

Funcionalização da argila bentonita para adsorção de compostos orgânicos

Functionalization of the bentonite clay for adsorption of organic compounds

Gabriela Mangili Esteves¹, Jacqueline Roberta Tamashiro², Fabiana Costa Munhoz Ferraz³, Felipe Silva Semaan⁴, Aroldo Magdalena⁵, Angela Kinoshita^{6*}, Edilson Moura Pinto⁷

- 1- Centro Universitário Sagrado Coração – UNISAGRADO, Curso de Engenharia Civil, Rua Irmã Arminda 10-50, Bauru, SP, Brasil, CEP 17.011-160. E-mail: gabriela.mangili.esteves@gmail.com
- 2- Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, Programa de Pós Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional, Rodovia Raposo Tavares, km 572, 19067-175, Presidente Prudente, São Paulo, Brasil. E-mail: jtamashiro@outlook.com.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5607-6555>.
- 3- Centro Universitário Sagrado Coração – UNISAGRADO, Curso de Engenharia Civil, Rua Irmã Arminda 10-50, Bauru, SP, Brasil, CEP 17.011-160. E-mail: fabiana.ferraz@usc.br
- 4- Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, Departamento de Química Analítica, Niterói, RJ, Brasil, CEP 24.020-141. E-mail: felipesemaan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8264-6793>.
- 5- Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, Departamento de Química, Av. Eng. Luís Edmundo Carrijo Coube, 14-01, Bauru - SP, 17033-360. E-mail: aroldo.magdalena@unesp.br; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3385-2106>.
- 6- Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, Programa de Pós Graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional, Rodovia Raposo Tavares, km 572, 19067-175, Presidente Prudente, São Paulo, Brasil. E-mail: angelamitie@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5057-1667>. (autor correspondente)
- 7- Faculdade de Ensino Superior do Interior Paulista – FAIP, Curso de Engenharia Civil, Av. Antonieta Altenfelder, 65, Marília - SP, 17512-130. E-mail: edilson.m.pinto@gmail.com; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0482-5726>.

Resumo

Acidentes ambientais que envolvem o vazamento de combustíveis e seus derivados apresentam alta toxicidade ao meio em que é veiculado. Combustíveis possuem compostos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), sendo estes os principais agentes de contaminação de solos e recursos hídricos. Este trabalho teve como objetivo a funcionalização da argila bentonita pela dissolução em sais quaternários de brometo de tetrametilamônio (MTA) e brometo cetiltrimetilamônio (BCTA) objetivando a retenção de benzeno. Foram realizadas análises com a técnica de Difração de Raios-X (DRX) e cromatografia gasosa. Os difratogramas de DRX mostraram alargamento do espaçamento basal das argilas organofílicas, indicando que os sais foram capazes de funcionalizá-las, modificando as camadas interlamelares. Na cromatografia gasosa, observou-se maior concentração de adsorção do benzeno nas argilas organofílicas quando comparadas à argila não tratada. A argila funcionalizada por MTA adsorveu aproximadamente 90% do composto orgânico. Os resultados deste trabalho evidenciam que ambas argilas organofílicas, modificadas pelos dois sais quaternários, foram eficazes na adsorção de

benzeno. Portanto, as argilas funcionalizadas podem ser aplicadas como uma nova alternativa no tratamento de águas e solos contaminados por benzeno, decorrentes de acidentes ambientais.

Palavras-chave: Organofílico, Hidrocarbonetos, Benzeno, Impacto ambiental, BTEX.

Abstract

Environmental accidents involving the leakage of fuels and derivatives are highly toxic to local in which are transported. Fuels contain organic compounds such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), which are the main agents of contamination of soils and water resources. The objective of this work was the functionalization of bentonite clay by dissolving it in quaternary salts of tetramethylammonium bromide (MTA) and cetyltrimethylammonium bromide (BCTA) to retaining benzene. X-Ray Diffraction (XRD) technique and gas chromatography was performed. The XRD diffractograms showed widening of basal space in the organophilic clays, indicating that the salts were able to functionalize them, modifying the interlayer layers. In gas chromatography, a higher concentration of benzene adsorption was observed in organophilic clays when compared to untreated clay. The clay functionalized by MTA adsorbed approximately 90% of the organic compound. The results of this work show that both organophilic clays, modified by the two quaternary salts, were effective in the adsorption of benzene. Therefore, functionalized clays can be applied as a new alternative in the treatment of water and soils contaminated by benzene, resulting from environmental accidents.

Keywords: Organophilic, Hydrocarbons, Benzene, Environmental impact, BTEX.

Introdução

A busca por novas soluções tecnológicas para o tratamento de solos contaminados é cada vez mais necessária. Por meio da contaminação de solos, consequentemente são atingidos os corpos d'água e afluentes subterrâneos. No entanto, a contaminação em camadas subsuperficiais é de difícil detecção, muitas vezes independe da área ou região alastrada para ser classificada em alto grau de contaminação.

Neste contexto, combustíveis que contém carbono em sua estrutura e que possuem compostos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos; além de causar impactos ao meio ambiente, também apresentam alta toxicidade [1], carcinogenicidade [2,3], e associação a doenças que acometem o sistema imunológico [4], neurológico [5], reprodutivo [6] e respiratório [7,8].

Os principais hidrocarbonetos aromáticos são conhecidos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, os BTEX. Estes compostos orgânicos voláteis estão na maioria dos solventes, lubrificantes e combustíveis em geral, podendo ser ainda emitidos por indústrias químicas e petroquímicas. Reconhecido como o mais nocivo entre os BTEX, o benzeno é composto por 6 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio em sua estrutura molecular [1]. Sua adição à gasolina tem função de aditivo para aumento da octanagem, ou seja, de resistir à compressão sem entrar em autoignição [9].

A contaminação por BTEX pode ocorrer em resultado de derramamentos e vazamentos acidentais de combustíveis, óleos, ou até mesmo durante atividades de exploração e refinamento, onde são utilizados elevados volumes de água, deixando-a em condições indesejáveis para ser reutilizada ou descartada em cursos d'água [10]. Quando há adsorção em solos ou se encontram sobrenadantes ao nível freático, os hidrocarbonetos de combustíveis, são chamados de compostos orgânicos voláteis (VOC). A dispersão no solo depende de fatores como umidade, composição, gradiente de percolação, granulação e presença de afluentes subterrâneos [11]. Já a formação de plumas, ou contaminação de águas subterrâneas, são resultantes da transferência dos BTEX por hidrocarbonetos monoaromáticos que se solubilizam [12].

Como medida mitigadora, argilas têm sido objeto de pesquisas por apresentarem propriedades adsorptivas relativas à área de superfície, alta porosidade e capacidade de troca catiônica [13–15].

As argilas bentonitas são constituídas, em sua maioria, por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita (MTT). Ao serem funcionalizadas, as argilas bentonitas organofílicas apresentam eficácia na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes aquáticos, na

retenção à expansão de manchas contaminantes e até mesmo para remediação em locais contaminados [14,16].

Em processo de obtenção, as argilas organofílicas são resultantes da inserção de moléculas orgânicas em sua composição, na qual ocorre a expansão entre seus planos, assim alteram suas propriedades hidrofílicas para hidrofóbicas. Este processo de modificação permite que moléculas orgânicas, de forma intercalada, fiquem entre camadas estruturais, denominadas de lacunas ou galerias [17]. Entre estas galerias, encontram-se cátions como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixados eletrostaticamente. No entanto, essas camadas são regidas por forças polares Van Der Waals, ou seja, interações relativamente fracas [18]. Em dispersões aquosas de bentonita, cátions de fracas ligações (75 meq/100 g) podem ser trocados por cátions de sal quaternário do brometo de tetrametilamônio (MTA) ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+\text{Br}^-$) e por sal de brometo de cetiltrimetilamônio ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Br}^-$), resultando em longas cadeias de hidrocarbonetos livres com função organofílica (Figura 1) [19,20].

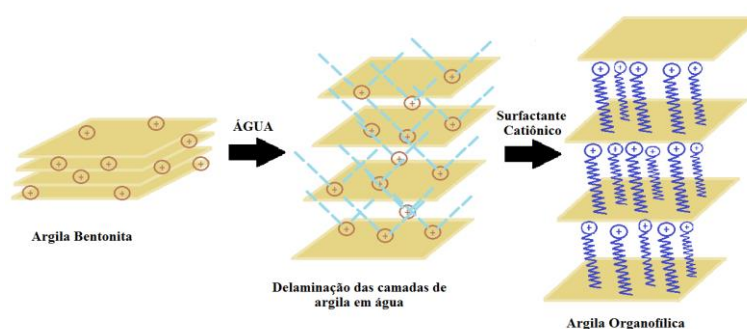


Figura 1: Esquema de troca de cátions em argila. Modificado a partir de Ferreira et al. [17].

Sais quaternários de amônio constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, contudo, são atóxicos e biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes [17]. Ainda segundo Silva; Ferreira [17] esmectitas organofílicas modificadas com sais, são empregadas como adsorventes de poluentes aromáticos como benzeno, tolueno, herbicidas, fenol e derivados clorados.

Este trabalho teve como objetivo funcionalizar a bentonita através da dissolução da mesma em dois sais, o brometo de tetrametilamônio (MTA) e brometo cetiltrimetilamônio (BCTA), tornando-a organofílica para adsorção de benzeno.

Material e Métodos

A argila bentonita foi cedida por uma empresa beneficiadora de minérios, localizada em Campina Grande, no Estado de Paraíba, Brasil; os sais quaternários utilizados foram o brometo cetiltrimetilamônio (BCTA) e tetrametilamônio (MTA) da Sigma Aldrich-Germany®.

Funcionalização das argilas

A argila foi funcionalizada através da dispersão em sais BCTA e MTA. Após o processo de sintetização em água deionizada, Milli-Q® e posterior adição nas argilas, os compostos passaram a ser denominados pelos acrônimos B_{BCTA} e B_{MTA} .

Os sais BCTA e MTA foram dissolvidos em proporções referentes as massas (em gramas), de acordo com a Tabela 1, usando 400 ml de água Milli-Q®, aquecida a 70°C, sob agitação por 30 minutos, conforme a Figura 2. Tanto a argila quanto os sais tiveram massas aferidas na proporção de 80 meq/100 g de argila. As massas obtidas estão apresentadas na Tabela 1, onde A1, A2, A3 e A4 correspondem a nomenclatura dos lotes amostrais utilizados nos ensaios subsequentes.

Tabela 1: Massas das amostras de argila bentonita, sal quaternário brometo cetiltrimetilamônio (BCTA) e brometo de tetrametilamônio (MTA)

Componentes	Massa (em gramas)			
	A1	A2	A3	A4
Argila bentonita	10,00	10,00	10,00	10,00
BCTA	2,95	1,60	-	-
MTA	-	-	2,35	1,20

Após 24 horas, a argila funcionalizada foi filtrada em bomba à vácuo, retirando o excesso de água [21]. Em tubos falcon, centrifugou-se a 3000 rpm, por 10 minutos, até a estabilidade térmica de 25°C (Figuras 2a, b, c, d, e). Após a centrifugação, drenou-se a água em excesso e permaneceu em estufa a 60°C, por 48 horas (Figura 2f).

A argila organofílica resultante foi fragmentada manualmente em almofariz (Figura 2g). Transferiu-se todo o conteúdo para um frasco de vidro, sendo posteriormente avaliada por ensaios de propagação de compostos orgânicos presentes em combustíveis, utilizando o benzeno. A adsorção foi quantificada por lotes com quantidade de argila organofílica e concentração de benzeno em diferentes concentrações (10, 20 e 50 μM) acomodados em tubos Eppendorf® onde a argila foi depositada e compactada (Figura 2h). Para identificação e quantificação de compostos adsorvidos, foi utilizado o método de cromatografia gasosa.

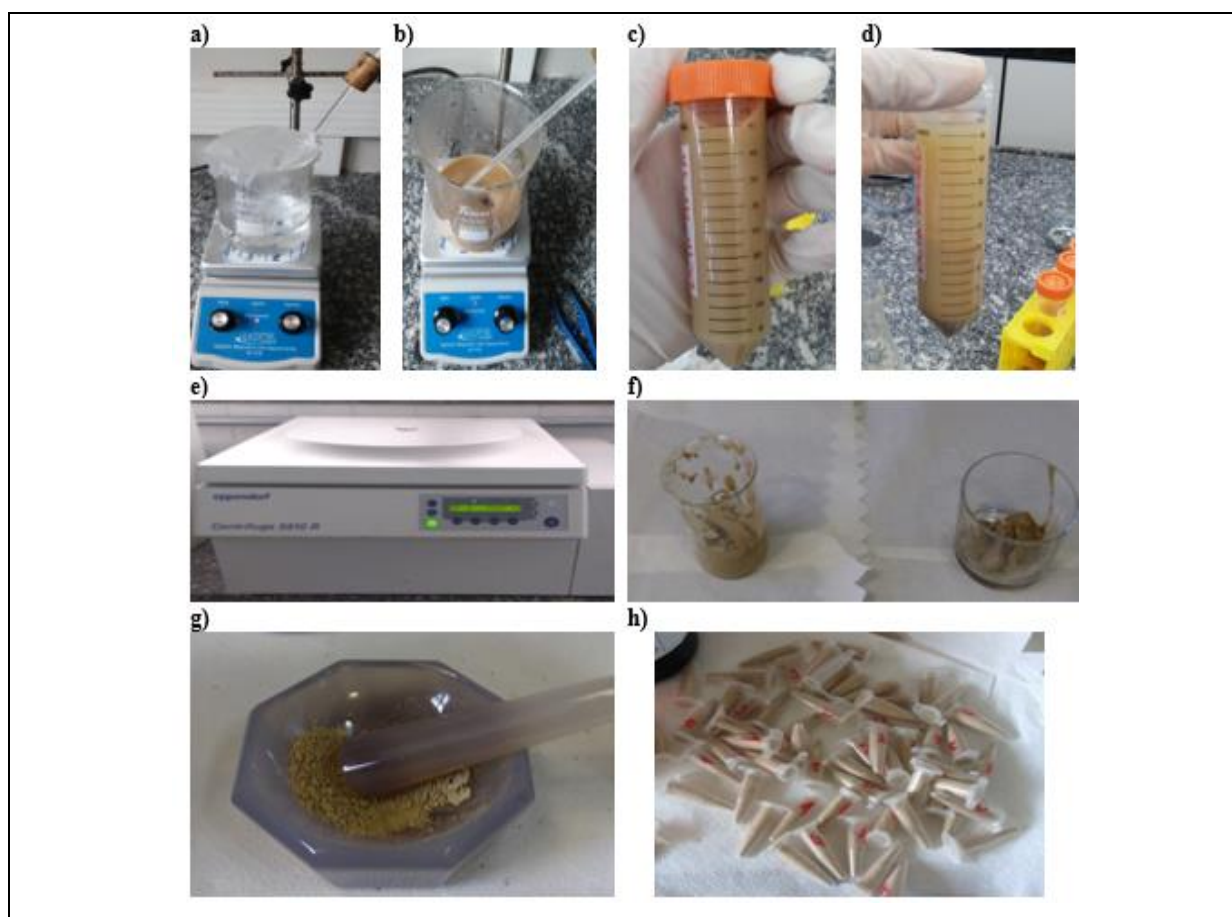


Figura 2: Etapas de preparação da argila organofílica: (a) aquecimento da água destilada a 70°C para a dissolução; (b) agitação e aquecimento da solução contendo o sal, argila bentonita e água destilada; (c) amostra antes da centrifugação; (d) amostra após centrifugação; (e) amostras em processo de centrifugação; (f) amostras de BCTA ante secagem; (g) amostra de argila funcionalizada; (h) amostras prontas.

Difração de Raios-X (DRX)

As argilas *in natura* e organofílicas B_{BCTA} e B_{MTA} foram analisadas pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) afim de identificar suas fases cristalinas. O grau de intercalação do agente modificante na argila foi conduzido em equipamento Shimadzu®, modelo XRD-7000, com varredura na faixa de 1,5° a 10° (2θ), radiação de Kα do Cu (λ= 1,54), tensão de 40 kV e corrente 30 mA.

Cromatografia gasosa

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo de marca Shimadzu®, modelo MD 17a, com injetor automático *split/splitless* MD AOC-20i® e detector por ionização em chama (DIC) a 250°C. Para tal, foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida com 50 mm x 0,15 mm x 0,42 μm, marca Shimadzu, modelo CBP1-Pona®, cuja fase estacionária de dimetilpolisioxano, utilizou gás de arraste hélio (He) à pressão de 380 KPa. Para realização do ensaio, injetou-se He a 0,333 mL.s⁻¹ sob 60 KPa; hidrogênio a 0,666 mL.s⁻¹ sob 50 KPa, e oxigênio a 6,66 mL.s⁻¹, sob 40 KPa.

A injeção *split* 1:250 (tempo= 180 s, razão 120 s); 0,4 μL, 250°C; com temperatura de operação da coluna em quatro estágios, partindo de: θ₀= 30°C; 0,0016 C.s⁻¹ até θ₁= 32°C à 0,04°C.s⁻¹, θ₂ = 110°C à 0,11°C.s⁻¹ até θ₃=215°C por 600 s.

As soluções padrões de benzeno foram preparadas em hexano (CH₃(CH₂)₄CH₃), na faixa de concentração esperada para cada analito na gasolina em 0,1–3% (v/v). Assim o conjunto de 33 amostras foram analisadas, após calibração de volume fixo em 0,4 μL para cada solução padrão de benzeno, sendo injetadas separadamente no equipamento. Todas as análises foram realizadas sob mesmas condições laboratoriais e em triplicatas.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X foi utilizada na determinação das fases cristalinas das argilas *in natura* e funcionalizadas. Os resultados dos principais minerais estão apresentados na Tabela 2, cujas referências estão no difratograma (Figura 3a), obtidos para as amostras de argilas.

Tabela 2: Minerais em maior intensidade obtidos pelas análises de Difração de Raios-X para as amostras de bentonita *in natura* (B₀).

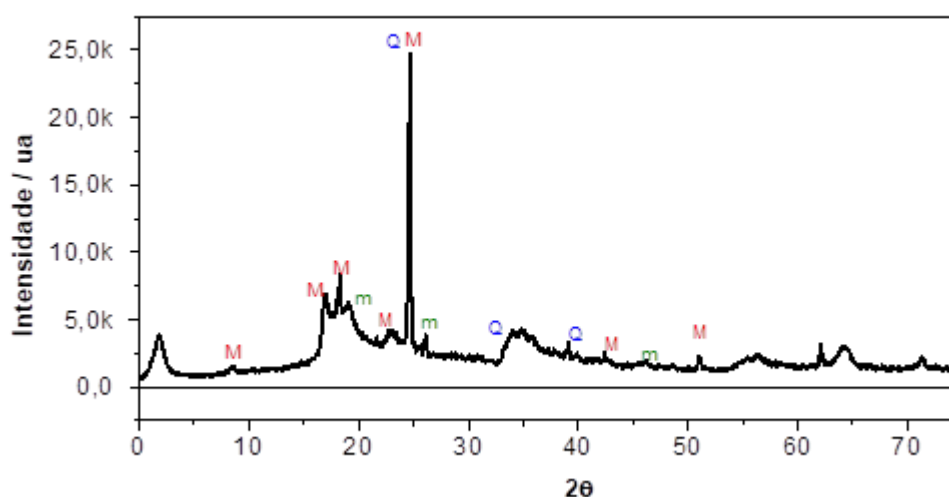
Mineral	Referência	Fórmula
Montmorilonita	M	(Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ nH ₂ O
Quartzo	Q	SiO ₂
Microclina	m	K(AlSi ₃ O ₈)
Caulinita	-	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ [22]
Merlinoita	-	(K ₅ Ca ₂ [Al ₉ Si ₂₃ O ₆₄].22H ₂ O)

Observa-se no difratograma da Figura 3a padrões característicos da presença de esmectitas, especialmente de montmorilonita, seguida de quartzo e microclina (K(AlSi₃O₈)) com maiores incidências e intensidades de picos. As demais composições minerais são formadas em menor intensidade por caulinita Al₂Si₂O₅(OH)₄ e merlinoita (K₅Ca₂[Al₉Si₂₃O₆₄].22H₂O). Ainda diante a Figura 3a, picos de reflexão ~8,5° com espaçamento basal da ordem 1,45 nm relacionados às esmectitas, cuja ordem de grandeza situa-se entre 1,36–1,50 nm. Já para a montmorilonita foram registrados picos de reflexão em: ~8,5°; 15°; 20°; 26°; 28°; 34°; 50° e 60°; seguido do quartzo: ~26° e 50°, e microclina em: 23°, 27°, 29° e 32°.

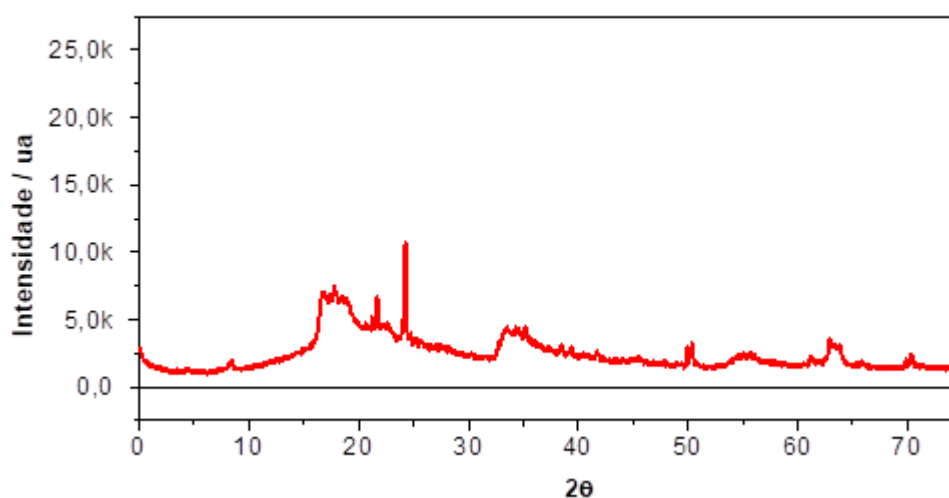
Após funcionalização, o difratograma da argila funcionalizada apresentou deslocamento de pico de reflexão para aproximadamente $7,9^\circ$ para o B_{MTA} e $\sim 8,1^\circ$ para a B_{CTAB} , com espaçamento basal alargado para 2,05 nm (B_{MTA}) e 1,95 nm (B_{BCTA}), um valor superior ao obtido para a amostra B_0 apresentados nas Figuras 3b e 3c.

Foi possível identificar a diminuição dos picos de maior intensidade referentes à montmorilonita e ao quartzo (presente em 26° para B_0) com seu deslocamento para $24,1^\circ$ e $24,3^\circ$ para B_{MTA} e B_{BCTA} , respectivamente. Como observado anteriormente, as argilas modificadas apresentam, adicionalmente, um alargamento do espaçamento basal com variação de $B_0=1,23$ nm; $B_{MTA}=1,8$ nm e $B_{BCTA}=1,7$ nm.

a)



b)



c)

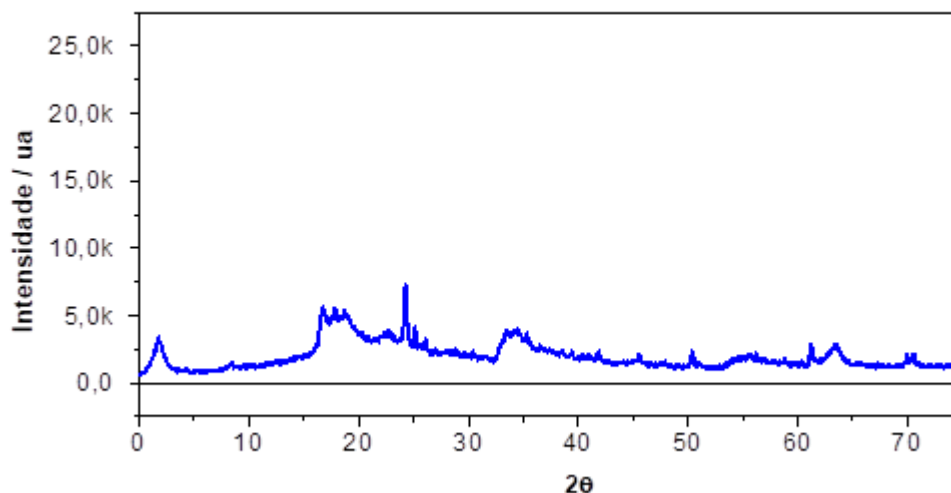


Figura 3: Difratogramas de Raios-X obtidos para amostras, onde: (a) bentonita *in natura* (B_0), (b) bentonita funcionalizada por MTA (B_{MTA}) e (c) por BCTA (B_{BCTA}).

Quando há comparação entre os difratogramas das amostras *in natura* (Figura 3a) e amostras funcionalizadas (Figuras 3b e 3c), os picos mais intensos registrados para a montmorilonita, passam a decrescer em intensidade, conforme indicados nas Figuras 3b e 3c pelas setas. Este decréscimo pode ser explicado pelo fato de esmectitas dioctaédricas, como as beidelitas que possuem cátions trivalentes no octaedro serem predominantemente compostas por alumínio. Quando o alumínio é substituído em parte por magnésio (Mg), resulta em montmorilonita. As montmorilonitas apresentam esta variação composicional em sódio, cálcio e magnésio, os quais, por sua vez, podem responder diferentemente à difração em função de suas ligações aos agentes funcionalizantes [23].

Os resultados evidenciam que ambos agentes funcionalizantes atuam aumentando o espaçamento basal devido à ação da cadeia molecular do sal orgânico e a posição do ancoramento na estrutura da argila. Estes fatores podem modificar a cristalinidade e densidade eletrônica das superfícies lamelares da argila, conferindo-lhe novas propriedades [24].

Baruel et al. [25] realizaram estudos com argilas bentonitas organofilizadas e silanizadas, visando a incorporação em matrizes poliméricas para aplicação em tintas e recobrimentos. Os resultados de DRX mostraram que a substituição de cátions de sódio por cátions orgânicos, causava o aumento da distância basal da argila. Ou seja, quanto maior fosse a cadeia orgânica do sal utilizado, maior seria a distância interlamelar alcançada. Gaines et al. [26] também encontraram os mesmos valores de espaçamentos basais observados como na Figura 3a, entre 1,36 – 1,50 nm, no qual caracterizam-se argilas esmectitas no estado normal. Guerra et al. [27] registraram um menor valor para o espaçamento basal de esmectitas naturais em 1,342 nm. Entretanto ao ser funcionalizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano e 2-aminometilpiridina o valor foi registrado em 2,489 nm. Ou seja, a variação apresentada pelos espaçamentos basais depende diretamente do agente funcionalizante adicionado às argilas naturais. Cogo [28] afirma que a cadeia molecular de organossilanos e o ancoramento na estrutura do argilomineral influenciam diretamente nas variações e como do aumento de espaçamento basal, bem como na densidade de superfícies internas e externas das lamelas do argilomineral funcionalizado.

Cromatografia gasosa

Os resultados das análises de cromatografia gasosa permitiram avaliar o poder de retenção do benzeno pelas argilas funcionalizadas. Nas condições desenvolvidas por CG-DIC, obteve-se boa resolução para os benzenos, cujo tempo de retenção obtido foi t_r = 17,22 minutos. Os parâmetros para a obtenção das áreas/injeções estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores para cálculo do limite de detecção de benzeno

Padrão (em µg)	Áreas por injeções	Áreas calculadas
0,0178	8970113	9017407
0,0088	4661381	4642911
0,0045	2577085	2430666
0,0004	501923	467544
0,0002	206161	358132

Uma vez calibradas as amostras, construiu-se a curva para validação de benzeno (Figura 4), no qual obteve-se o coeficiente de correspondência $R = 0,99989$ (valor próximo de 1,0), que valida o método para análise do benzeno.

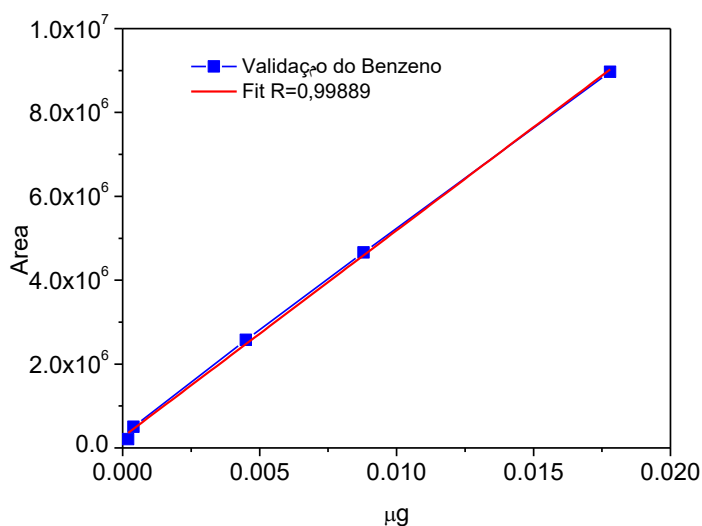


Figura 4: Curva calibração: Área “versus” massa de benzeno

A partir dos resultados de cromatografia gasosa, foram avaliadas as quantidades de retenção de benzeno, comparando os resultados: sem funcionalização (*in natura*-B₀); modificada com BCTA (B_{BCTA}) e MTA (B_{MTA}).

A Figura 5 demonstra o efeito retentor da argila funcionalizada, onde a massa de benzeno (detectada em função da massa de argila) foram normalizadas para gramas (g). Foi possível identificar que as amostras de bentonita *in natura* apresentam retenção de benzeno em $Q = 10 \text{ mg.g}^{-1}$ de benzeno para as massas de 1 à 3 g de argila. Portanto, pode indicar que o benzeno por si só, pode ser absorvido pela bentonita, e ainda que, acréscimos de massas da argila não alteram significativamente seus valores de retenção.

Por outro lado, a retenção foi maior para as argilas modificadas com os sais. Destaca-se o MTA, onde os valores de retenção aumentam à medida em que se aumenta a massa de argila, em ordem quase linear. Considerando que o processo de adsorção do benzeno está relacionado à superfície de contato dos grãos da argila e, que esta se encontra funcionalizada, sugere-se que tenha agido como substrato à adsorção de benzenos. Os resultados demonstram que, o valor referente a Q decai num fator de 9 vezes para B_{MTA} e ~4 vezes para B_{BCTA} quando comparados à argila *in natura*.

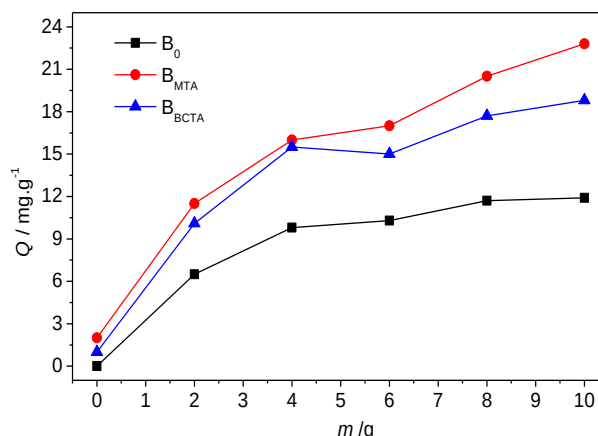


Figura 5: Adsorção de benzeno a partir da massa (em mg) referente às amostras B₀; B_{MTA} e B_{BCTA}

Melquiades et al. [29] ao analisar concentrações de BTEX em solos utilizando a técnica de cromatografia gasosa, com detector de ionização de chama, encontrou resultados de coeficiente de correlação para o benzeno em $R=0,9892$. Em resultados semelhantes, Souza [30] utilizando a cromatografia gasosa acoplada ao sistema de *CG-headspace* ou fase gasosa, verificou que a linearidade da curva analítica apresenta valores de correlação linear próximos a 1,0. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [31] determina que o parâmetro mínimo aceitável seja de 0,99 para o benzeno; enquanto o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [32] estabelece que os valores estejam acima de 0,90.

Considerações Finais

Neste trabalho foram apresentados dois diferentes processos de funcionalização de bentonita através da dissolução em sais de brometo de tetrametilamônio (MTA) e brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA), tornando-as organofílicas, sendo assim, capazes de adsorver compostos orgânicos poluentes. Para tal, o benzeno foi utilizado como analítico nos ensaios de cromatografia gasosa, de modo a medir a retenção deste composto pelas argilas modificadas.

As análises com a técnica de Difração de Raios-X (DRX), permitiram a caracterização dos minerais presentes na argila. Os minerais encontrados por maiores incidências e intensidades de picos eram em sua maioria esmectitas, especialmente montmorilonitas, quartzos e microclinas, e em menores intensidades, caulinitas e merlinoítas.

A confirmação da funcionalização por DRX foi evidenciada pela análise do alargamento do espaçamento basal proporcionado pela intercalação dos compostos funcionalizantes, sugerindo que o processo ocorreu nas camadas interlamelares das argilas. Os valores obtidos são coerentes aos encontrados em literatura, atribuída especialmente a montmorilonita, o mineral em maior abundância nas amostras estudadas.

As análises do poder de retenção de orgânicos pelas argilas funcionalizadas comprovaram a eficácia dos métodos, demonstrando que o MTA obteve maior poder de retenção ao reduzir em uma ordem quase linear de 9/10 a concentração de benzeno em função da massa de argila. Já para as amostras funcionalizadas em CTAB observou-se uma redução de cerca 4/10 na concentração do benzeno presente.

Conclui-se que ambas as argilas organofilizadas, utilizando dois sais quaternários de brometo de tetrametilamônio (MTA) e brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA), foram eficazes na adsorção de benzeno. Estes argilominerais, quando funcionalizados, podem adquirir características organofílicas de acurácia em ~90% no tratamento de águas e solos contaminados por benzeno.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

- [1] U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for benzene, Federal Register, Atlanta, Georgia, 2007. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.pdf>.
- [2] H. Grigoryan, W.M.B. Edmands, Q. Lan, H. Carlsson, R. Vermeulen, L. Zhang, S.N. Yin, G.L. Li, M.T. Smith, N. Rothman, S.M. Rappaport, Adductomic signatures of benzene exposure provide insights into cancer induction, *Carcinogenesis*. 39 (2018) 661–668. doi:10.1093/carcin/bgy042.
- [3] J.H. Yoon, W.S. Kwak, Y.S. Ahn, A brief review of relationship between occupational benzene exposure and hematopoietic cancer, *Ann. Occup. Environ. Med.* 30 (2018) 5–9. doi:10.1186/s40557-018-0245-9.
- [4] E. Sauer, B. Gauer, S. Nascimento, J. Nardi, G. Göethel, B. Costa, D. Correia, U. Matte, M. Charão, M. Arbo, A. Duschl, A. Moro, S.C. Garcia, The role of B7 costimulation in benzene immunotoxicity and its potential association with cancer risk, *Environ. Res.* 166 (2018) 91–99. doi:10.1016/j.envres.2018.05.029.
- [5] A. Thetkathuek, W. Jaidee, S. Saowakhontha, W. Ekburanawat, Neuropsychological Symptoms among Workers Exposed to Toluene and Xylene in Two Paint Manufacturing Factories in Eastern Thailand, *Adv. Prev. Med.* 2015 (2015) 1–10. doi:10.1155/2015/183728.
- [6] F. Santiago, S. Lima, T. Pinheiro, R.T. Silvestre, U.B. Otero, M.M. Tabalipa, N. Kosyakova, M.H. Ornellas, T. Liehr, G. Alves, Benzene poisoning, clinical and blood abnormalities in two Brazilian female gas station attendants: two case reports, *BMC Res. Notes*. 10 (2017) 1–5. doi:10.1186/s13104-016-2369-8.
- [7] M.H. Dehghani, A. Norouzian, M. Fazlzadeh, H.R. Ghaffari, Exposure and risk assessment of BTEX in indoor air of gyms in Tehran, Iran, *Microchem. J.* 150 (2019) 104135. doi:10.1016/j.microc.2019.104135.
- [8] O.S. Mohammed, F. Kambouche, P. Amirthalingam, Chemical pneumonitis due to accidental inhalation of benzene: A case report, *Respir. Med. Case Reports*. 29 (2020) 100981. doi:10.1016/j.rmcr.2019.100981.
- [9] Petrobras, Gasolina - Informações Técnicas, Brazil, 2019. <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/default.asp>.
- [10] A. Patel, S. Indulkar, V. Chavan, P. Maddheshiya, M. Asrani, S. Thakur, A.K. Singh, V. Gupta, Clay free invert emulsion drilling fluid system- An innovative rheology modifier which provides flat rheology for deep water drilling and viscosifier for clay free system, *Soc. Pet. Eng. - Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. 2018, ADIPEC 2018*. (2019) 1–19. doi:10.2118/192618-ms.
- [11] N. do N. Varzacacou, Interação de gasolina, benzeno, tolueno e xilenos, Universidade de São Paulo, 2009.

- [12] H.X. Corseuil, M.D.M. Marins, Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave, *Rev. Eng. Sanitária e Ambient.* 2 (1997) 50–54.
- [13] M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M. Doğan, Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 116 (2004) 135–145. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.003.
- [14] A. Ben-Yahia, S. El Kazzouli, E.M. Essassi, M.M. Bousmina, Synthesis and characterization of new organophilic clay. Preparation of polystyrene/clay nanocomposite, *Sci. Study Res. Chem. Chem. Eng.* 19 (2018) 193–202.
- [15] E. Farsouni Eydi, A. Shariati, M.R. Khosravi-Nikou, Separation of BTEX compounds (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) from aqueous solutions using adsorption process, *J. Dispers. Sci. Technol.* 40 (2019) 453–463. doi:10.1080/01932691.2018.1472007.
- [16] J. Du, S. Chadalavada, R. Naidu, Synthesis of porous bentonite organoclay granule and its adsorption of tributyltin, *Appl. Clay Sci.* 148 (2017) 131–137. doi:10.1016/j.clay.2017.07.033.
- [17] A.R. V Silva, H.C. Ferreira, Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 33 (2008) 1–11.
- [18] L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Díaz, Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica.* 54 (2008) 213–226. doi:10.1590/S0366-69132008000200012.
- [19] C.C. Muniz, S.M.L. da Silva, C.M. Raposo, Optimization of the process of synthesis of hydrophobic clay, in: 53 Brazilian Congr. Ceram., Brasil, 2009. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105299.pdf?r=1&r=1.
- [20] C. Bertagnolli; A.F. Almeida-Neto, M.G.C. Silva, Preparação e caracterização de argilas bentonitas organofílicas, in: 1999: p. S-92.
- [21] K.P. dos Santos, A.E. de F.L. Lucena, L.C. de F.L. Lucena, J. de A.A. e Silva, S.C.F. do E. Costa, Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo, *Rev. Mater.* 20 (2015) 501–513. doi:10.1590/S1517-707620150002.0050.
- [22] G.R.B. Navarro, A. Zanardo, C.C. Montibeller, T.G. Leme, Referência de minerais comuns e economicamente relevantes: filossilicatos, 2017.
- [23] H.H. Murray, Clay in Industry, in: 12Th Int. Clay Conf., Bahia Blanca, Argentina, 2001.
- [24] K.W. Park, O.Y. Kwon, Interlamellar silylation of montmorillonite with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25 (2004) 965–968. doi:10.5012/bkcs.2004.25.7.965.
- [25] A.F. Baruel, R.C.L. Dutra, M.R. Baldan, C.M.A. Lopes, S.N. Cassu, Organophilization and silanization of bentonite clay, *Quim. Nova.* 41 (2018) 134–139. doi:10.21577/0100-4042.20170160.
- [26] R. V. Gaines, H.C.W. Skinner, E.E. Foord, B. Mason, A. Rosenzweig, Dana's New Mineralogy, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (2001). doi:10.1021/ja9756984.
- [27] D.L. Guerra, W.L.L. Silva, H.C.P. Oliveira, R.R. Viana, C. Airoidi, Organofunctionalized Amazon smectite for dye removal from aqueous medium-Kinetic and thermodynamic adsorption investigations., *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 675–682.

- [28] J.M. Cogo, Caracterização e funcionalização de argila esmectita de alteração basáltica e utilização na remoção de corante com processo de adsorção: estudo da cinética e equilíbrio do processo, Universidade Federal de Mato Grosso, 2011.
- [29] R.A. Melquiades, I. Lobo, C.L.B. Guedes, J.P. Pinto, Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama, Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas. 27 (2006) 113. doi:10.5433/1679-0375.2006v27n2p113.
- [30] D.T. de Souza, Remediação de solo contaminado com gasolina via processo tipo-fenton e avaliação da fitotoxicidade, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2017.
- [31] Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, Resolução nº 899, Diário Of. Da União. 2003 (2003). http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b.
- [32] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO, Orientação sobre validação de métodos analíticos, Inst. Nac. Metrol. Qual. e Tecnol. (2016) 31.