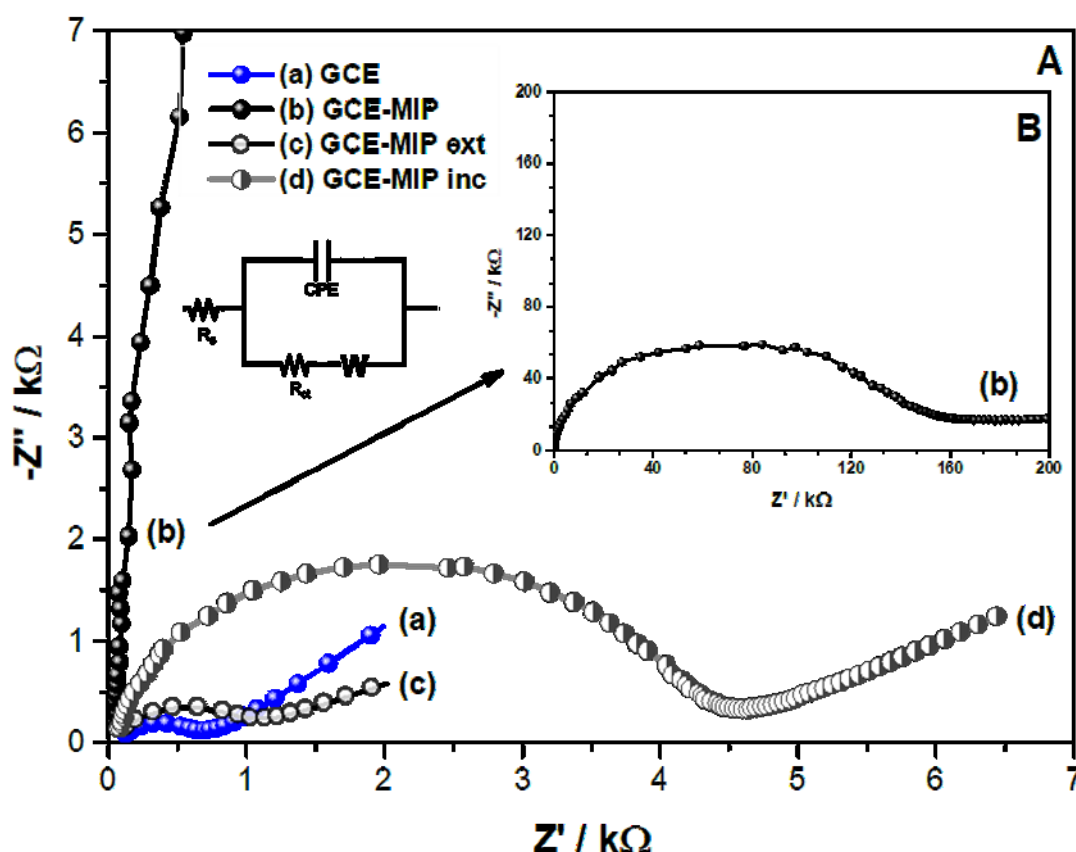


Fonte: própria autora, 2019.

4.2.1.2 Transferência de carga

O uso da espectroscopia por impedância eletroquímica (EIS: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) possibilita informações eletroquímicas sobre a interface eletrodo/solução durante a transferência eletrônica de carga. Esta informação possibilita investigar as características eletroquímicas após os processos de formação e reconhecimento do sensor MIP no eletrodo de carbono vítreo (GCE: *Glass Carbon Electrode*) quanto à transferência de carga da sonda redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ por meio dos gráficos de Nyquist comparando o GCE sem modificação e após cada uma das seguintes etapas: polimerização (GCE-MIP), remoção da molécula-molde (GCE-MIP ext) e incubação (GCE-MIP inc).

Figura 30 - Gráficos de Nyquist em A para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação, após a polimerização do MIP (GCE-MIP), também *input* em B, e após aos processos de extração do molde (GCE-MIP ext) e incubação do molde (GCE-MIP inc), assim circuito equivalente *input*. Condições otimizadas e eletrodos analisados por EIS na presença de $K_3Fe(CN)_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 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).



Fonte: própria autora, 2019.

No circuito apresentado na **Figura 30**, R_s representa a resistência da solução, sendo o elemento de fase constante (CPE: *Constant-Phase Element*) representado como capacitor o qual está associado a formação da dupla camada elétrica. Já o R_{ct} se refere a resistência de transferência de carga (subscrito CT: *charge transfer*), associado a formação do filme fino. Ao avaliar o eletrodo após a eletropolimerização do MIP (GCE-MIP), ocorre um aumento na resistência à transferência de carga atingindo 169.600Ω ($169,6 \text{ k}\Omega$) característica da formação de filme não condutor devido ao bloqueio da sonda à superfície do GCE em concordância com a difusão semi-infinita em região de baixas frequências representada pela impedância de Warburg, no circuito de Randles⁵³. É possível inferir que houve adição da forma oxidada de 1-Ph à estrutura polimérica devido ao demasiado aumento na resistência R_{ct} para um filme fino formado por 20 ciclos.

Já os eletrodos modificados GCE-MIP ext e GCE-MIP inc apresentam significativa diminuição da resistência R_{ct} , sendo o primeiro processo responsável pela remoção das moléculas-molde obtendo $1.173 \, \Omega$ ($1,173 \, k\Omega$); e após o segundo com o semi-preenchimento das cavidades ocasionou o aumento desta resistência a $4.532 \, \Omega$ ($4,532 \, k\Omega$).

As distinguíveis R_{ct} do eletrodo GCE de $678 \, \Omega$ ($0,678 \, k\Omega$) frente aos demais, assim como as considerações mencionadas nesta sessão e naquelas anteriormente feitas evidenciam a formação de um filme fino com cavidades impressas mediante liberação/bloqueio parcial a chegada da sonda redox até a superfície do GCE, caracterizando um sensor eletroquímico por impressão molecular polimérica.

4.2.2 Otimização

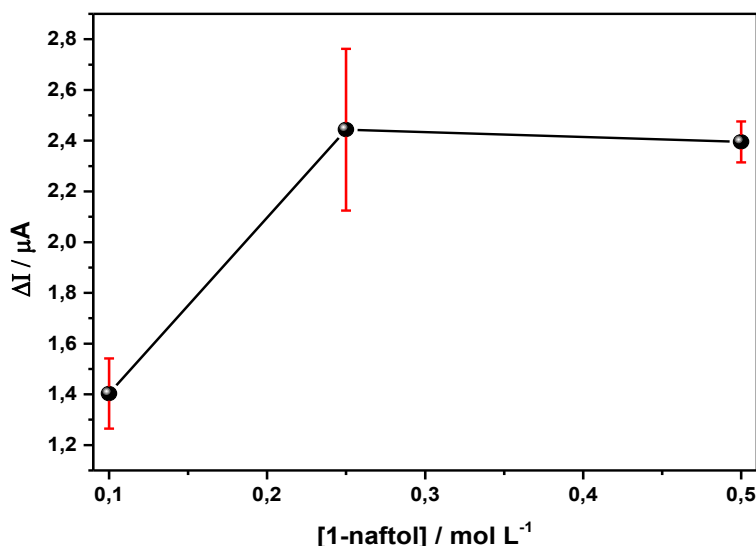
A otimização dos parâmetros experimentais e eletroquímicos intrínsecos às etapas de interação, polimerização, extração e incubação foram feitas de modo a garantir a formação de cavidades seletivas e melhor sinal analítico (ΔI)³⁴ contendo o melhor perfil voltamétrico, assim como melhor repetibilidade, analisando a menor porcentagem de desvio padrão relativo (DPR%) para então estipular as condições ideais.

A seguir é apresentado o efeito de cada um dos parâmetros estimados pela variação da corrente obtida em função da concentração da molécula molde, número de ciclos e tempos de contatos durante os métodos de extração e religação.

4.2.2.1 Efeito da concentração do 1-naftol na polimerização

A concentração da molécula-molde durante a eletropolimerização desempenha um papel importante na construção do MIP pois influência diretamente na estabilidade, na quantidade de moléculas impressas e, conseqüentemente, na sensibilidade, além de influenciar na espessura do filme juntamente com a o-PD tal qual concentração foi fixada em $0,5 \, \text{mmol L}^{-1}$. A fim de garantir a melhor concentração de 1-Ph, a resposta analítica do sensor foi avaliada para as concentrações $0,125$, $0,25$ e $0,5 \, \text{mmol L}^{-1}$ como mostrado na **Figura 31**.

Figura 31 - Efeito da concentração de 1-naftol durante a eletropolimerização da o-PD $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ baseado na variação de corrente após processo de extração e de religação do molde pela técnica DPV na presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: própria autora, 2019.

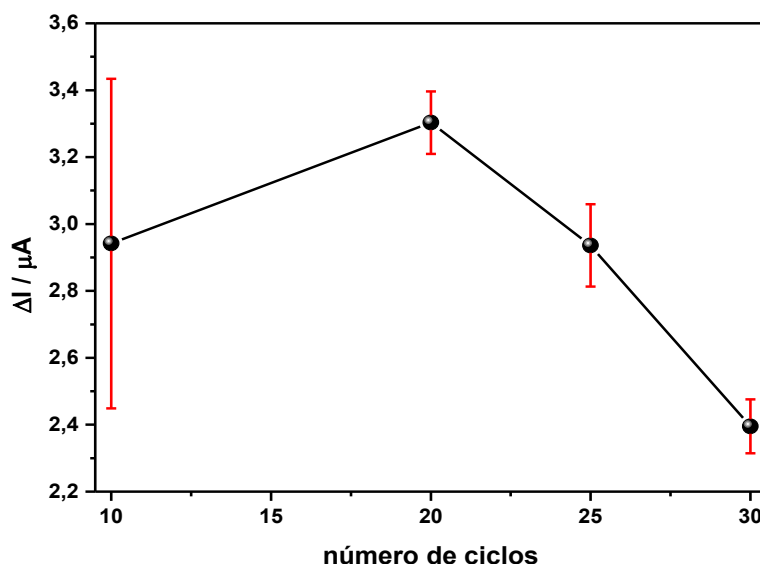
É possível observar que o aumento da concentração de 1-Ph altera significativamente a variação da corrente e estabilidade do eletrodo. A fim de obter o melhor perfil voltamétrico, a concentração ideal foi escolhida com base no maior valor da variação de corrente, menor DPR obtido para a concentração ótima de 1-Ph de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com, respectivamente, $2,4 \text{ μA}$ e $3,4 \%$.

Durante estes experimentos, foi observada maior repetibilidade para eletrodos modificados após duas horas e meia de interação e, portanto, estipulado este como o tempo mínimo de interação entre o-PD e 1-Ph com mesma concentração de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.2.2 Efeito do número de ciclos durante a polimerização

A sensibilidade do sensor eletroquímico pode ser alterada com a espessura do filme formado, sendo plausível a variação do número de ciclos. Este, por sua vez, foi avaliado para valores menores de 30 uma vez notada crescente ascensão da variação de corrente para números menores como pode ser observado na figura a seguir.

Figura 32 - Efeito do número de ciclos durante a eletropolimerização da o-PD $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com 1-Ph $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ 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 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



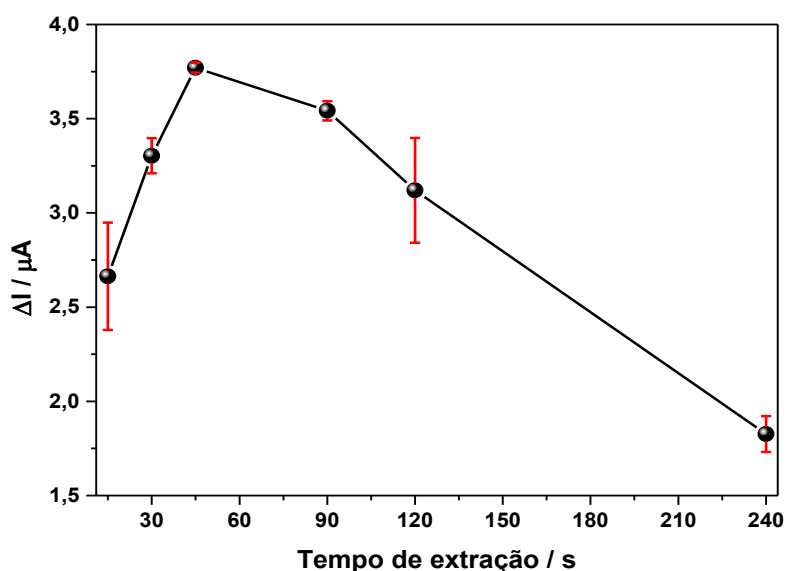
Fonte: própria autora, 2019.

Como observado, o número de ciclos afeta o desempenho do sensor MIP tal qual atingiu seu valor máximo em 20 ciclos quando a sonda redox foi capaz de melhor atingir a superfície do eletrodo. Quando diminuído a 10 ciclos, houve perda de repetitividade ($\text{DPR} > 10\%$) e desempenho, ambos atribuídos a formação de um menor número de cavidades seletivas e menor espessura do filme, deixando-o instável. Portanto, estipula-se o número de 20 ciclos como ideal devido seu maior delta de corrente e menor $\text{DPR}\%$ de, respectivamente, $3,3 \mu\text{A}$ e $2,8 \%$.

4.2.2.3 Efeito do tempo de extração

Justamente com o efeito de número de ciclos, o efeito da extração influencia na quantidade e especificidade das cavidades formadas. Avalia-se, portanto, a estabilidade da corrente de extração e desempenho do sensor, uma vez que a remoção da molécula molde deve ser completa e não causar danos à rede polimérica. Desta maneira, foi testado a proporção de acetonitrila/água em meio acidificado, sendo o uso de 100% de acetonitrila agressivo ao polímero, evidenciado pela falta de repetitividade e altos valores de corrente após extração. Por outro lado, o uso de apenas água não foi eficiente para a remoção das moléculas devido a insignificante alteração na corrente de extração. Assim, optou-se por uma porcentagem intermediária com maior contribuição da acetonitrila (75%) pois este solvente contribui para a remoção da molécula-molde com o inchamento do polímero juntamente com o pH ácido o qual contribui para a quebra das ligações de hidrogênio estabelecidas entre os grupos amina e fenol. Por sua vez, o tempo de contato com os solventes continua sendo relevante já que atinge um máximo de remoção das moléculas-molde sem danificar as cavidades ou polímero. Desta forma, a relação do delta de corrente e os tempos de extração está posta abaixo.

Figura 33 - Efeito do tempo de extração durante a eletropolimerização de 20 ciclos da o-PD $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com 1-Ph $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ baseado na variação de corrente após processo de extração e de religação do molde, 10 min de contato, pela técnica DPV na presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



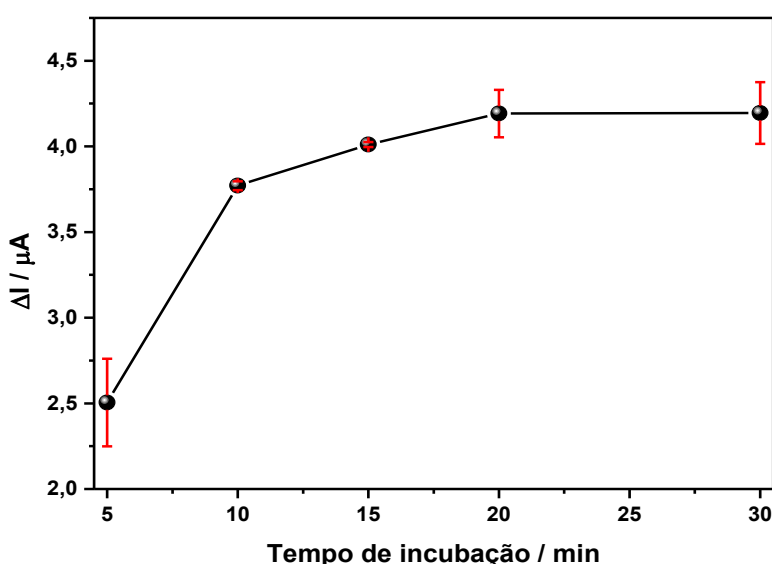
Fonte: própria autora, 2019.

Notou-se a presença de um tempo de extração com delta de corrente ótimo justificado pela provável formação de cavidades seletivas de modo a não causar fissuras as quais ocasionariam o rompimento do filme e consequente perda de seletividade e resposta analítica. Portanto, o melhor desempenho obtido para o delta de corrente foi em torno de $3,8 \mu\text{A}$ com DPR% 0,69 % para 45 s de contato sugerindo a formação das cavidades mais seletivas por onde a sonda redox foi capaz de atingir a superfície do eletrodo.

4.2.2.4 Efeito do tempo de religação

A religação do 1-Ph utilizando os parâmetros propostos visa obter maiores informações sobre o tempo de saturação do MIP para concentração de $10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ uma vez que as cavidades foram seletivamente formadas para abrigar o molde.

Figura 34 - Efeito do tempo de religação durante a eletropolimerização de 20 ciclos da o-PD $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ com 1-Ph $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, removida em 45 s, baseado na variação de corrente após processo de extração e de religação do molde pela técnica DPV na presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



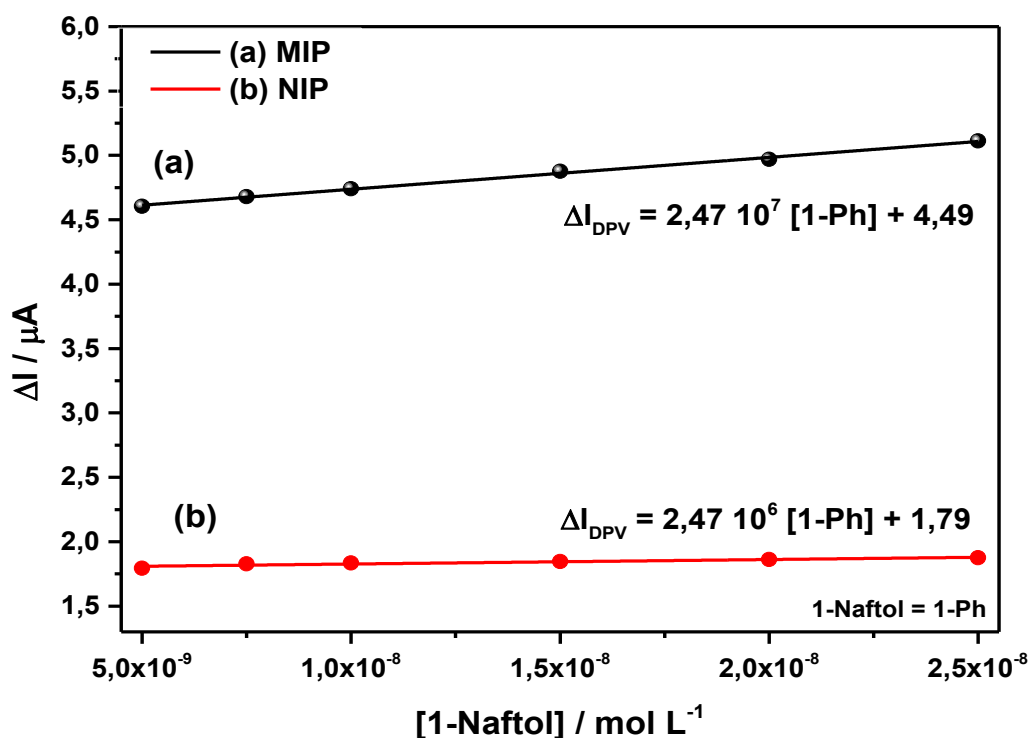
Fonte: própria autora, 2019.

Observou-se um aumento na resposta à medida que o tempo de religação aumentou, atingindo sua estabilidade após 20 min e, assim, sugerindo que foi alcançado um equilíbrio na adsorção do analito. Assim, foi escolhido este tempo para desenvolvimento da curva analítica e sensoriamento do 1-naftol.

4.2.3 Desempenho analítico

Estabelecidos os parâmetros para o desenvolvimento do sensor impresso (MIP), obteve-se as curvas de calibração a seguir para 1-Ph na faixa de trabalho de $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para MIP e NIP.

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 $K_3Fe(CN)_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: própria autora, 2019.

O delta de corrente para MIP e NIP foram analisados por DPV e mostram variar com as concentrações do molde linearmente com $DPR\% > 10\%$, sendo a resposta analítica do polímero não-impresso inferior ao impresso. Porém, a fim de avaliar a confiabilidade do sensor MIP, os seguintes parâmetros analíticos foram obtidos pela equação geral da reta: DP, coeficiente de correlação linear (R), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). O primeiro avalia a dispersão dos dados em relação ao desvio da amostra em relação a sua média, considerando o número de replicatas $n=2$ para este trabalho. Já o segundo avalia a correlação e sua direção, sugerindo a confiabilidade da correlação das duplicatas entre si e em relação aos seus dependentes. Para definição dos demais, utiliza-se a inclinação da curva analítica (*slope*) denominada Sensibilidade Amperométrica (AS) a qual avalia a sensibilidade do sensor para o analito. Já as menores concentrações correspondentes ao LD e LQ foram calculadas, respectivamente, pela **Equação 2** anteriormente relatada e a seguinte ilustrada. Estes parâmetros referente ao eletrodo modificado com MIP estão na **Tabela 4** a seguir.

$$LQ = \frac{10 DP}{(\text{slope})}$$

Equação 4

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 $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Parâmetros	MIP
Equação da reta	$y = 2,47453 \cdot 10^7 x + 4,48959$
DP	0,01214 (n=2)
AS	$2,47453 \cdot 10^7 \pm 7,0 \cdot 10^5 \mu\text{A L mol}^{-1}$ (n=2)
R	0,998
LD	$1,47 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
LQ	$4,90 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: própria autora, 2019.

A impressão molecular do 1-Ph para sua própria detecção é inédita na literatura a qual relata o uso desta molécula para promover detecção de proteínas por fluorescência ⁴⁴, sinal intensificado com a presença de um ânion metálico ^{54,55}, classificando-o como um biosensor. Esta revisão bibliográfica traz uma nova perspectiva para utilização deste sensor MIP aplicando mais de uma técnica para então possibilitar biodetecções.

Por outro lado, eletrodos com diferentes modificações são utilizados para detecção deste poluente como modificação em GCE (I) com nanopartículas de ouro formadas em meio de microesferas de carbono ocas dopadas com nitrogênio funcionalizadas com tiol- β -ciclodextrina (AuNPs/HNCMS) ⁵⁶; (II) filme Tosflex (TFGCE) ⁵⁸; e (III) nanopartículas octaédricas de SnO_2 (HIF SnO_2 /GCE) ⁵⁹. A tabela a seguir mostra todos estes sensores com suas respectivas faixas de trabalho e limites de detecção.

Tabela 5 - Comparação da faixa linear, limite de detecção e sensibilidade amperométrica para sensores eletroquímicos para 1-naftol.

Sensor	Faixa de trabalho / mol L^{-1}	Limite de detecção / mol L^{-1}	Sensibilidade Amperométrica / A L mol^{-1}	Referência
AuNPs/HNCMS	$2 \cdot 10^{-9} - 1,50 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	75	Zhu et al., 2012 ⁵⁶
TFGCE	$8 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	0,2	Tsai e Chen, 2007 ⁵⁹
HIF SnO_2 /GCE	$2 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	0,2563	Huanga et al., 2012 ⁶⁰
GCE-MIP	$5,0 \cdot 10^{-9} - 1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-9}$	24,7453	Este trabalho

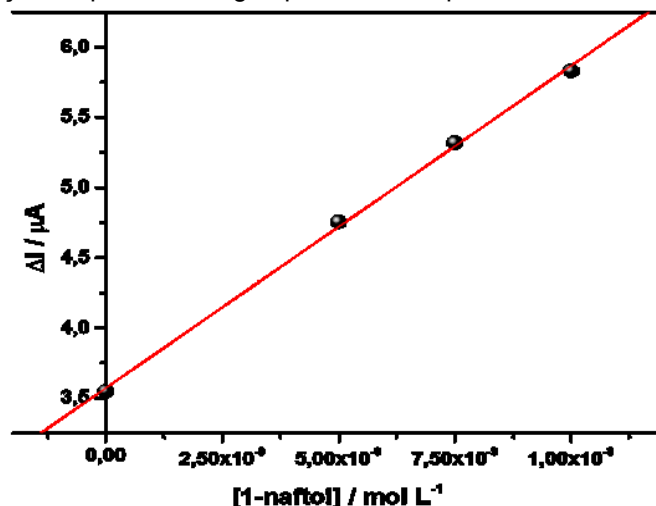
Fonte: própria autora, 2019.

Como mostrado na tabela, os resultados obtidos neste estudo para GCE-MIP evidenciam um baixo limite de detecção (LD) comparativamente com os três tipos de modificações apresentadas: filme polimérico, híbrido ou óxido metálico tal qual propicia aumento de área eletroativa. Os sítios impressos são aqueles responsáveis pela obtenção do baixo LD deste trabalho uma vez que permite aprisionamento das moléculas de modo seletivo o qual contribui para preenchimento dessas cavidades e proporciona um reconhecimento eficiente do bloqueio do sinal eletroquímico da sonda redox, justificando também sua elevada sensibilidade amperométrica.

4.2.4 Determinação de 1-naftol na água produzida de petróleo

O sensor MIP para 1-Ph desenvolvido possui diferenciação analítica seletiva o que sugere possível a identificação deste analito em amostras reais. A água produzida possui uma diversidade de substâncias as quais são similares ao analito de interesse, considerando esta uma das interferências associadas ao efeito-matriz, optando a identificação do analito pelo método de adição padrão como mostrado abaixo.

Figura 36 - Curva de adição de padrão na água produzida de petróleo.



Fonte: própria autora, 2019.

Partindo da amostra diluída 0,1%(v/v) em tampão PBS pH=6,5, as adições foram feitas na faixa das concentrações $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de 1-Ph analisados pela técnica DPV, obtendo duas curvas de adição de padrão, sendo uma delas ilustrada a seguir. Para $n=2$, os três últimos pontos apresentam DPR% > 10 %, sendo as concentrações do analito obtidas pela extrapolação das retas até o eixo das abscissas.

A concentração média destes valores encontrados, então, foi ajustada pelo fator de diluição de 1000x, obtendo $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 1-Ph. De acordo com a resolução do Conama 2005 nº 357, a quantidade de fenóis totais que reagem com 4-aminoantipiridina deve ser de até $60 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas salinas e até $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para efluentes tais quais concentrações são correspondentes a $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de 1-Ph, reforçando a importância da detecção da substância nesta amostra.

As porcentagens de recuperação também foram calculadas provenientes da variação relativa do desvio da concentração adicionada e aquela obtida pela equação da reta. Os valores estão ilustrados abaixo.

Tabela 6 - Determinação de 1-naftol em água produzida de petróleo ($n = 2$).

Quantidade adicionada / $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Média da quantidade detectada ($n=2$) / $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Média da recuperação ($n=2$) (%)
-	$22,1 \pm 8,0$	-
5,0	$5,10 \pm 0,0076$	$102 \pm 1,5$
7,5	$7,79 \pm 0,25$	$104 \pm 3,4$
10	$9,73 \pm 0,15$	$97,3 \pm 1,5$

Fonte: própria autora, 2019.

Como observado, os valores de recuperação estão dentro de uma faixa de porcentagem confiável entre 70 e 120 % o que traz confiabilidade analítica ao sistema. Como a presença e quantificação de 1-naftol na água produzida de petróleo não foi evidenciada por artigos acadêmicos até então disponíveis, tornando esta quantificação inédita com base em um novo método de sensoriamento eletroquímica por impressão molecular polimérica. Em busca da exatidão analítica do método, portanto, toma-se como perspectiva a quantificação do analito por outras técnicas com limites de detecção de mesma ordem ou inferior como cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

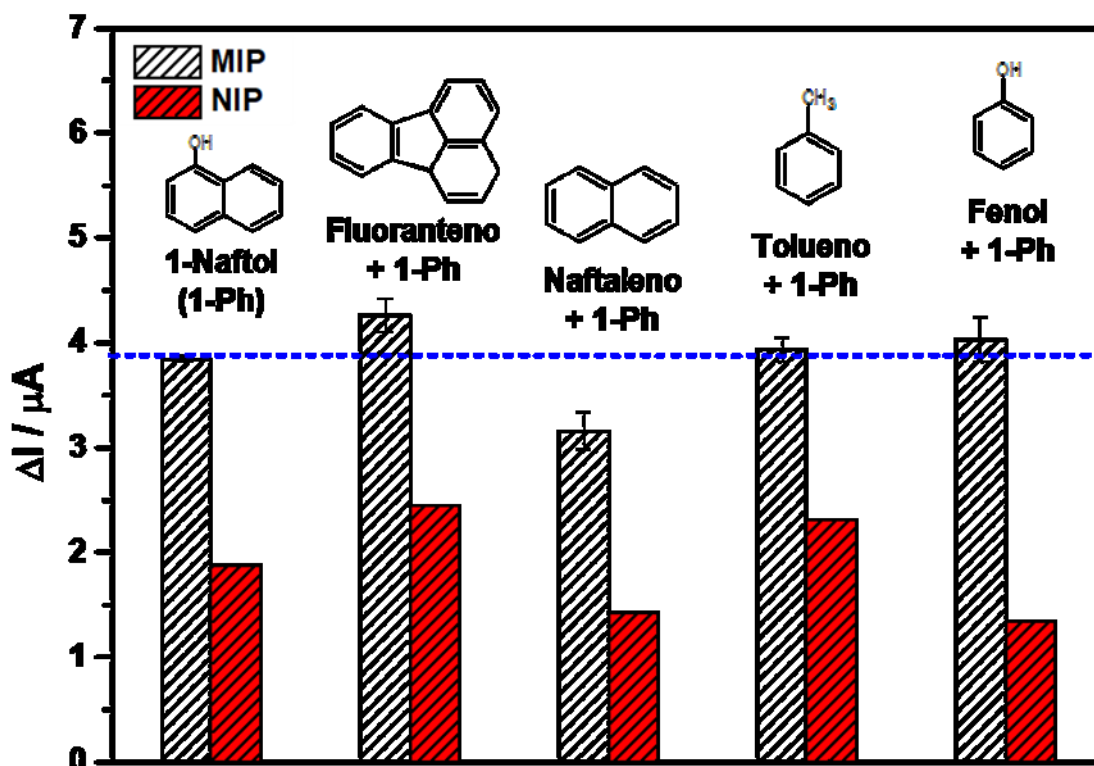
Como validação da sua seletividade analítica, foram avaliadas as possíveis interferências dos poluentes em baixas concentrações comumente presentes na água produzida como mencionado inicialmente neste trabalho.

4.2.5 Seletividade

Apesar do proposto sensor apresentar um monitoramento ao 1-Ph, o seu reconhecimento distinto à presença de prováveis interferentes deve ser analisado. Os candidatos a causar tal fenômeno devem possuir semelhança ao molde quanto ao tipo de interações intermoleculares entre molde e o-PD, assim como tamanho similar. Como a otimização do MIP sugere a formação adequada das cavidades para a molécula-molde, as respostas analíticas de reconhecimento dos interferentes na presença do molde simula uma competitividade a ocupação das cavidades, possibilitando avaliar a seletividade do MIP.

Como relatado neste trabalho, aromáticos simples são os principais poluentes da água produzida de petróleo, dentre BTEX, PAHs e derivados, destaque para tolueno, naftaleno, fluoranteno e fenol. Estes três primeiros possibilitam interações π - π e apenas o naftaleno possui similaridade em tamanho com o molde, sendo as demais significativamente maiores ou menores. Já o fenol possui grupo funcional o qual torna-o aquele com maior polaridade, possibilitando ligações de hidrogênio com o poli(o-PD). Portanto, devido aos seus distintos modos, a alteração na resposta analítica foi avaliada frente a presença de um dos interferentes e do molde, ambos nas mesmas concentrações de $1,0 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹, e evidenciada no gráfico a seguir.

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 $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ 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 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: própria autora, 2019.

O seguinte parâmetro denominado “coeficiente de interferência” ($\theta_{(\text{interf.})}$) foi proposto para mensurar a perturbação do analito à resposta do 1-Ph pelo sensor MIP:

$$\theta_{(\text{interf.})} = \frac{|\Delta i_{(1-\text{Ph})} - \Delta i_{(1-\text{Ph}+\text{interf.})}|}{\Delta i_{(1-\text{Ph})}} \times 100\%$$

Equação 4

$\Delta i_{(1-\text{Ph})}$: variação da corrente incubando 1-naftol / μA ;

$\Delta i_{(1-\text{Ph} + \text{interf.})}$: variação da corrente incubando 1-naftol e interferente / μA .

A **Tabela 7** a seguir evidencia os coeficientes para cada analito.

Tabela 7 - Valores dos coeficientes de interferência para fluoranteno, naftaleno e tolueno e fenol.

Interferente	Coeficiente de interferência
Naftaleno	18%
Fluoranteno	11%
Fenol	4,8%
Tolueno	2,3%

Fonte: própria autora, 2019.

O tolueno e fenol apresentaram menores interferências, seguidos pelo fluoranteno e naftaleno. Como estas interferências ao sinal do sensor MIP estão associadas ao tamanho similar ao molde, as interações intermoleculares do tipo de Van der Waals são mais presentes para estes últimos analitos, sugerindo que o tamanho da cavidade e atração eletrostática π - π geram uma competição estereoquímica às cavidades e uma contribuição ao sinal devido ao preenchimento consecutivo dos sítios pouco seletivos os quais abrigam moléculas maiores atraídas à superfície do poli(o-PD).

Dois outros parâmetros matemáticos são considerados para compreensão do sistema: fator de impressão (α) e fator de seletividade (β). O primeiro mensura quão o MIP possui resposta analítica superior ao NIP. Já o segundo, o quão relevante é a diferenciação do sistema quanto a um meio químico apenas com molde em comparação com este na presença de um dos interferentes. As equações abaixo expressam as fórmulas de cada fator.

$$\alpha = \frac{\Delta i_{(MIP)}}{\Delta i_{(NIP)}}$$

Equação 5

$$\beta = \frac{\alpha_{(1-Ph)}}{\alpha_{(interf.)}}$$

Equação 6

Δi_{MIP} : variação da corrente do analito para sensor MIP / μA ;

Δi_{NIP} : variação da corrente do analito para sensor NIP / μA ;

$\alpha_{(1-Ph)}$: fator de impressão para o 1-naftol;

$\alpha_{(interf.)}$: fator de impressão para um interferente.

Com base na avaliação proposta, a

Tabela 8 elucida os valores obtidos para cada analito.

Tabela 8 - Relação dos coeficientes de impressão e seletividade de 1-naftol para tolueno, naftaleno, fluoranteno e fenol.

Analitos	α	β
1-Naftol (1-Ph)	2,05	1,00
Fenol + 1-Ph	3,00	0,68
Tolueno + 1-Ph	1,70	1,21
Naftaleno + 1-Ph	2,21	0,92
Fluoranteno + 1-Ph	1,74	1,18

Fonte: própria autora, 2019.

Assim, é possível sugerir que o sensor impresso MIP apresenta distinção a resposta analítica do 1-Ph em comparação ao não impresso NIP, assim como alta seletividade devido a variação menor que 35% dos fatores de seletividade do molde na presença do interferente em relação ao reconhecimento apenas do 1-Ph, evidenciando baixa interferência.

Como a maior interferência ocorreu pelas moléculas fenol baseado nos seus valores do fator β , sugere-se que há interações intermoleculares estabelecidas entre este interferente e o polímero uma vez que, observada a **Figura 37**, a distinção da resposta MIP e NIP deste analito na presença do molde é maior que a do 1-Ph devido ao fato dessa molécula possuir grupo hidroxila o qual contribui para aumento na quantidade de ligações de hidrogênio feitas com as aminas disponíveis na superfície do poli(o-PD), diminuindo o ΔI_{NIP} por impedimento ao reconhecimento eletroquímico da sonda durante a incubação e aumentando fator α para o conjunto 1-Ph + fenol.

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**. Bonston: 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.