



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALLAN MAGALHÃES DE SANTANA

**MODIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE HALOISITA PARA PRECONCENTRAÇÃO
DE METAIS EM AMOSTRAS DE VINHO**

FORTALEZA
2019

ALLAN MAGALHÃES DE SANTANA

MODIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE HALOISITA PARA PRECONCENTRAÇÃO
DE METAIS EM AMOSTRAS DE VINHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S223m Santana, Allan Magalhães de.
Modificação de nanotubos de haloisita para preconcentração de metais em amostras de vinho / Allan Magalhães de Santana. – 2019.
74 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.
1. Funcionalização. 2. Nanotubos de Haloisita. 3. DTPMP. I. Título.

CDD 540

ALLAN MAGALHÃES DE SANTANA

MODIFICAÇÃO DE NANOTUBOS DE HALOISITA PARA PRECONCENTRAÇÃO
DE METAIS EM AMOSTRAS DE VINHO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Aprovado em ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Audisio Dias Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

A todos aqueles que me ajudaram na
construção desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A minha família;

A escola de ensino médio governador Adauto Bezerra e ao Governo do Estado do Ceará;

Ao Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, pela orientação durante o período da pós-graduação;

A todos os amigos do laboratório GQMAT da Universidade Federal do Ceará;

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pelos conhecimentos transmitidos.

RESUMO

Este trabalho propõe a utilização de um nanosistema híbrido para a pré-concentração de Pb^{+2} e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os nanotubos de haloisita (HNTs), foram submetidos a diferentes tempos de exposição a uma solução de ácido dietilenotriaminopentametileno fosfônico (DTPMP), na perspectiva de que estes viessem a ser funcionalizados. A fim de verificar sob que condições ocorreria de forma mais favorável a funcionalização, o trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira os nanotubos comerciais foram diretamente expostos a DTPMP; na segunda etapa, os mesmos, foram inicialmente purificados com peróxido de hidrogênio e em seguida metade desse material foi tratado com solução de NaOH e a outra metade tratada com solução de HCl, para só depois serem expostos a DTPMP. O sistema foi colocado sob refluxo e mantido sob agitação em banho de glicerina a $100^{\circ}C$ durante intervalos de 5h, 15h e 25h. As amostras foram caracterizadas por difração de Raio X (DRX), espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar, adsorção/dessorção de nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados de DRX demonstram que as diferentes amostras não apresentaram mudanças no padrão de difração, tendo como fase majoritária o $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. A estrutura e morfologia das diferentes amostras de HNTs foram caracterizadas por MEV, apresentando tubos cilíndricos com diâmetro na faixa de 40 a 70nm e comprimento de até 2 μm . As imagens obtidas por meio da MET estão de acordo com MEV. A interação entre os HNTs e a DTPMP foi observada pelas técnicas de FTIR, TGA, análise elementar e adsorção/dessorção de nitrogênio. A partir dos resultados das caracterizações, pode-se verificar que a metodologia proposta para funcionalização dos HNTs com DTPMP foi bem-sucedida. Para determinar a eficiência de pré-concentração soluções-padrão de Pb foram submetidas ao mesmo método com diferentes materiais sintetizados no trabalho, usando como referência o material sem funcionalização. O HNT modificado se mostrou promissor como material adsorvente para a remoção de Pb^{+2} em amostras pré-concentradas com o metal, uma vez que apresentou percentual de recuperação entre 85 e 110%.

Palavras-chave: Funcionalização. Nanotubos de Haloisita. DTPMP.

ABSTRACT

This work proposes the use of a hybrid nanosystem for the preconcentration of Pb^{+2} and determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The halloysite nanotube - HNTs underwent different exposure times to a phosphonic acid solution diethylenetriaminopentamethylene - DTPMP, in view that these were to be functionalized. In order to verify under what conditions the functionalization would be more favorable, the work was carried out in two stages. In the first the commercial nanotubes were directly exposed to DTPMP; in the second step, they were initially purified with hydrogen peroxide and then half of this material was treated with NaOH solution and the other half treated with HCl solution, only to be exposed to DTPMP. The system was refluxed and kept under stirring in a glycerin bath at 100 ° C for 5h, 15h, and 25h intervals. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TG) analysis, elemental analysis, nitrogen adsorption / desorption, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Microscopy Transmission Electronics (TEM). The XRD results show that the different samples did not show changes in the diffraction pattern, with the $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ major phase. The structure and morphology of the different HNT samples were characterized by SEM showing cylindrical tubes with a diameter in the range of 40 to 70 nm and a length of up to 2 μm . The images obtained through the TEM are in agreement with SEM. The interaction between HNTs and DTPMP was confirmed by the techniques of FTIR, TG, elemental analysis and nitrogen adsorption and desorption. From the results of the characterizations, it can be observed that the methodology proposed for functionalization of the HNTs with DTPMP was successful. To determine the preconcentration efficiency standard solutions of Pb were subjected to the same method with different materials synthesized in the work, using as reference the material without functionalization. The modified HNT showed promising adsorbent material for the removal of Pb^{+2} in samples pre-concentrated with the metal, since it presented recovery percentage between 85 and 110%.

Keywords: Functionalization. Halloysite nanotubes. DTPMP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fluxograma do processo de vinificação.....	16
Figura 2 -	Tetraedros de silício e oxigênio (a); Octaedros de alumínio e hidroxilas (b)	21
Figura 3 -	Estrutura cristalina da bicamada $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$	23
Figura 4 -	Estrutura cristalina do HNT.....	25
Figura 5 -	Formação de sítios ácidos pelo processo de ativação ácida.....	26
Figura 6 -	Reação entre $AlSiO_5/2(OH)_2$ e o NaOH.....	27
Figura 7 -	Estrutura geral dos OFs.....	29
Figura 8 -	Fórmula estrutural da DTPMP	29
Figura 9 -	Ancoramento da DTPMP na superfície dos HNTs.....	30
Figura 10 -	Padrão de difração para as diferentes amostras de HNT.....	38
Figura 11 -	Padrão de difração para as diferentes amostras de HNT.....	40
Figura 12 -	(a) Espectro de absorção na região do infravermelho para as diferentes amostras de HNT funcionalizadas.....	42
Figura 13 -	TGA e DTG das diferentes amostras de HNT. (a) HNT, (b) HNT BRANCO, (c) HNT@DTPMP1, (d) HNT@DTPMP2, (e) HNT@DTPMP3, (f)HNT@DTPMP – HCl, (g) HNT@DTPMP – NaOH.....	44
Figura 14 -	Proposta de mecanismo de interação entre o HNT e a DTPMP	49
Figura 15 -	isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras de HNT. (a) HNT, (b) HNT@DTPMP3,(c) HNT@DTPMP2, (d) HNT@DTPMP1, (e) HNT@DTPMP – HCl e (f) HNT@DTPMP – NaOH.....	52
Figura 16 -	Micrografia dos nanocompostos (a) HNTs, e (b,c,d) HNTs funcionalizados.....	55
Figura 17 -	Micrografia dos HNT@DTPMP1	56
Figura 18 -	Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si e O para os HNTs.....	57
Figura 19 -	Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si, O e P para a amostra HNT@DTPMP3.....	58

Figura 20 -	Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si, O e P para a amostra HNT@DTPMP2.....	59
Figura 21 -	Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si, O e P para a amostra.....	59
Figura 22 -	Micrografia dos HNTs funcionalizados.....	61
Figura 23 -	Superfície de resposta.....	64
Figura 24 -	Gráfico de superfície de resposta: massa x pH.....	67
Figura 25 -	Gráfico de superfície de resposta: tempo x pH.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Limites máximos, em mg L ⁻¹ , de metais em vinho estabelecidos pela OIV, Legislação Brasileira e MERCOSUL.....	20
Tabela 2 -	Classificação dos argilominerais.....	22
Tabela 3 -	Perda de massa das diferentes amostras de HNT.....	48
Tabela 4 -	Perda de massa das diferentes amostras de HNT.....	50
Tabela 5 -	Resultados obtidos pela análise de adsorção/dessorção de N ₂ ..	50
Tabela 6 -	Resultados obtidos pela análise de EDX.....	60
Tabela 7 -	Resultados obtidos pela análise FAAS.....	62
Tabela 8 -	Planejamento fatorial.....	63
Tabela 9 -	Matriz do planejamento experimental. (N= 2k + pc; onde N é o número de experimentos, k é a quantidade de variáveis e pc são as replicatas no ponto central)	63
Tabela 10 -	Percentual de recuperação.....	65
Tabela 11 -	Matriz do planejamento fatorial. N = 2k + 2k + pc; onde N é o número de experimentos, k é a quantidade de variáveis e pc é a quantidade de replicatas no ponto central)	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	Vinho.....	16
2.2	Composição química do vinho.....	17
2.3	Metais contaminantes do vinho.....	18
2.4	Determinações de metais no vinho.....	19
2.5	Argilas.....	20
2.6	Argilominerais.....	21
2.7	Haloisita.....	23
2.8	Nanotubos de haloisita - HNTs.....	24
2.9	Tratamentos agilominerais.....	26
2.9.1	<i>Tratamento ácido</i>	26
2.9.2	<i>Tratamento básico</i>	27
2.10	Funcionalização dos Argilom.....	28
2.11	Funcionalização de HNTs.....	28
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	Objetivo Geral.....	32
3.2	Objetivos Específicos.....	32
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1	Reagentes.....	33
4.2	Purificação dos HNTs.....	33
4.3	Tratamento básico dos HNTs.....	33
4.4	Tratamento ácido dos HNTs.....	33
4.5	Funcionalização dos HNT com DTPMP.....	34
4.6	Testes de capacidade de pré-concentração.....	34
4.7	Caracterizações.....	34
4.7.1	<i>Difração de raios X</i>	34
4.7.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	35
4.7.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	35
4.7.4	<i>Análise Elementar</i>	35
4.7.5	<i>Adsorção/dessorção de Nitrogênio</i>	35

4.7.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	36
4.7.7	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	36
4.7.9	<i>Espectrometria de absorção atômica com chama</i>	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Caracterização dos HNTs funcionalizados com DTPMP	38
5.1.1	<i>Difração de Raio X</i>	38
5.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	41
5.1.3	<i>Análise Termogravimétrica</i>	44
5.1.4	<i>Análise Elementar</i>	49
5.1.5	<i>Adsorção/Dessorção de Nitrogênio</i>	50
5.1.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	54
5.1.7	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	60
5.1.8	<i>Recuperação de chumbo</i>	61
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O argilomineral haloisita tem atraído grande interesse devido a sua estrutura nanotubular oca e alta área superficial específica. A haloisita possui ocorrência natural com estrutura dioctaédrica 1:1 pertencente ao grupo do caulim. Tubos de haloisita têm como estrutura paredes multicamadas com superfície externa composta por grupos Si-OH carregados negativamente e superfície interna composta por grupos Al-OH carregados positivamente. [1]

Esta morfologia bivalente com separação espacial de superfície negativa e positiva faz com que os nanotubos de haloisita sejam um adsorvente promissor para uma variedade de poluentes, tanto aqueles que apresentam cargas positivas quanto negativas [1].

Costa e colaboradores observaram que a argila no estado natural apresenta pouco poder adsorvente, porém, quando ativada por tratamentos químicos adequados tais como intercalação, acidificação e organofuncionalização, são capazes de introduzir grupos funcionais muito reativos e seletivos na sua superfície e nas regiões interlamelares que aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas [2].

Entre os métodos de amplificação e especificação da capacidade de adsorção das argilas naturais, podemos destacar as organofuncionalizações, uma vez que através desta estratégia de modificação é possível obter materiais híbridos (orgânico-inorgânicos) com características únicas, diferenciadas dos materiais que os originaram [3]. Tais compósitos são de grande interesse industrial devido a suas propriedades, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos [3].

Já existem registros de materiais híbridos nanoestruturados produzidos a partir de uma argila interestratificada rica em caulinita e ilita com agentes sililantes para aplicação em processos de adsorção para remoção de cobalto de solução aquosa [4]. A literatura conta com um pequeno número de trabalhos que envolvem a funcionalização de haloisita através da formação de ligações covalentes com a superfície e condensação de silanos modificados com o grupo reativo amino (-NH₂) [5, 6, 7].

Porém, para o nosso conhecimento, ainda não existem estudos de materiais híbridos baseados na interação entre argilominerais e compostos organofosforados para obtenção de nanossistemas híbridos que possam ser utilizados como material adsorvente no tratamento de vinhos contaminados com metais pesados.

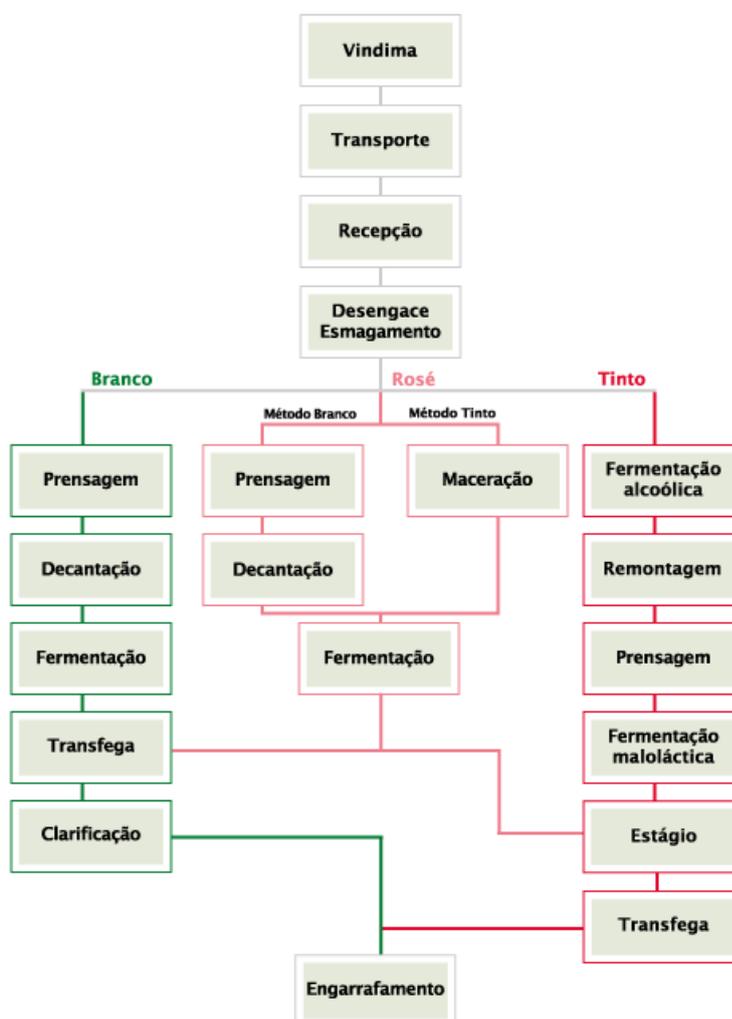
Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma estratégia de funcionalização dos nanotubos de haloisita (HNTs) com o composto organofosforado DTPMP e avaliar sob que condições ocorre de forma mais favorável a funcionalização HNTs@DTPMP, bem como a capacidade que o material híbrido apresentará para a pré-concentração de Pb^{+2} com recuperações quantitativas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VINHO

De acordo com a legislação brasileira do Ministério da Agricultura, Lei nº 7678, 8 de novembro de 1988, Art. 3º e 4º; vinho é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto simples de uva sã, fresca e madura. Mosto simples de uva é o produto obtido pelo esmagamento ou prensagem da uva sã, fresca e madura, com a presença ou não de suas partes sólidas [8]. A qualidade da uva tem grande influência sobre o sabor e a qualidade do vinho. A Figura 1, apresenta a sequência básica para o processo de vinificação.

Figura 1: Fluxograma do processo de vinificação.



Fonte: <<http://meuricovinho.weebly.com/processos-de-transformaccedilatildeo.html>>. Acesso em: 23 maio. 2019.

Os vinhos podem ser classificados quanto à classe: de mesa, leve, fino, espumante, frisante, gaseificado, licoroso, composto. Quanto à cor: tinto, rosado, rosé ou clarete e branco. Quanto ao teor de açúcar: nature, extra-brut, brut, seco, sec ou dry, meio doce, meio seco ou demi-sec, suave e doce. (Redação dada pela Lei nº 10.970, de 2004) [8].

O Brasil, vem produzindo vinhos desde o começo de sua colonização. Mas foi a chegada de imigrantes italianos, processo iniciado em 1875, que trouxe importância à atividade. Atualmente, a produção de vinhos finos no Brasil chega a 10.000 hectares de uvas *Vitis vinifera*, divididos principalmente entre seis regiões. São mais de 1,1 mil vinícolas espalhadas pelo país, a maioria instalada em pequenas propriedades, média de dois hectares de vinhedos por família. Estimasse que 90% das vinícolas são micro ou pequenas empresas [9].

Ao todo, entre variedades viníferas e comuns, a área coberta por vinhedos no país é de aproximadamente 89.000 hectares, em polos localizados de norte a sul. O país se consolidou como o 5º maior produtor da bebida no Hemisfério Sul e o 14º do mundo [9].

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO VINHO

O vinho é uma mistura complexa de água, etanol e uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. É obtido por meio da fermentação alcoólica da uva madura e fresca ou suco de uva fresco; sua definição bioquímica é caracterizada como bebida proveniente da fermentação alcoólica dos açúcares de suco de uva pelas leveduras e, em alguns casos, pelas bactérias lácticas [10, 11].

As principais substâncias que constituem o vinho são: açúcares, alcoóis, ácidos orgânicos, sais de ácidos minerais e orgânicos, compostos fenólicos, pigmentos, substâncias nitrogenadas, pectinas, gomas e mucilagens, compostos voláteis e aromáticos (ésteres, aldeídos e cetonas), vitaminas, sais e anidrido sulfuroso [11].

O álcool etílico juntamente com a água e o glicerol são os componentes mais importantes no vinho. O álcool etílico e o glicerol em proporção de 5 a 10 g.L⁻¹ são provenientes da fermentação alcoólica [12, 11]. Os principais ácidos orgânicos encontrados são D-tartárico, L-málico e L-cítrico,

provenientes da uva, e succínico, láctico e acético, provenientes da fermentação. Alguns outros ácidos são encontrados em pequenas quantidades; a acidez no vinho é formada por alguns aldeídos como o tartárico, málico, láctico, succínico e cítrico. O ácido acético é o principal componente para a acidez volátil do vinho [13, 11].

Os principais constituintes de sais do vinho são os ânions minerais, sulfato, fosfato, cloreto e sulfito, e, os orgânicos, tartarato, malato e lactato, além de alguns cátions como o K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} [13, 11]. As substâncias nitrogenadas apresentam menor interferência no gosto do vinho, contudo são meios nutritivos indispensáveis às leveduras e bactérias. Entre os compostos nitrogenados se destacam as proteínas, os polipeptídeos e os aminoácidos. Algumas vitaminas encontradas no vinho são a tiamina, riboflavina, ácido pantotênico, pirodoxina. [13,11, 10].

2.3 METAIS CONTAMINANTES DO VINHO

A presença de metais no vinho pode ocorrer de forma natural, em que os metais presentes no solo são transferidos para o fruto através das raízes. Elementos como cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e sódio (Na), indispensáveis para uvas de boa qualidade, apresentam-se em grandes concentrações no vinho. A transferência desses metais, via absorção radicular, depende de fatores tais como: maturidade das uvas, variedade, tipo de solo e condições climáticas. Já outros elementos, encontrados em baixas concentrações, conhecidos por influenciar características organolépticas dos vinhos, como por exemplo: cobre (Cu), cobalto (Co), lítio (Li), manganês (Mn) e estrôncio (Sr), podem ter origem ambiental ou antropogênica [13].

A presença de metais pesados no vinho está diretamente relacionada com o desenvolvimento da atividade industrial e com a poluição gerada. Ao longo do processo tecnológico, plantio, manejo, colheita, processamento, envase, distribuição e consumo, podem ocorrer contaminações de origem diversas: o uso de fertilizantes inorgânicos e orgânicos e de pesticidas utilizados na prática agrícola, à poluição ambiental, relacionada a deposição do material particulado presente no ar sobre as uvas, e a contaminação resultante do processo de vinificação [14].

O chumbo é um metal pesado que se encontra difundido no meio-ambiente, comumente detectado no solo, no ar, na superfície da água e na água subterrânea, bem como nos diversos sistemas biológicos. As diferentes concentrações de chumbo verificadas nas etapas do processamento do vinho podem refletir as condições adequadas ou não dos equipamentos como esmagadores, pressurizadores, fermentadores abertos e, ainda, tipos de materiais utilizados para armazenagem e envase. Os fatores mais importantes que afetam a concentração de chumbo são a mistura de vinhos e o uso de alguns aditivos que contêm traços de chumbo, os quais evidenciam a baixa qualidade dos cuidados de processamento [14].

2.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS NO VINHO

A determinação de metais em vinhos é de grande importância para o controle da qualidade e da autenticidade dos vinhos, e para conhecer o grau de biodisponibilidade e toxicidade dos metais. A presença de metais em vinho pode influenciar o processo de fabricação ou pode mudar o sabor e a qualidade do produto final [14].

A determinação de metais, na maioria das matrizes, é realizada por técnicas de espectrometria atômica. Dentre as mais utilizadas estão a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (CVG AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP MS). Estas técnicas são amplamente discutidas na literatura, para a determinação de metais nos diferentes tipos de substâncias.

Os níveis máximos de metais em vinho são estabelecidos por órgãos fiscalizadores. Um dos mais importantes órgãos a nível mundial, *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin* - OIV, regula a produção e comercialização de vinho no mundo [15]. No Brasil, os limites para concentração dos elementos, tanto macros como traços, no vinho são estabelecidos através do Decreto Federal nº. 99.066 de 08 de março de 1990, que regulamenta a Lei nº 7678, 8 de novembro de 1988 [8]. O Mercado Comum do Sul (MERCOSUL), importante

grupo econômico dos países da América do Sul também estabelece limites para concentrações de metais em vinhos comercializados entre os países que pertencem ao grupo [16]. A Tabela 1 apresenta os teores máximos aceitáveis de metais em vinho pela OIV, Legislação Brasileira e Mercosul.

Tabela 1: Limites máximos, em mg L⁻¹, de metais em vinho estabelecidos pela OIV, Legislação Brasileira e MERCOSUL.

	OIV ^a	Brasil ^b	MERCOSUL ^c
Metais		(mg.L ⁻¹)	
Chumbo (Pb)	0,15	0,3	0,3
Cádmio (Cd)	0,01	0,01	0,01
Zinco (Zn)	5,0	5,0	5,0
Cobre (Cu)	1,0	1,0	1,0
Arsênio (As)	0,2	0,2	0,2

Fonte: Próprio autor.

A determinação de metais não é trivial e geralmente necessita de etapa de pré-concentração, principalmente na análise por técnicas menos sensíveis. Pesquisas que visem o desenvolvimento de métodos alternativos de baixo custo com materiais naturais, tais como argilominerais, que possam ser eficientes para pré-concentração de metais vem se tornando uma tendência a ser explorada.

2.5 ARGILAS

As argilas fazem parte dos vários tipos de solos e são importantes constituintes da crosta terrestre, podendo ser encontrada em seu estado puro ou conjugada a outros minerais. Estas são formadas por rochas sedimentares, pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar. O termo argila não tem significado genérico: é usado para os materiais que são o resultado do intemperismo, modificações de caráter físico

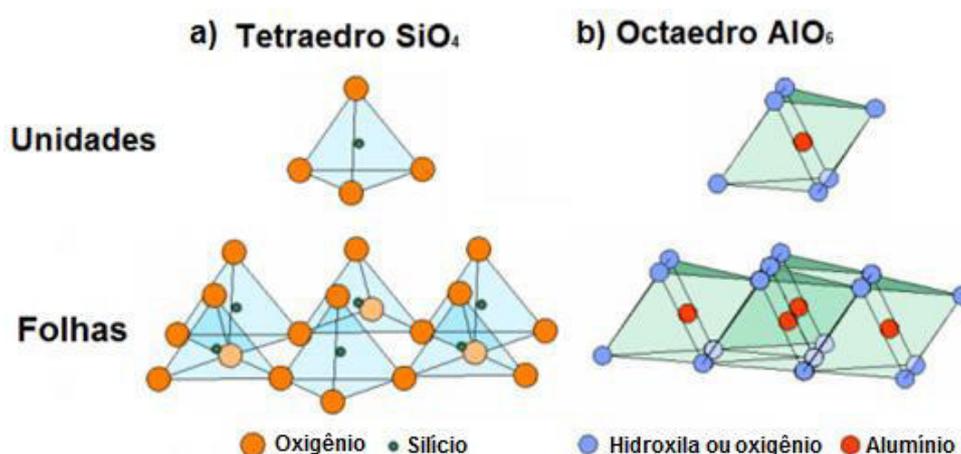
(degradação) e químico (decomposição) que as rochas sofrem, da ação hidrotérmica ou se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos [17].

A composição mineralógica e sua forma estrutural é o que define suas diferentes propriedades, assim cada argila carrega em si propriedades distintas tais como: elevada área superficial, excelente capacidade de troca catiônica, plasticidade dentre outras, isso se dá devido às variadas condições geológicas de formação, o que contribui para o grande número de espécies de argilas [18].

2.2 ARGILOMINERAIS

Argilominerais são os minerais constituintes das argilas, geralmente cristalinos formados por silicatos de alumínio hidratados podendo conter outros elementos como magnésio, ferro, cálcio e potássio. As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por folhas de tetraedros de silício e oxigênio, Figura 2 (a), e folhas de octaedros de alumínio e hidroxilas, Figura 2 (b), ambas em arranjo hexagonal [17].

Figura 2: Tetraedros de silício e oxigênio (a); Octaedros de alumínio e hidroxilas (b).



Fonte: adaptado de Silva et al, 2018.

Os argilominerais cristalinos podem ser divididos em duas classes: os silicatos de estrutura lamelar e os silicatos de estrutura fibrosa, como ilustrado na Tabela 2. Os silicatos de estrutura lamelar são divididos em duas famílias: a) que compreendem as camadas 1:1, quando apresentam na estruturação de

suas lamelas apenas uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, que se inserem o grupo da caulinita, serpentina; e b) camadas 2:1, quando da presença de duas folhas tetraédricas e entre estas está condensada uma folha octaédrica, que se inserem o grupo das esmectitas, vermiculitas e micas. Os silicatos de estrutura fibrosa 2:1 em que se tem o grupo da paligorsquita (atapulgita) e sepiolita [17].

Tabela 2: Classificação dos argilominerais

Classe geral	Família	Grupo	C. Otaédrica	Argilomineral	
Estrutura Lamelar	Difórmicos	Caulinita	Dioctaédrica	Nácrita, Caulinita e Haloisita	
	1:1	Serpentina	Trioctaédrica	Antigorita e Crisotila	
			Dioctaédrica	Montimorilonita	
		Vermiculita	Dioctaédrica	Vermiculita	
			Trioctaédrica	Vermiculita	
	Trifórmicos	Mica	Dioctaédrica	Muscovita-ilita, Flogopita	
	Estrutura Fibrosa	2:1	Talco	Dioctaédrica	Pirofilita
				Trioctaédrica	Talco
			Clorita	Dioctaédrica	Dombassita
				Trioctaédrica	Clinocloro, Chamosita
Paligosquita			Trioctaédrica	Paligosquita	
Septiolita	Trioctaédrica	Septiolita			

Fonte: BAILEY et al, 1971.

Os materiais argilosos tem sido alvo de inúmeras pesquisas científicas nas últimas décadas. Aproximadamente 80% dos trabalhos de pesquisa relacionados a materiais argilosos estão relacionados a aplicações de haloisita

em comparação com 20-40% dos trabalhos em outros materiais argilosos, tais como zeolitas e diatomita [1].

2.3 HALOISITA

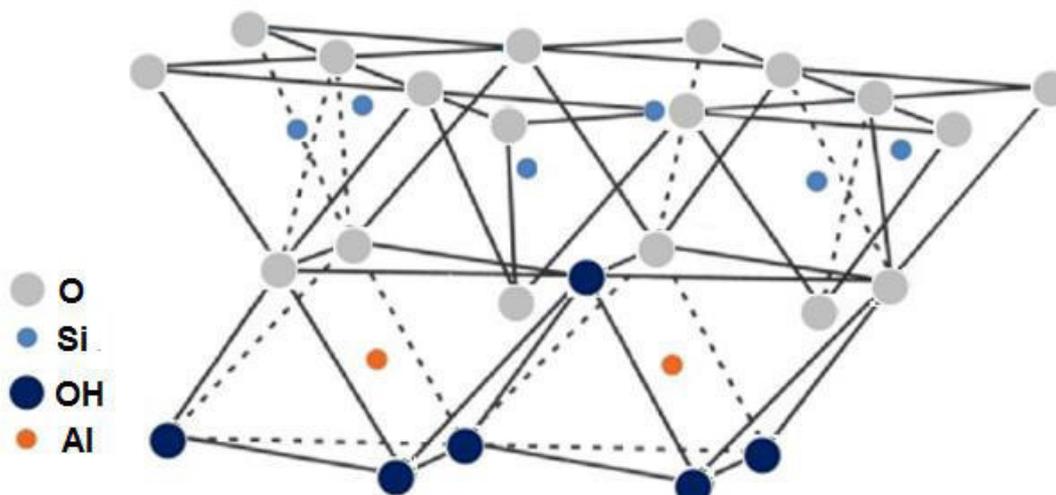
A haloisita ocorre naturalmente em solos derivados de material vulcânico, em clima tropical úmido e regiões subtropicais. É formado a partir de alterações hidrotermais, intemperismos físicos e químicos de rochas ultramáficas, vidro vulcânico e pedra pomes [19].

A haloisita pode ser encontrada em várias regiões do planeta, porém depósitos de haloisita que apresentem elevado grau de pureza e sejam economicamente interessantes são raros de serem encontrados. Os principais depósitos são na Nova Zelândia e Estados Unidos [1].

No Brasil a maior ocorrência de haloisita é nas regiões Sudeste e Sul, nos municípios onde foi constatada por microscopia eletrônica de transmissão (ou de varredura) a presença de teor significativo de haloisita tubular em caulins, a maioria desses depósitos é explorada comercialmente [20].

A haloisita é um aluminossilicato polimorfo do grupo do Caulim. A diferença entre a haloisita e caulinita consiste, basicamente na quantidade de molécula de água existentes entre as camadas do material. A fórmula teórica da haloisita é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O}$, com $n=0$ ou 2 para a haloisita anidra ou hidratada respectivamente [21]. A Figura 3 mostra que a camada formadora do material é composta por tetraedros de silício ligados a octaedros de alumínio.

Figura 3: Estrutura cristalina da bicamada $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.



Fonte: adaptado GAAZ et al., 2016.

As morfologias possíveis para a haloisita são esferóides, placas, tubos ocios e prismas maciços. A morfologia predominante da haloisita é em forma de tubos, esses podem apresentar-se longos e finos, curtos e grossos ou emergentes de outros tubos. A haloisita tubular é geralmente derivada de materiais cristalinos, tais como feldspatos e micas [20].

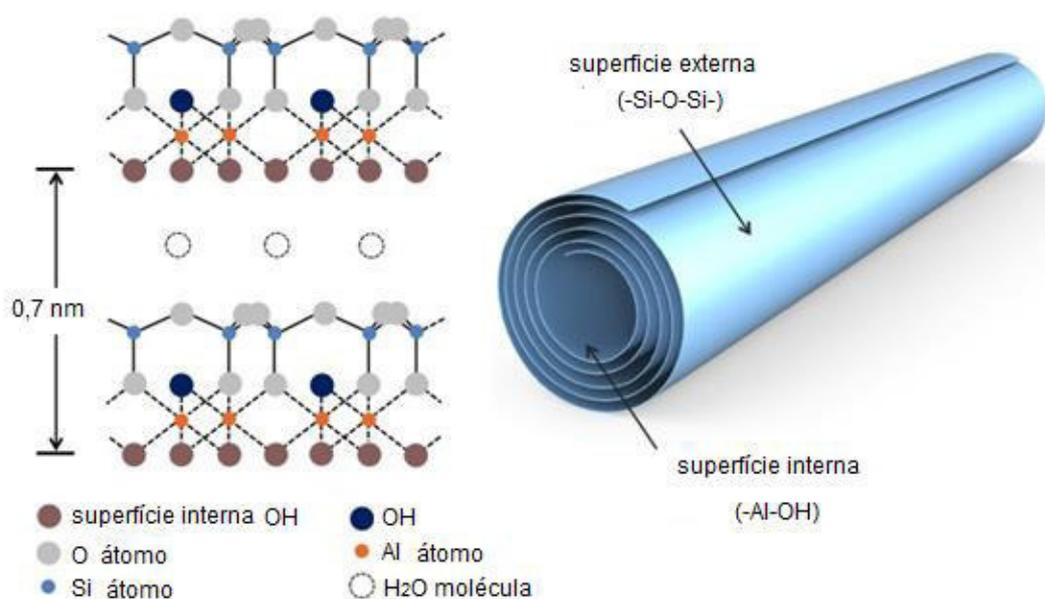
2.4 NANOTUBOS DE HALOISITA – HNTS

A morfologia da haloisita parece estar relacionada com as condições de cristalização, composição química e ocorrências geológicas, sendo a morfologia tubular, Figura 4, a dominante [22]. Os HNTs apresentam nanoestrutura tubular oca com diâmetro externo, geralmente, entre 40 - 70nm, diâmetro interno entre 10 - 40nm e comprimento variando entre 0,2 - 2 μ m [23]. Possui fórmula molecular, $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, semelhante à da Caulinita, porém com maior quantidade de moléculas de água entre as camadas e com proporção atômica entre Al e Si de 1:1. A superfície externa é constituída por átomos de Si – O – Si, enquanto a superfície interna é composta por grupos Al-OH [24].

Apesar do crescente número de aplicações tecnológicas e investigações sobre as propriedades físicas dos HNTs, ainda não há um mecanismo consistente que possa explicar o motivo de sua estrutura tubular [25], porém uma interpretação possível seria a repulsão entre as cargas provenientes

das ligações Si–O–Si, existente na superfície externa, associado a uma incompatibilidade entre as folhas tetraédrica e a octaédrica relacionada ao compartilhamento de oxigênio na camada 1:1 [26]. A forma tubular reduz as tensões internas originadas no retículo cristalino devido ao desajuste dimensional entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Mesmo após desidratação com temperaturas entre 70 a 100°C a estrutura formada é irreversível [27].

Figura 4: Estrutura cristalina do HNT.



Fonte: <<http://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/>>. Acesso em: 23 maio. 2019.

Os HNTs apresentam um excelente potencial de aplicação em diferentes campos, tais como bionanocompósitos [28], adsorção e catálise. Podemos justificar a utilização dos HNTs nessas áreas devido à sua abundância natural, boa biocompatibilidade [29], baixo custo e estrutura tubular única.

Em consequência de sua singularidade esse material tem se apresentado como alternativa importante em aplicações biomédicas, como por

exemplo, sistemas carreadores de fármacos [30,31]. Através de estudos realizados *in vivo* [32] e *in vitro* [33] foi confirmado a não toxicidade do material.

2.5 TRATAMENTO DOS ARGILOMINERAIS

Argilominerais podem ser modificados por processos físicos, como tratamentos mecânicos que alteram o tamanho da partícula e por consequência a área superficial, processos térmicos, onde se tem alteração da estrutura química e cristalinidade do material e por processos químicos, onde há substituição de íons e modificação moderada na composição química do material [34].

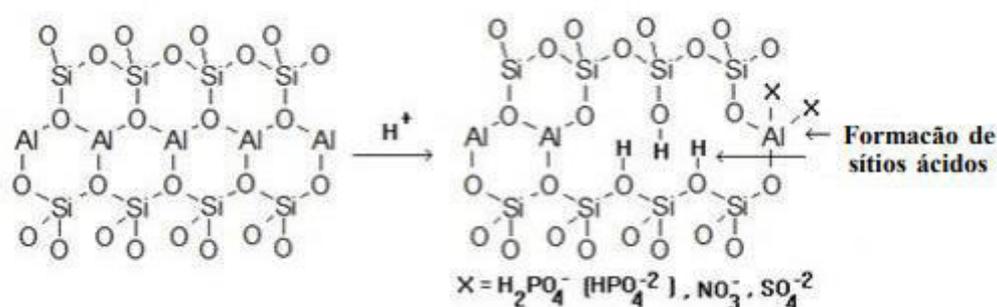
2.5.1 Tratamento ácido

As propriedades dos argilominerais podem ser ajustadas através da modificação da superfície interna por meio de ativações ácidas [35]. Ativação ácida pode melhorar significativamente a área específica superficial, e a porosidade do argilomineral. O tratamento com ácido pode ser dividido em duas etapas, a substituição de cátions trocáveis e a lixiviação de Al da folha octaédrica com destruição parcial do argilomineral [36].

Com a lixiviação dos íons metálicos ocorre uma abertura parcial da estrutura, originando dois tipos de sítios ácidos, o primeiro mais acessível, ou seja, na parte externa, aberto pelo processo de delaminação, o segundo fica situado entre as lamelas e apenas solventes capazes de inchar o argilomineral tem acesso a esses sítios [37].

Devido à abertura parcial da estrutura, esse tipo de modificação, também confere aos argilominerais um aumento significativo da área superficial [38]. O processo de formação de sítios ácidos pelo processo de ativação ácida é representado pela Figura 5.

Figura 5: Formação de sítios ácidos pelo processo de ativação ácida.



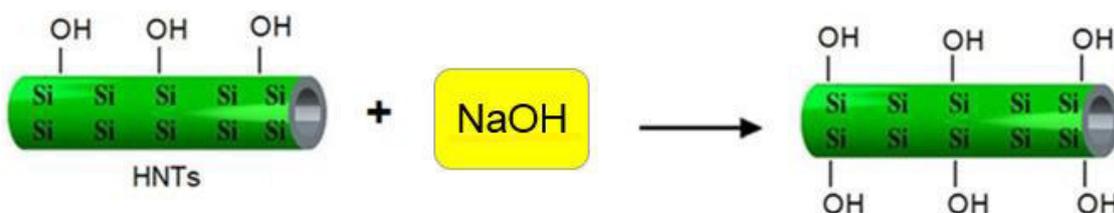
Fonte: Adaptado de WILSON; CLARK, 2000.

2.5.2 Tratamento básico

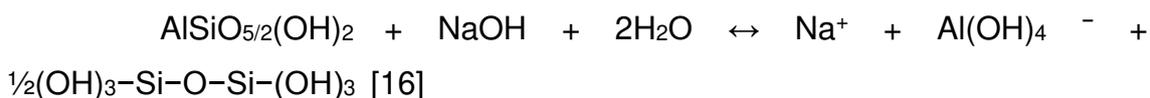
Como a densidade dos grupos hidroxila presentes na superfície externa dos argilominerais é muito menor do que na superfície interna, estes tendem a formar aglomerados indesejáveis quando dispersos em solventes polares. Assim, é necessário propor um método eficaz para aumentar a densidade do grupo hidroxila na superfície externa dos argilominerais, afim de que todo seu potencial possa ser explorado [39].

A Figura 6 ilustra a reação dos HNTs com NaOH. A superfície externa dos HNTs é estruturalmente semelhante a sílica, uma das possíveis alternativas para maximizar a densidade dos grupos hidroxilas na superfície externa é o uso do hidróxido de sódio. Em que o NaOH deve reagir com os tetraedros de sílica formando grupos silanóis (Si – OH) [40]. Pode-se observar que os HNTs já apresentam em sua superfície externa grupos hidroxilas, entretanto após o tratamento básico percebe-se um aumento na concentração de OH.

Figura 6: Reação entre $\text{AlSiO}_{5/2}(\text{OH})_2$ e o NaOH.



Fonte: adaptado H Peng et al, 2017.



Em que:

$(\text{OH})_3\text{-Si-O-Si-(OH)}_3$ = grupo superficial siloxano.

2.6 FUNCIONALIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

As formas mais comuns de modificar argilominerais são a pilarização de argilas, em que ocorre à inserção de compostos químicos (cátions complexos) nos espaços interplanares que após calcinação criam estruturas porosas e rígidas dos respectivos óxidos metálicos [41]; adsorção de cátions orgânicos por troca catiônica que provoca a modificação superficial da argila com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa [42] e imobilização de molécula com grupos funcionais pela formação de ligação covalente nas bordas dos cristais e/ou região interlamelar (funcionalização) [43].

O principal objetivo da modificação química de superfície inorgânica é associar as propriedades da matriz, no caso a argila, com àquelas do agente modificador imobilizado covalentemente na superfície. Consequentemente, o material resultante apresentará características da matriz inorgânica, como resistência mecânica, térmica, química, porosidade com a da parte orgânica incorporada, que pode conter grupos funcionais específicos de acordo com a aplicação desejada [44].

2.7 FUNCIONALIZAÇÃO DE HNTS.

Tang e colaboradores (2011) estudaram a organofuncionalização dos HNTs com organofosforados com o objetivo de verificar a reação dos grupos hidroxilas presentes no HNTs e os grupos ácido fosfônicos presentes no PPA [45].

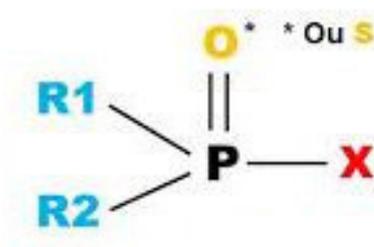
O sucesso da organofuncionalização depende fortemente de alguns fatores, tais como a reatividade da superfície dos argilominerais, que está diretamente relacionado com a densidade de superfície de hidroxila, e das

características do composto orgânico escolhido, como por exemplo, o número de grupos funcionais. [46].

Os organofosforados são aqueles que, além do fósforo, contêm pelo menos um átomo de carbono. Eles constituem um grande grupo de produtos químicos utilizados nos últimos 60 anos para proteger a agricultura, a pecuária e saúde humana. A química dos heterociclos organofosforados sempre atraiu muita atenção por causa de suas potenciais propriedades biológicas únicas, como pesticidas sistêmicos, antifúngicos, antibacterianos, antiparasitários, antivirais, antiinflamatórios, antitumoral, anti-hipertensivos e antioxidantes [47].

Os organofosforados (OFs) são, principalmente, ésteres de ácido fosfórico e seus derivados. A estrutura química geral de um organofosforado, ilustrado na Figura 7, compreende um átomo central de fósforo (P) e a ligação característica envolvendo um grupo fosforila (P = O), ou um grupo tiofosforila (P = S) ou um grupo selenofosforila (P=Se) [47]. O grupo X, pode ser representado por halogênios, grupos aminas, etc. Os grupos R1 e R2, geralmente são representações de grupos alcoxila [47].

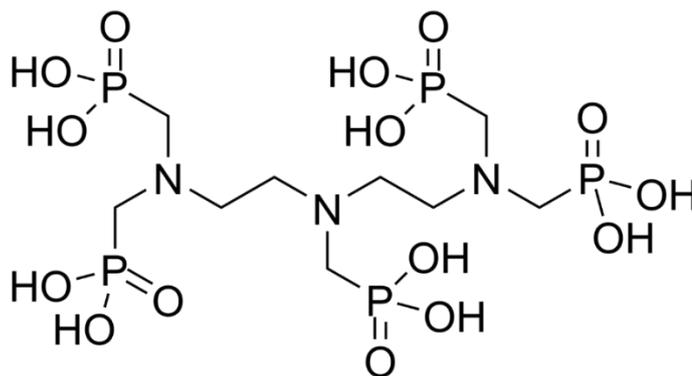
Figura 7: Estrutura geral dos OFs.



Fonte: Próprio autor.

Os organofosforados são considerados um importante grupo de ligantes que demonstram uma combinação única de propriedades [48]. Dentre estes podemos citar o ácido dimetil triaminopentametileno fosfônico (DTPMP), Figura 8, fórmula molecular $C_9H_{29}N_3O_{15}P_5$, que por apresentar em sua estrutura vários grupos fosfonato e três grupos amina, é considerada um aminopolifosfonato [49].

Figura 8: Fórmula estrutural da DTPMP.

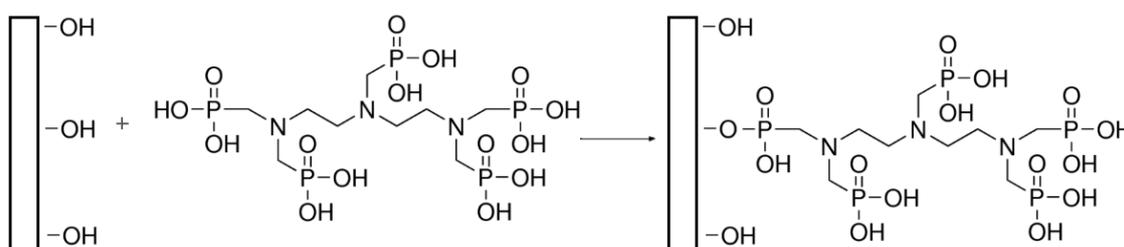


Fonte: Próprio autor

Devido à facilidade com que seus grupos fosfonatos se ligam a porções orgânicas de outras moléculas, formando compostos de alta estabilidade e baixa toxicidade, bem como sua capacidade de se ligar a diferentes cátions metálicos sob diferentes condições [48,50] a DTPMP é um inibidor de incrustações rentável utilizado em várias aplicações industriais, tais como tratamento de água industrial e detergentes. Além disso, mostra boa estabilidade na presença de cloro, bem como propriedades de inibição da corrosão na presença de zinco e outros fosfatos. A DTPMP também pode ser usada como agente quelante na indústria têxtil [51]. Já existem registros na literatura da sua aplicação em nanotecnologia e medicina [52, 53].

A DTPMP pode ser considerada um potencial grupo de ancoragem em superfícies hidroxiladas, Figura 9, devido a capacidade que apresenta de reagir com substratos inorgânicos na presença de solventes variados, incluindo água [54].

Figura 9: Ancoramento da DTPMP na superfície dos HNTs.



Fonte: Próprio autor

Já existem relatos na literatura de HNTs organofuncionalizados usados como nano-adsorventes tanto para remoção de contaminantes orgânicos, tais como corantes [56] quanto contaminantes inorgânicos, tais como metais pesados [57]. Entretanto, ainda não existem estudos de materiais híbridos baseados na interação entre HNTs e compostos organofosforados para obtenção de nanosistemas híbridos que possam ser utilizados como material adsorvente no tratamento de efluentes líquidos contaminados com metais pesados.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Apresentar uma estratégia de funcionalização dos HNTs com o composto organofosforado DTPMP e avaliar sob que condições ocorre de forma mais favorável a funcionalização HNTs@DTPMP, bem como a capacidade de remoção de metais pesados em soluções aquosas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar sob que condições ocorre de forma mais favorável a funcionalização HNTs@DTPMP;

Ajustar as propriedades dos HNTs por meio de ativações ácidas e básicas, afim de potencializar o processo de funcionalização;

Investigar a morfologia e a cristalinidade do material através das caracterizações por MEV, MET e DRX.

Investigar a estrutura química das diferentes amostras de HNTs utilizando a técnica de FTIR;

Avaliar o percentual de carbono e nitrogênio nas amostras funcionalizadas por meio da microanálise elementar;

Analisar a estabilidade térmica dos nanotubos modificados e avaliar a interação da DTPMP com o HNT;

Mensurar a área superficial e o volume total de poros dos nanomateriais utilizando a adsorção/dessorção de nitrogênio;

Avaliar a capacidade que o material híbrido apresentará para remoção de Pb^{+2} em amostras de vinho.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

Caulim, argila em partículas nanométricas, ($H_4Al_2O_9Si_2.H_2O$), Ácido dietilenotriamino pentametileno fosfônico, (DTPMP), 50%, Sigma – Aldrich; Peróxido de Hidrogênio P.A (H_2O_2), Vetec, Hidróxido de Sódio P.A (NaOH), Dinâmica; Ácido Clorídrico (HCl), Synht, 37%.

4.2. PURIFICAÇÃO DOS HNTS.

Foi utilizado 200 mL de uma solução PA de H_2O_2 30%, em seguida foram adicionados 6,00g de HNTs e a mistura foi agitada magneticamente durante 1h. A dispersão de HNTs foi submetida a banho de ultrassom por 10min antes de passar por um processo de centrifugação afim de separar os HNTs da fase líquida. Os HNTs purificados resultantes foram secados a $110^\circ C$ por 12h em um forno e depois seco a $60^\circ C$ em uma estufa por mais 12h [39].

4.3. TRATAMENTO BÁSICO DOS HNTS.

2,00g dos nanotubos purificados foram dispersos em 100mL de água ultrapura ($18,2 \mu S.cm^{-1}$) e em seguida foram adicionados 58mg de NaOH. A mistura foi agitada magneticamente durante 24h em temperatura ambiente. Os HNTs hidroxilados foram separados por centrifugação e lavados com água destilada várias vezes até atingir o pH 7. Os HNTs foram então levados ao forno a $110^\circ C$ por 12h, em seguida a estufa a $60^\circ C$ por mais 12h [39].

4.4. TRATAMENTO ÁCIDO DOS HNTS.

2,00g dos nanotubos purificados foram dispersos em 100mL de uma solução aquosa de HCl 6mol/L e a mistura foi agitada magneticamente durante 2h em temperatura ambiente. Os HNTs resultantes do tratamento ácido foram separados por centrifugação e lavados com água destilada várias vezes até

atingir o pH 7. Os HNTs foram então levados ao forno a 110°C por 12h em seguida a estufa a 60°C por mais 12h [58].

4.5. FUNCIONALIZAÇÃO DOS HNT COM DTPMP

Foram preparadas três soluções aquosas de DTPMP e de HNTs em uma razão mássica de 1, 86:1,00. Inicialmente foi utilizado um béquer para auxiliar a pesagem das amostras de DTPMP. Em um balão de 250 mL foi feita a dissolução da DTPMP em água destilada e em seguida foi adicionado o HNT. O sistema foi colocado sob refluxo e mantido sob agitação em banho de óleo a 100°C durante os intervalos de: 25h (amostra 1), 15h (amostra 2) e 5h (amostra 3). O material resultante foi lavado com água destilada em um sistema de filtração a vácuo [59]. Por fim, as amostras resultantes foram secas em dessecador e nomeadas como HNT@DTPMP1, HNT@DTPMP2 e HNT@DTPMP3 de acordo com os intervalos de tempo de 25h, 15h e 5h respectivamente.

4.6. TESTES DE CAPACIDADE DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Aproximadamente 100 mg do material foi disperso em 40 mL de uma solução 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de Pb^{+2} em tampão 0,05 mol L^{-1} de biftalato de potássio pH 4,0. A mistura foi então agitada mecanicamente por 10 min e depois centrifugada por 10 min a 3800 rpm. O sobrenadante após a centrifugação foi rejeitado e então adicionou-se 2 mL de uma solução HNO_3 10% v v⁻¹ (~1,6 mol L^{-1}). A solução foi novamente agitada mecanicamente por 5 min e centrifugada por 10 min a 3800 rpm. O sobrenadante foi levado para análise por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

4.7. CARACTERIZAÇÕES

4.7.1. Difração de raios X

A análise foi feita com a amostra na forma de pó. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X PANalytical X'pert Pro MPD DRX utilizando

a radiação $K\alpha_1$ do cobalto ($\lambda = 1,78890100 \text{ \AA}$) com varredura do ângulo de 2θ de 10° até 100° a um passo de $0,013^\circ$ por 70s. O programa utilizado para identificação de fases cristalinas foi o HighScore Plus.

4.7.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Inicialmente a amostra foi homogeneizada, em almofariz com KBr, e prensada obtendo-se pastilhas as quais posteriormente foram analisadas em um equipamento Shimadzu modelo IRTracer-100, no modo de transmitância na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

4.7.3. Análise termogravimétrica

Através da técnica de TGA, foi possível analisar a perda ou ganho de massa da amostra monitorando o aquecimento em uma faixa de 25 a 900°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, gás (atmosfera) nitrogênio, com uma vazão de gás $50\text{mL}/\text{min}$. O equipamento utilizado foi Thermogravimetric Analyzer Q50V20.

4.7.4 Análise Elementar

Foi utilizado na o analisador elementar, no modo C, H, N - Perkin Elmer 2400 series II. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada análise foram obtidos valores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio. As amostras foram pesadas em balança analítica de precisão 10^{-4}g em cadinhos de estanho. Na presença de oxigênio em excesso, as amostras são queimadas completamente tendo Hélio como gás de transporte e reduzidas aos gases elementares CO_2 , H_2O , N_2 . O sistema conta com um forno de alta temperatura para completa combustão das amostras, retenção seletiva dos gases (separação por cromatografia frontal) e detecção dos gases por TCD (detector de condutividade térmica).

4.7.5 Adsorção/dessorção de Nitrogênio

Determinação das propriedades texturais dos sólidos: As medidas de área superficial específica, diâmetro e volume de poros foram obtidas a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio, em um aparelho BELSORP – mini II, BEL JAPAN, INC. As amostras foram desgaseificadas utilizando o equipamento BELPREP – flow II a 105 °C por 15 h em N₂, sendo posteriormente analisadas. Os cálculos das áreas superficiais foram obtidos a partir do método Brunauer, Emmet e Teller (BET). Os dados de volume de poros foram obtidos a partir do método Barrett- Joyner- Halenda (BJH).

4.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram utilizados o microscópio eletrônico de varredura quanta 450 FEG-FEI com detector de elétrons secundários e voltagem entre 15 e 20 kV e o microscópio eletrônico de varredura INSPECT 50 para a análise da morfologia. O pó foi disperso em uma fita de carbono sobre um stub e em seguida foi recoberto com uma película de ouro, 20 nm de espessura, na metalizadora Quorum – Q150T ES. A distribuição de tamanho foi determinada utilizando o programa de análise de imagem ‘image j’ a partir de diferentes micrografias da amostra HNTs.

4.7.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A amostra foi dispersa em água destilada. Foi retirada uma gota da mesma e colocada sobre uma grade (300 mesh) de cobre revestida com carbono e seca durante toda a noite sob condições ambiente. Foi utilizado para a análise o microscópio eletrônico HITACHI HT7700 TEM operando a uma voltagem de aceleração de 100kV. A distribuição de tamanho foi determinada utilizando o programa de análise de imagem ‘image j’ a partir de diferentes micrografias da amostra HNTs.

4.7.8 Espectrometria de absorção atômica com chama.

Foi utilizado para quantificação de chumbo um Fast Sequential Absorption Spectrometer (FAAS) (Varian AS 240FS, Mulgrave, Australia)

equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo e chama de ar-acetileno ($13 - 2 \text{ L min}^{-1}$). As medidas foram obtidas por lâmpada de cátodo oco (HCl) utilizando o comprimento de onda de 283,3 nm com abertura de fenda de 0,5 nm. A curva de calibração obtida por diluição sucessiva em HNO_3 10% v v⁻¹ de uma solução estoque de chumbo 1000 mg L^{-1} (AgroOrganics, Alemanha).

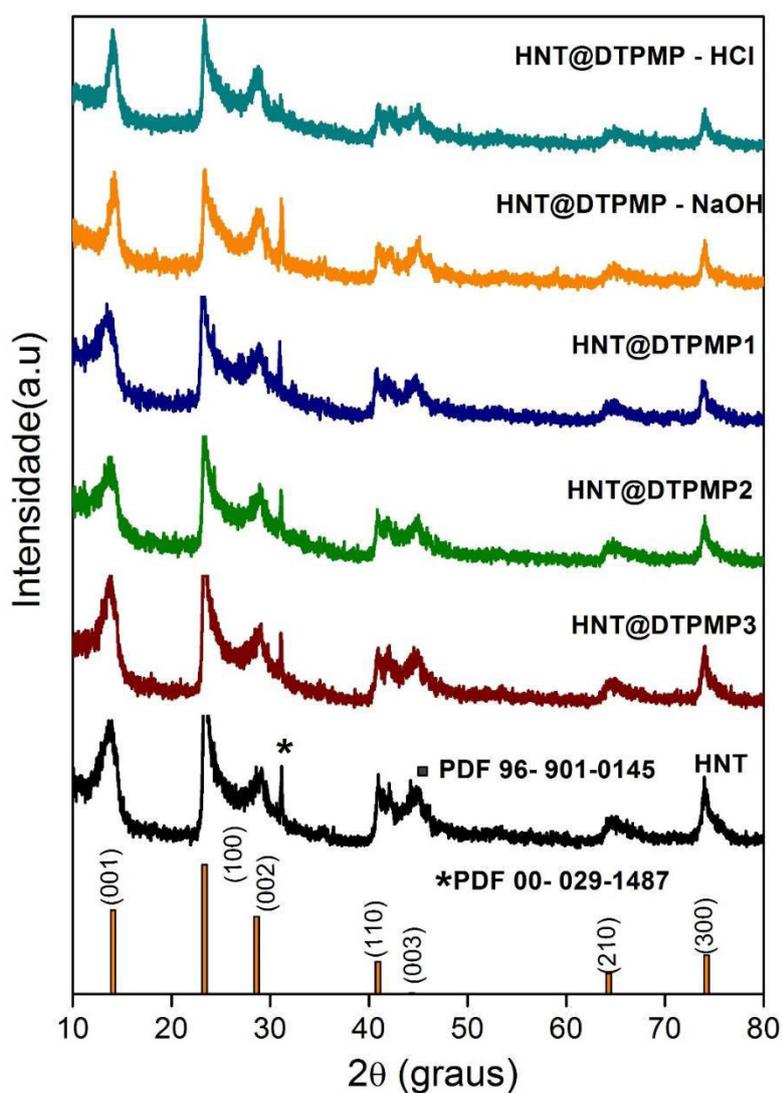
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS HNTS FUNCIONALIZADOS COM DTPMP

5.1.1 Difração de Raio X

A análise por DRX foi realizada para verificar a cristalinidade e a presença das fases nas diferentes amostras de HNTs antes e após a funcionalização. O difratograma das amostras é mostrado nas Figuras 10 e 11.

Figura 10: Padrão de difração para as diferentes amostras de HNT.



Fonte: Próprio autor.

O padrão de DRX de todas as amostras foi comparado ao padrão dos HNTs puros. Todas as amostras apresentaram picos em 2θ a 13° , 23° , 28° , 40° , 64° , 73° associados a estrutura cristalina hexagonal da Haloisita, em conformidade com os dados reportados pelo pelo “International Centre for Diffraction Data” (ICDD PDF Nº 00- 029- 1487), enquanto os picos em 2θ a 31° e 45° estão associados às estruturas cristalinas hexagonal do quartzo (COD PDF Nº 96-901-0145) e monoclinica da nácrita, (ICDD PDF Nº 00- 029- 1488) respectivamente.

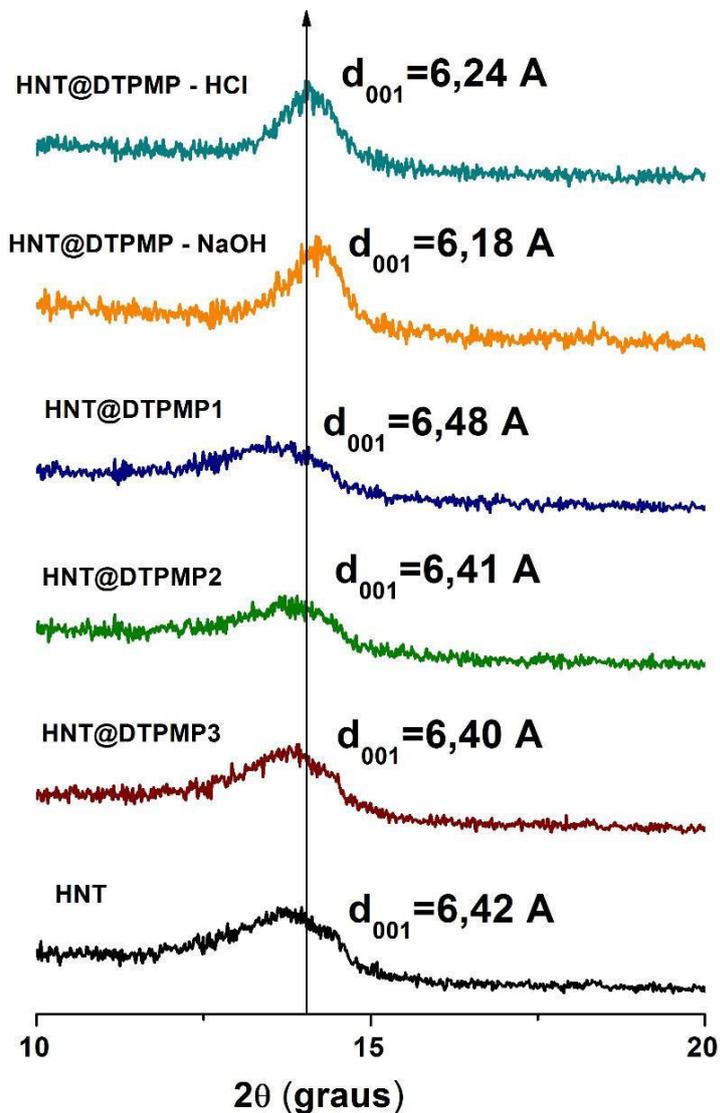
O padrão obtido apresenta picos largos e fracos devido à sua morfologia tubular, alto grau de desordem, tamanho pequeno do cristal e interstratificação das camadas com vários estados de hidratação [60].

Através da Figura 10 observa-se que não houve mudança significativa no espaçamento característico (d_{001}) entre as amostras. Isto pode ser um indício que tanto a funcionalização quanto a acidificação e basificação não ocorreram no espaçamento interlamelar.

Este resultado indica que a maior parte da camada intermediária da superfície interna dos grupos Al-OH dos HNTs não estavam disponíveis para funcionalização, uma vez que eles foram bloqueados pelas ligações de hidrogênio fortes entre as camadas. Com relação às outras reflexões características também é observado que não houve alteração dos picos com a acidificação, basificação e com a funcionalização. Porém, pode-se observar uma redução da intensidade relativa do pico em 2θ a 31° , na amostra acidificada (COD PDF Nº 96-901-0145).

:

Figura 11: Padrão de difração para as diferentes amostras de HNT.



Fonte: Próprio autor.

Através da Figura 11 pode-se observar que as amostras tratadas com ácido e base apresentam valores referentes a reflexão d_{001} próximo ao HNT natural. Este resultado sugere que tanto o tratamento ácido quanto o básico não promoveram alterações na estrutura dos grupos Al-OH, existentes na superfície interna dos HNTs. Portanto, a funcionalização possivelmente, ocorreu na superfície externa, nas bordas ou no lúmen dos nanotubos.

Pode-se observar que após o processo de funcionalização nem a acidificação, basificação ou a funcionalização alteraram as reflexões características da argila sugerindo que sua estrutura cristalina foi preservada.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O FTIR foi utilizado para investigar a composição química dos HNTs e detectar a presença da DTPMP nas amostras funcionalizadas. As Figuras 12 (a e b) apresentam os espectros das diferentes amostras de HNTs.

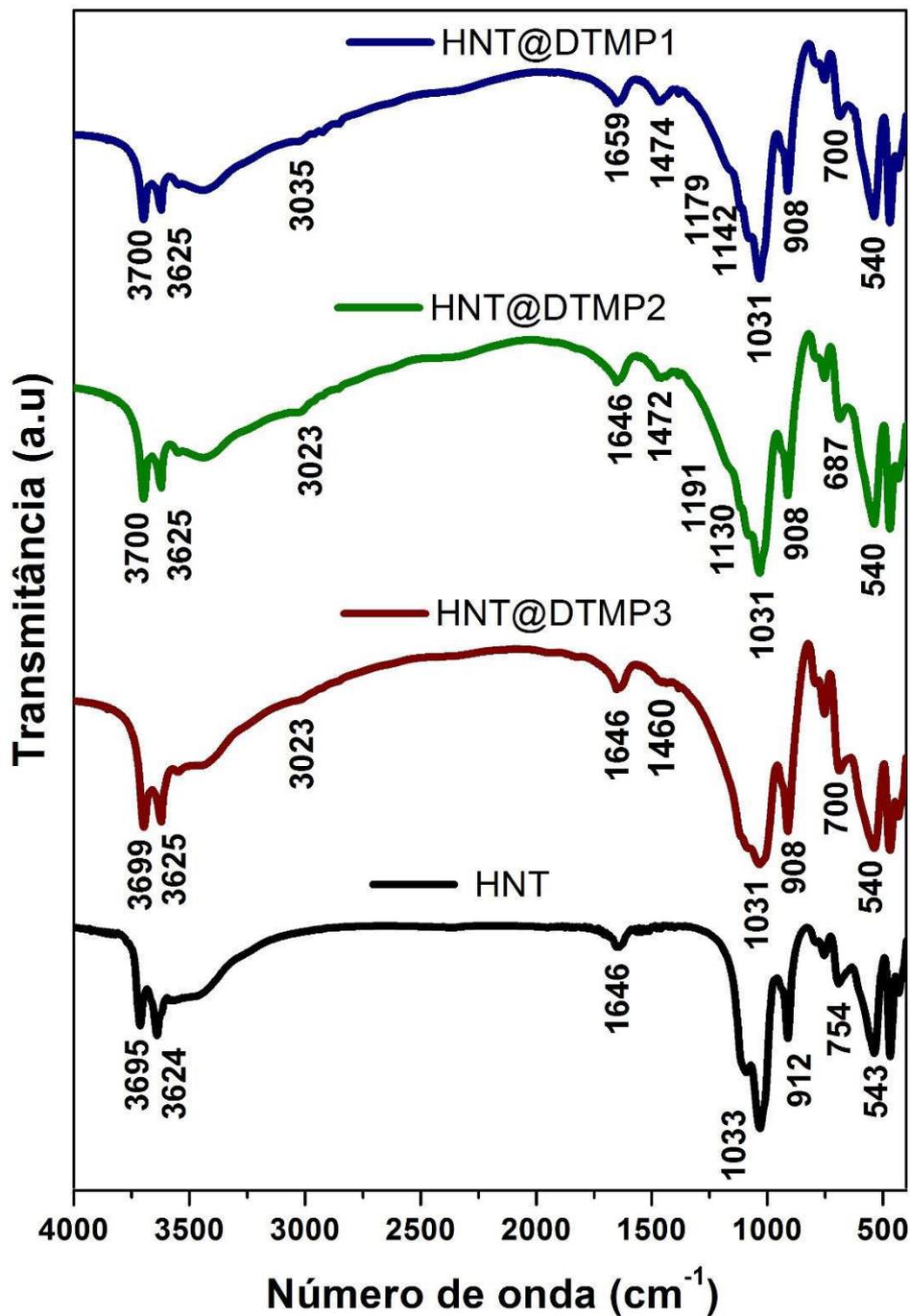
As medidas de absorção na região do infravermelho foram realizadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Todos os estiramentos e modos vibracionais dos grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados por espectroscopia FTIR. Os indícios de funcionalização podem ser evidenciados pelas modificações presentes nos espectros das amostras HNT@DTPMP1, HNT@DTPMP2 e HNT@DTPMP3 quando comparados com as bandas de absorção característica da amostra de HNT.

Na Figura 12 (a) as bandas observadas em 3695 e 3624 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos vibracionais de O-H dos grupos Al-OH, presente na superfície interna dos HNTs [61].

A banda a 1646 cm^{-1} foi atribuída a vibração de flexão da molécula de água entre as camadas. O modo vibracional observado em 1033 cm^{-1} corresponde a estiramento vibracional de Si-O (Si-O-Si e O-Si-O) [58]. A banda a 912 cm^{-1} é atribuída a deformação de O-H dos grupos Al-OH, enquanto as bandas 543 e 470 cm^{-1} correspondem a deformações de Al-O-Si e Si-O-Si respectivamente [61].

Após o tratamento com DTPMP pode – se observar pelos espectros das amostras de HNT@DTPMP1, HNT@DTPMP2 e HNT@DTPMP3, apresentados na Figura 12 (a), o surgimento de bandas a 3023 e 3035 cm^{-1} associadas a estiramentos assimétricos e simétricos de $-\text{CH}_2-$, respectivamente. Além dessa banda, também foi observado, em 1460, 1472 e 1474 cm^{-1} o dobramento simétrico do grupo $-\text{CH}_2-$. As bandas observadas em 1179, 1124 e 1088 cm^{-1} , podem ser atribuídas a estiramentos dos grupos P-OH.

Figura 12: (a) Espectro de absorção na região do infravermelho para as diferentes amostras de HNT funcionalizadas.

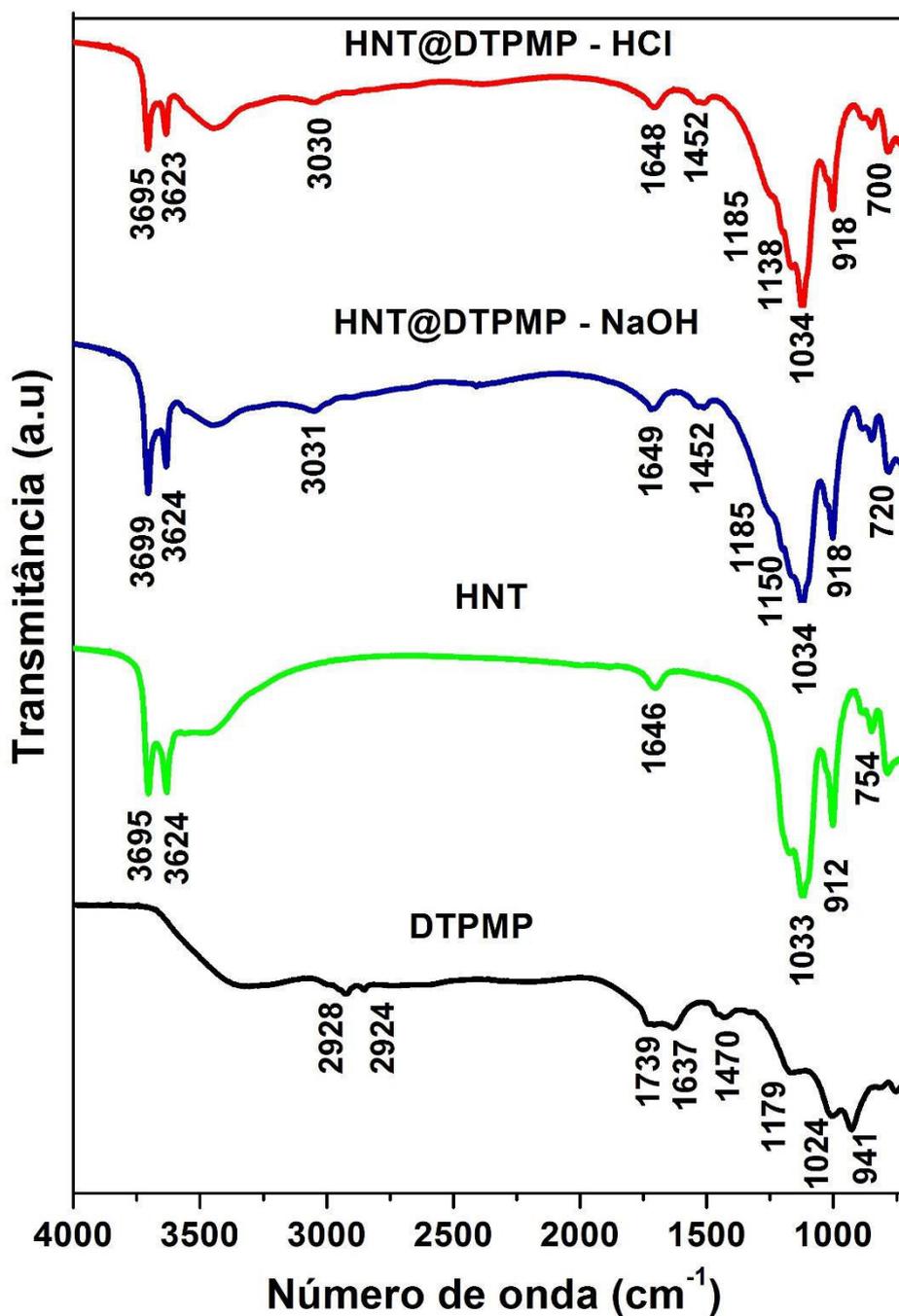


Fonte: Próprio autor.

Os espectros apresentados na Figura 12 (b) estão relacionados as amostras que foram submetidas a processos de ativação ácida e básica. A vibração referente a dobramento simétrico de $-\text{CH}_2-$ pode ser observada no número de onda 1450 cm^{-1} , ao passo que as bandas em 1183 , 1120 e 1083 cm^{-1}

¹ foram atribuídas aos estiramentos de grupos P–OH [62, 63]. A presença desses modos vibracionais nos espectros obtidos indica a funcionalização da molécula de DTPMP sobre os HNTs.

Figura 12: (b) Espectro de absorção na região do infravermelho para as diferentes amostras de HNT ativadas e funcionalizadas.

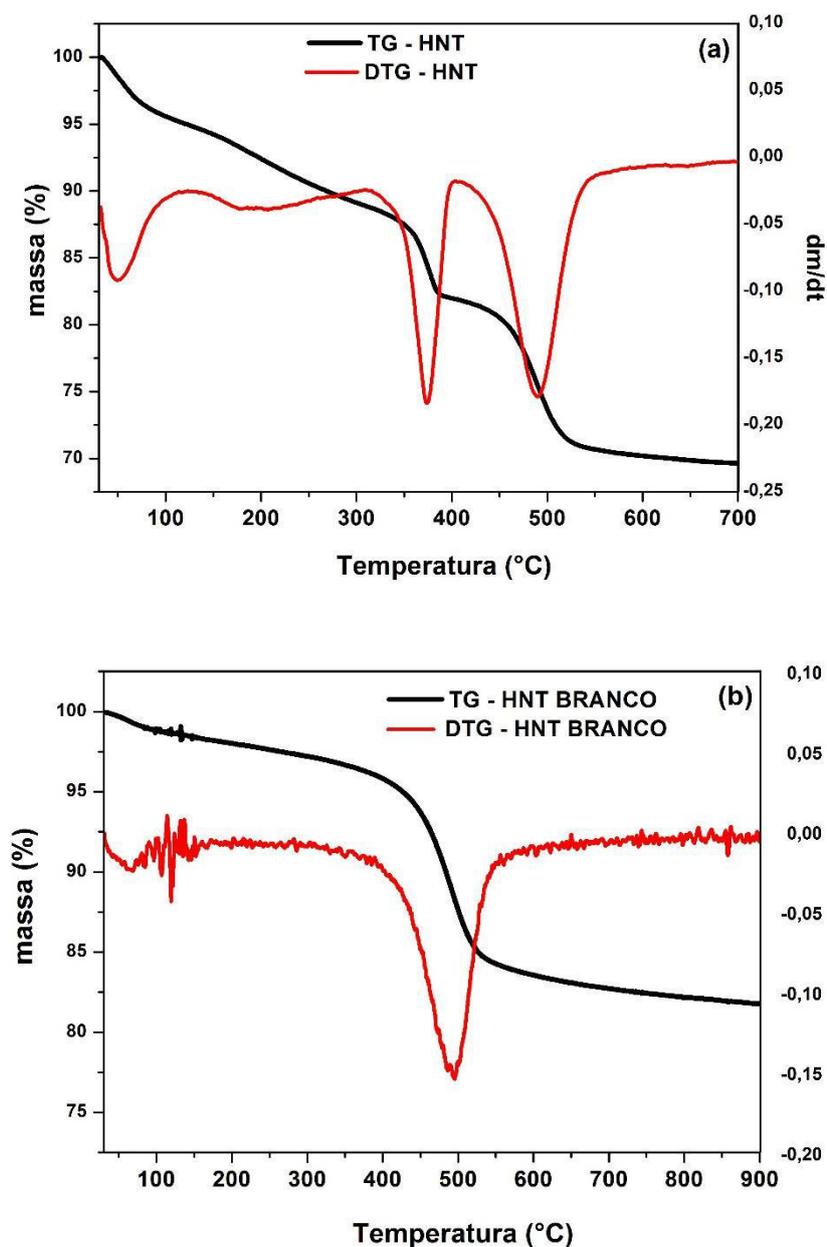


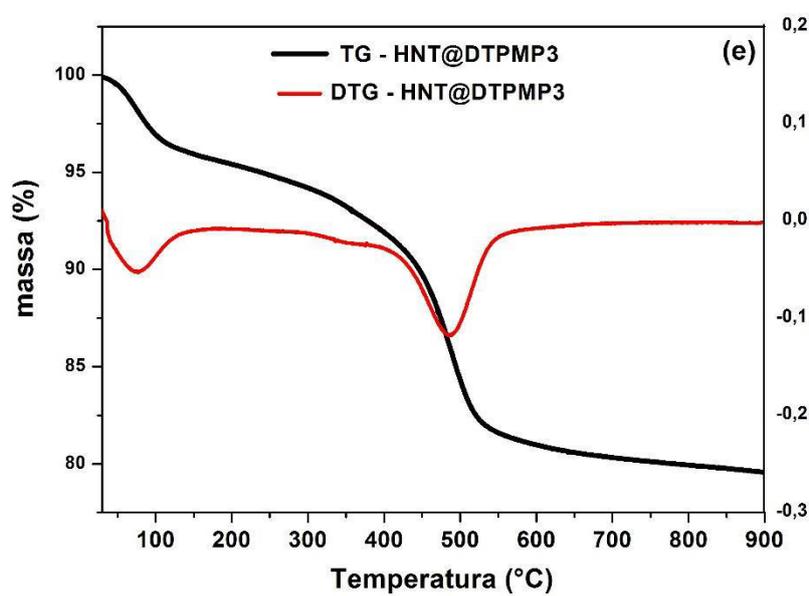
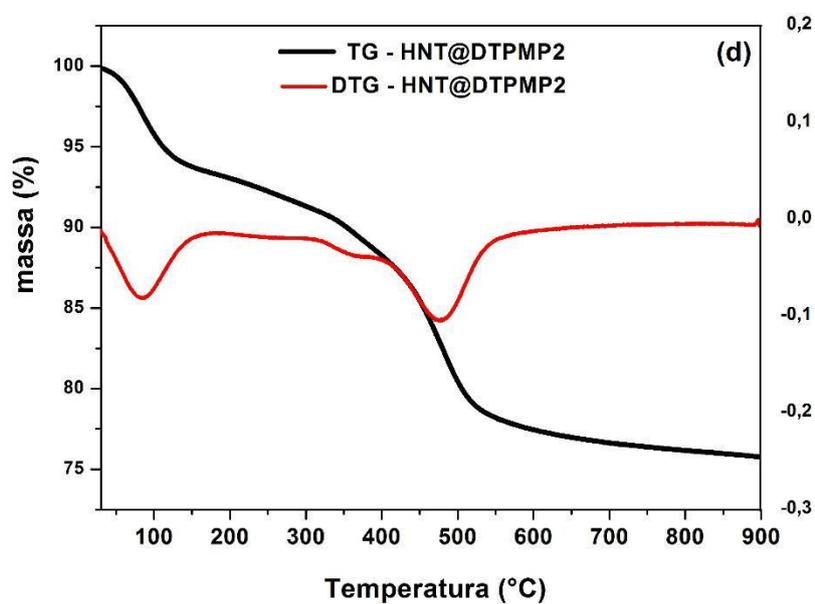
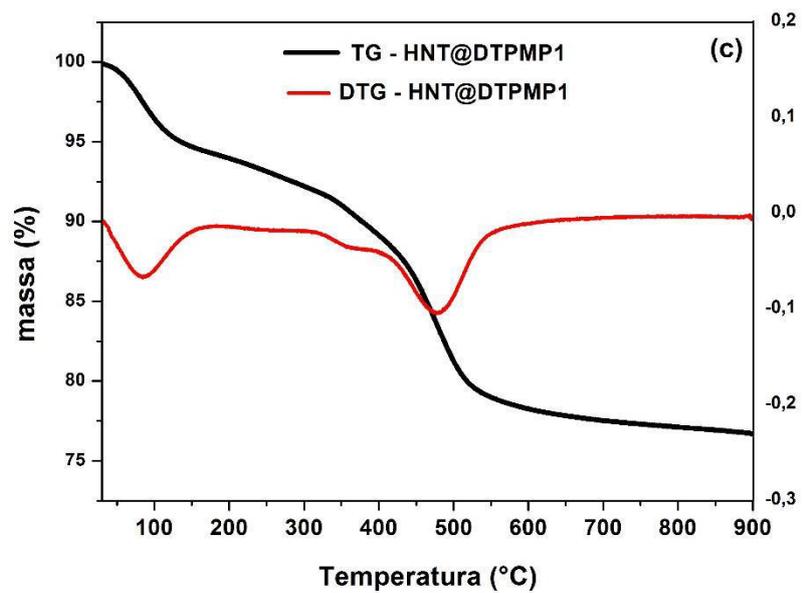
Fonte: Próprio autor.

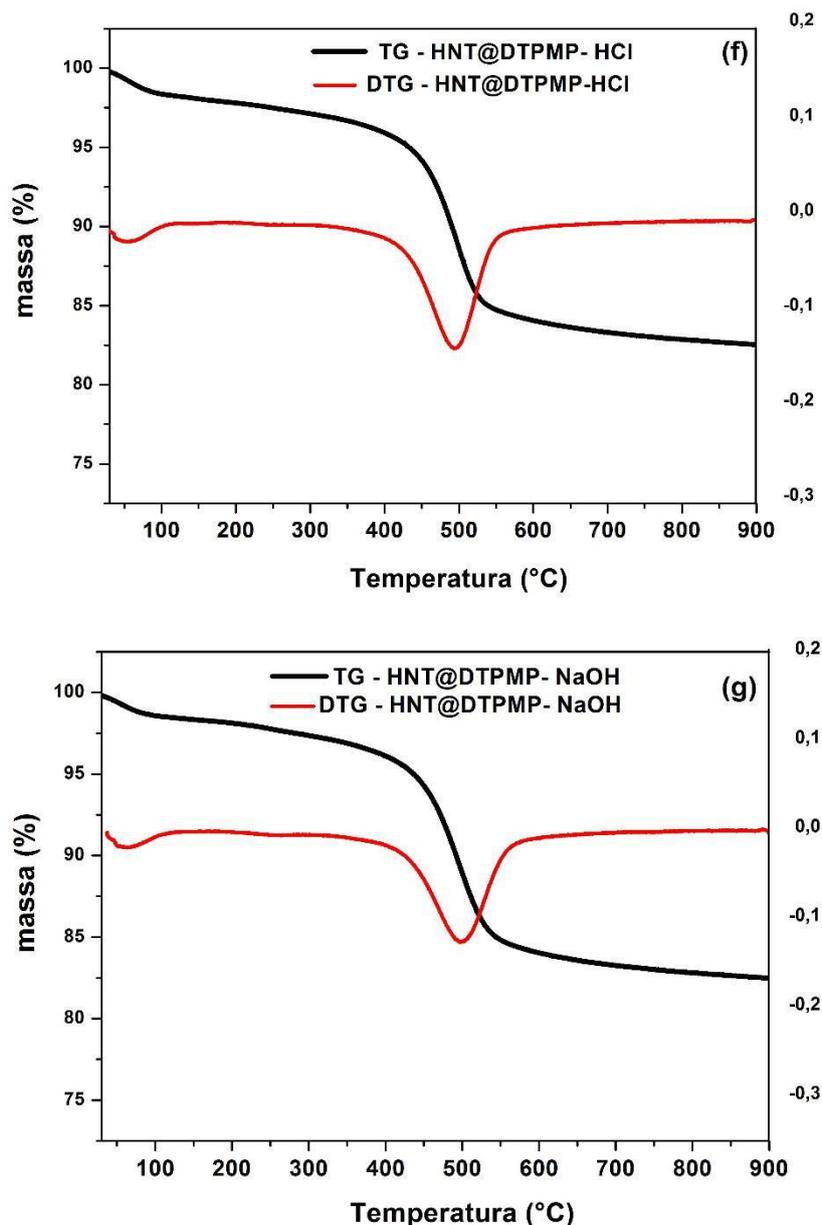
5.1.3 Análise Termogravimétrica

A TGA foi utilizado para investigar a variação de massa das diferentes amostras. As Figuras. 13 (a, b, c, d, e, f e g) apresentam o TGA e DTG em atmosfera de nitrogênio para as diferentes amostras de HNT.

Figura 13: TGA e DTG das diferentes amostras de HNT. (a) HNT, (b) HNT BRANCO, (c) HNT@DTPMP1, (d) HNT@DTPMP2, (e) HNT@DTPMP3, (f) HNT@DTPMP – HCl, (g) HNT@DTPMP – NaOH.







Fonte: Próprio autor.

A curva da Figura 13 (a), mostra o perfil de perda de massa para a amostra de HNT pura. Através dessa figura, pode-se observar a existência de três eventos térmicos. O primeiro evento ocorreu no intervalo de temperatura de 50–150 °C apresentando uma perda de massa de 4,5%, que pode ser atribuída a desidratação, devido a água que é fisicamente adsorvida na superfície do HNT [59].

O segundo evento térmico está relacionado a perda de água que se encontra entre as camadas do HNTs, tendo início em 350 °C e continua até 400

°C. A perda de massa para esse evento foi de 7,0%. O terceiro evento ocorreu na faixa de temperatura de 450 – 550 °C. A perda de massa para esse intervalo foi de 10,2% e pode ser associado a desidroxilação do HNT [22].

A Figura 13 (b) mostra o perfil de perda de massa obtida para o HNT após o processo de agitação e aquecimento sob refluxo por 25h. Interessantemente, para essa amostra, pode-se observar a presença de apenas dois eventos térmicos, sendo o primeiro no intervalo de temperatura de 50–150 °C e o segundo no intervalo de 450–550°C. O primeiro pode ser relacionado a perda de água superficial semelhante ao HNT que não passou pelo processo de refluxo. O segundo deve ser relacionado principalmente a desidroxilação do HNT, contudo, esse segundo evento também deve ter uma pequena contribuição da perda residual de água que ainda exista entre as camadas dos HNTs. Esse resultado sugere que durante o processo de aquecimento sob refluxo os HNTs possam perder água que se encontra adsorvida superficialmente e entre camadas dos HNTs. Esse resultado também corrobora com o fato da perda total de massa ser menor para essa amostra em comparação com a amostra de HNT (Figura 13(a)).

As curvas de TGA das amostras funcionalizadas são mostradas nas Figuras. 13 (c, d e e). O perfil de perda de massa é semelhante ao da amostra HNT branco, Figura 13 (b), com os eventos termogravimétricos ocorrendo nas mesmas faixas de temperatura. Porém, pode-se observar que em relação ao primeiro evento houve diferença de perda de massa entre as amostras funcionalizadas e a natural.

Esse fato pode ser atribuído a perda de água superficial já que as amostras funcionalizadas não passaram por um pré- tratamento. Parte dessa perda pode também ser associada ao processo de interação entre a molécula de DTPMP e os HNTs. Durante a reação de condensação ocorre a eliminação de moléculas de água para que ocorra a ligação entre o grupo hidroxila do HNT com o grupo fosfonato da molécula de DTPMP.

As amostras de HNTs ativadas por tratamento ácido e básico previamente à funcionalização são mostradas nas Figuras 13 (f) e (g). Essas amostras apresentaram dois eventos térmicos nas mesmas faixas de temperatura do HNT – BRANCO. Pode-se observar, de acordo com a Tabela 3, que as amostras ativadas apresentaram uma perda de massa maior na faixa de

50 – 150 °C do que as amostras funcionalizadas. É possível que o tratamento ácido e básico tenha alterado o tamanho da partícula e por consequência sua área superficial, facilitando dessa forma a perda de um maior número de moléculas de água.

Não existem eventos de perda de massa associados a decomposição da molécula de DTPMP funcionalizadas na superfície ou no lúmen dos HNTs, pois o ponto de ebulição da DTPMP é de aproximadamente 1003°C.

Portanto, considerando que o processo de ancoragem foi bem-sucedido, é de esperar que as amostras de HNT, HNTs acidificada e HNTs basificada, todas funcionalizadas com DTPMP, apresentem uma perda mássica total menor. Na Tabela 3, sumariza a perda de massa de cada amostra.

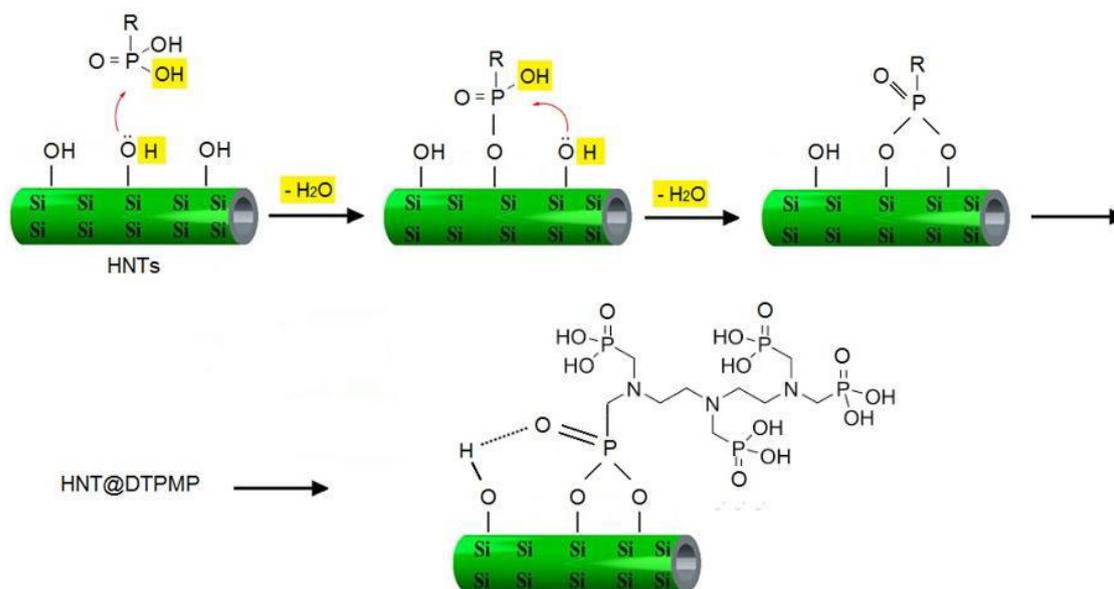
Tabela 3: Perda de massa das diferentes amostras de HNT.

AMOSTRAS	Perda de Massa (%)		
	50 – 150 (°C)	350 – 400 (°C)	450 – 550 (°C)
HNT	4,5	7,0	10,2
HNT@DTPMP1	5,8	3,1	9,0
HNT@DTPMP2	6,0	3,0	10,0
HNT@DTPMP3	4,0	1,7	10,7
HNT@DTPMP – HCl	1,8	—	12,0
HNT@DTPMP – NaOH	1,5	—	11,5

Fonte: Próprio autor.

A Figura 14 apresenta um possível mecanismo de interação entre o HNT e a DTPMP. O mecanismo de interação dos grupos fosfonatos com os substratos inorgânicos está diretamente relacionado a quantidade de hidroxila existente na superfície do material [55]. Em substratos com baixa acidez de Lewis, é geralmente aceito que a ligação de hidrogênio promova a reação de condensação [54] resultando na formação de aglomerados em escala nanométrica de hidróxidos, com grupos orgânicos incorporados ou ligados a eles.

Figura 14: Proposta de mecanismo de interação entre o HNT e a DTPMP.



Fonte: adaptado H Peng et al. (2017)

5.1.4 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada com o objetivo de investigar a presença dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nas amostras de HNT natural, HNTs funcionalizados e os HNTs tratados com ácido e base e posteriormente funcionalizados. Os resultados podem ser observados na Tabela 4. O teor de carbono e nitrogênio das amostras que sofreram ativação ácida e básica foram mais altos em relação as demais. Ativação ácida pode melhorar significativamente a área específica superficial e a porosidade dos HNTs. O processo de ativação ácida promove uma abertura parcial na superfície mais externa do HNT, permitindo uma maior interação com a DTPMP [36]. Já na ativação básica é esperado que ocorra uma modificação na superfície externa permitindo que um maior número de hidroxilas esteja disponível para a interação com a DTPMP [40].

No caso dos HNTs que não receberam tratamento ácido/básico, pode-se observar que dentre essas a amostra HNT@DTPMP1 apresentou maior teor de carbono e nitrogênio, confirmando que o tempo de exposição auxilia o processo de ancoramento da DTPMP na superfície dos HNTs. Entretanto, de acordo com os percentuais de massa obtidos, percebe-se que o

teor de C, H e N das amostras de HNT@DTPMP1 e HNT@DTPMP2 são bem próximos. Este resultado indica que é possível obter a funcionalização esperada com intervalo de tempo menor.

Tabela 4: Resultados obtidos pela microanálise de CHN.

Percentual em Massa (%)			
AMOSTRAS	C	H	N
HNT	0,32 ± 0,05	1,82 ± 0,12	0,08 ± 0,05
HNT@DTPMP1	5,01 ± 0,07	2,71 ± 0,05	2,02 ± 0,01
HNT@DTPMP2	4,90 ± 0,11	2,67 ± 0,05	2,02 ± 0,01
HNT@DTPMP3	2,28 ± 0,01	1,97 ± 0,02	0,78 ± 0,01
HNT@DTPMP – HCl	7,18 ± 0,02	2,75 ± 0,01	2,71 ± 0,01
HNT@DTPMP – NaOH	6,07 ± 0,15	2,50 ± 0,01	2,31 ± 0,01

Fonte: Próprio autor.

5.1.5 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos materiais foram estudadas empregando adsorção/dessorção de nitrogênio. Foi avaliado por meio desta técnica a área superficial e o volume total de poros. Os cálculos das áreas superficiais foram obtidos a partir do método Brunauer, Emmet e Teller (BET). Os dados de volume de poros foram obtidos a partir do método Barrett- Joyner- Halenda (BJH). A Tabela 5 traz de forma resumida os valores das propriedades texturais.

Tabela 5: Resultados obtidos pela análise de adsorção/dessorção de N₂.

	Área Superficial	Volume de Poro
AMOSTRAS	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _P (cm ³ .g ⁻¹)
HNT	50,03	0,140
HNT@DTPMP1	14,87	0,030
HNT@DTPMP2	16,69	0,039

HNT@DTPMP3	27,64	0,084
HNT@DTPMP – HCl	47,68	0,134
HNT@DTPMP – NaOH	34,07	0,102

Fonte: Próprio autor.

Analisando os dados obtidos por meio da adsorção/dessorção de N₂, Tabela 5, é possível observar que a funcionalização altera as propriedades texturais dos HNTs, diminuindo a área superficial e o volume total dos poros. Esse resultado pode ser explicado pela ocupação dos espaços micro e mesoporos dos HNTs. As moléculas de DTPMP bloqueiam os poros e conseqüentemente há uma diminuição da área superficial específica e do volume de poros.

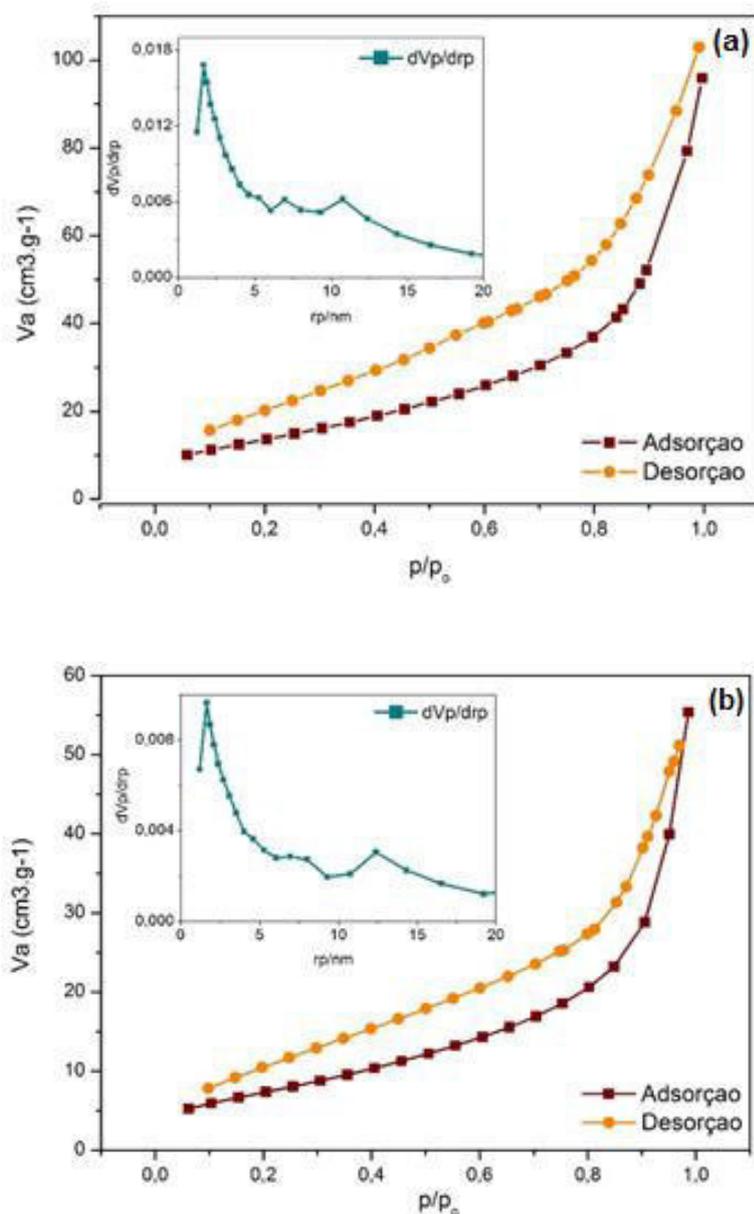
A área superficial da HNT determinada foi de 50,03 m².g⁻¹ que é um valor próximo ao valor de 47,8 m².g⁻¹ obtido por Zhang e colaboradores (2012) [65,23]. A amostra HNT@DTPMP–HCl teve uma pequena diminuição na sua área superficial em relação a amostra HNT. Isso pode ser explicado pela baixa concentração de ácido que não alterou significativamente a estrutura dos HNTs. A ativação ácida tem como função aumentar o número de grupos OH susceptíveis a funcionalização [37].

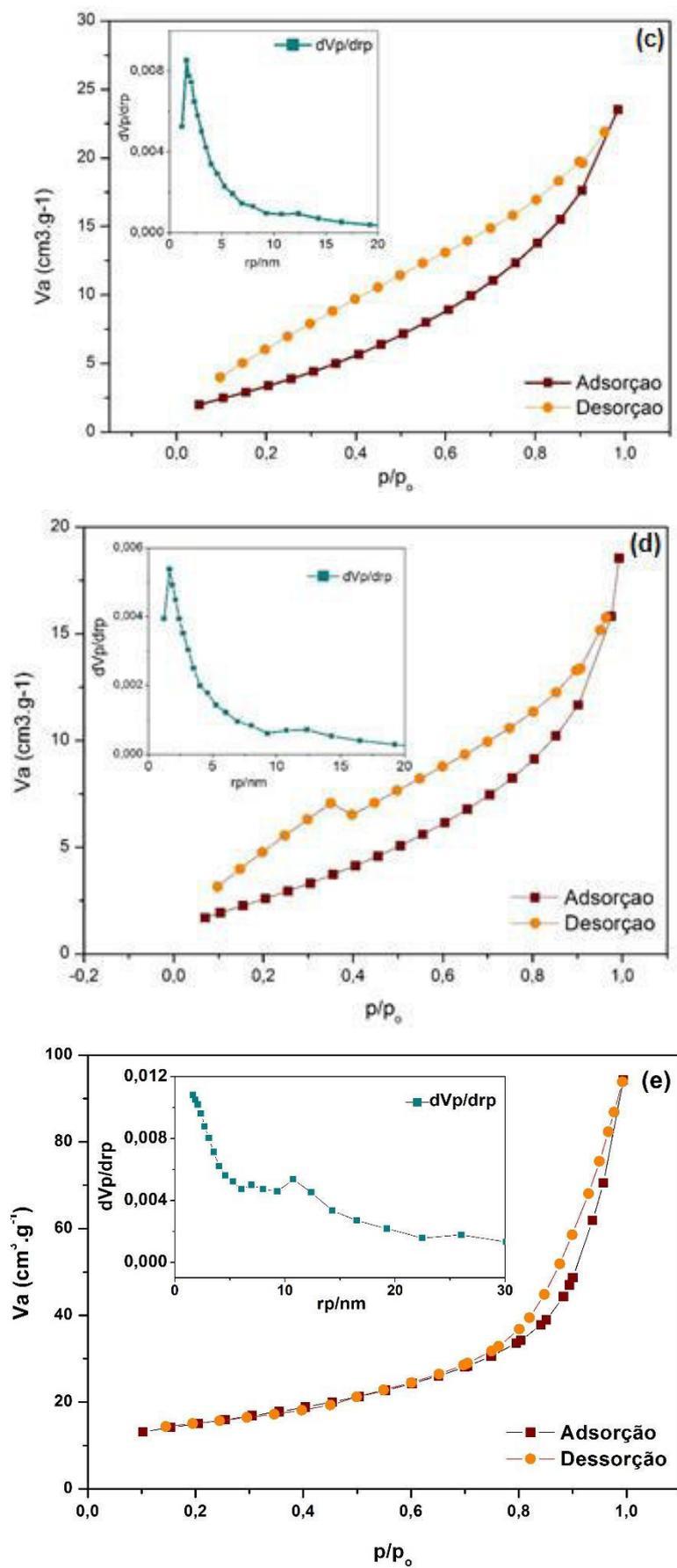
Com relação a amostra HNT@DTPMP–NaOH percebe-se uma diminuição mais acentuada quando comparada a amostra de HNT. Sabe-se que tratamentos prolongados com NaOH concentrado podem prejudicar as propriedades mecânicas e alterar a integridade dos HNTs [64]. Porém, quando relacionamos os dados obtidos do DRX e da adsorção/ dessorção de N₂, observa-se que a estrutura do HNT foi preservada. A ativação básica tem como finalidade aumentar a densidade de grupos hidroxila na superfície externa dos HNTs.

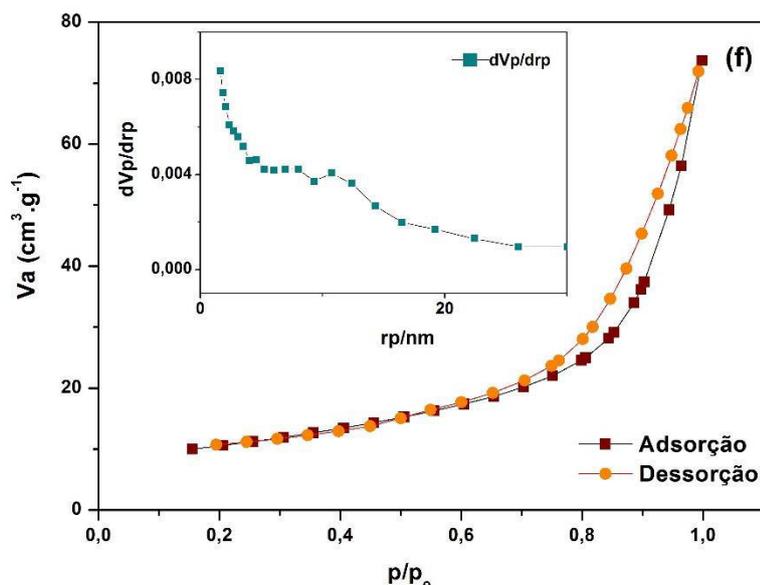
A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra de HNT, Figura 15 (a), foi classificada como do tipo IV, segundo Brunauer, Emmett e Teller. Este tipo de isoterma está relacionada à condensação capilar em mesoporos. O “inset” na Figura.15 (a) mostra que a amostra HNTs apresenta uma distribuição de tamanho poro multimodal e com tamanhos variando entre 2 e 12 nm.

As outras isotermas, Figuras 15 (b, c e d), também seguem o mesmo modelo. Nessas amostras houve a formação de ciclo de histerese, observadas no intervalo de $0,1 < P / P_0 < 1,0$, do tipo H3, segundo a classificação da IUPAC, característicos de materiais mesoporos, podendo conter microporos [65].

Figura 15: isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras de HNT. (a) HNT, (b) HNT@DTPMP3, (c) HNT@DTPMP2, (d) HNT@DTPMP1, (e) HNT@DTPMP – HCl e (f) HNT@DTPMP – NaOH.







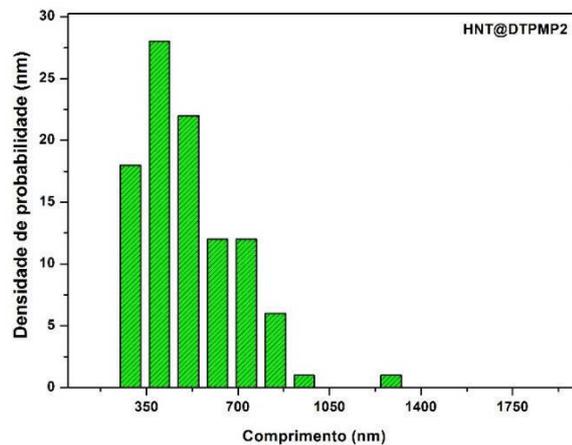
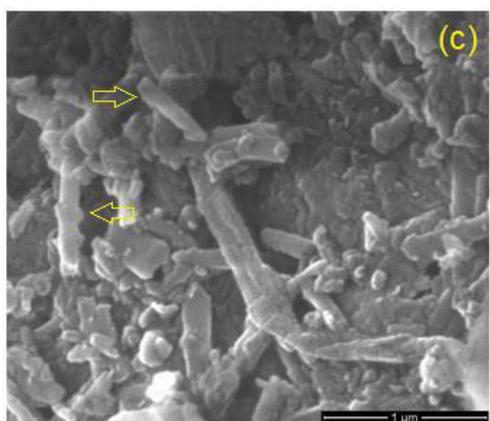
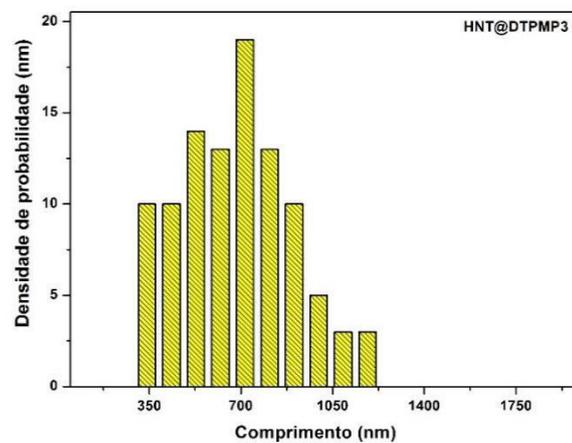
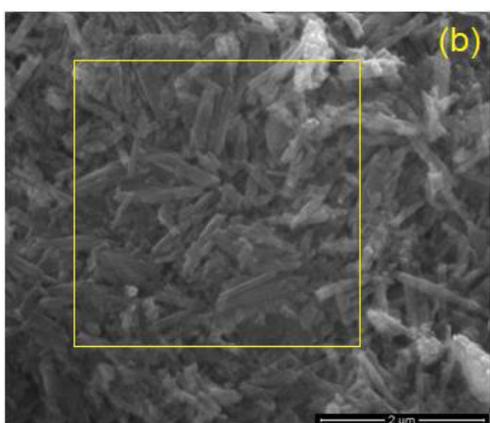
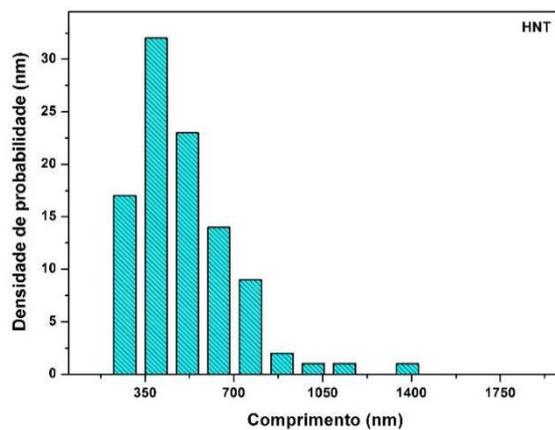
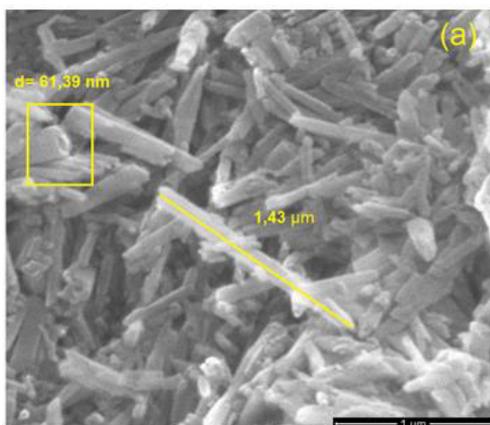
Fonte: Próprio autor.

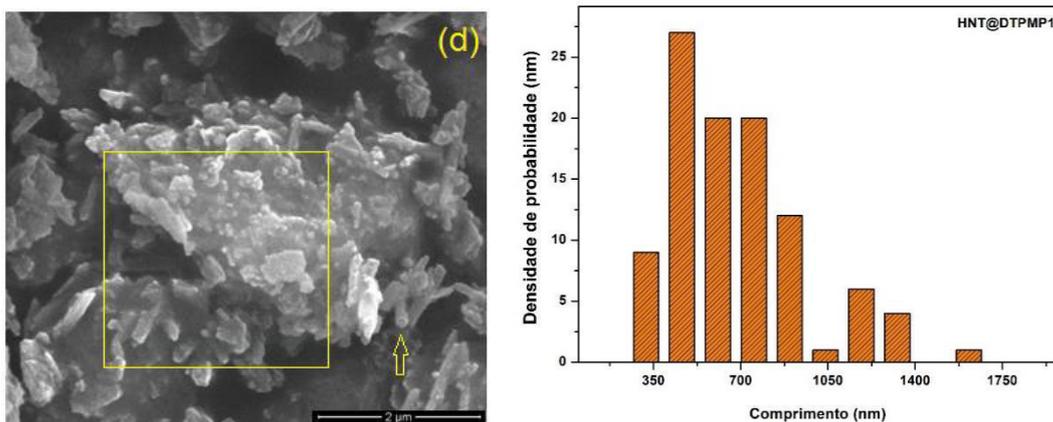
As Figuras 15 (e, f) mostram as isotermas das amostras que receberam tratamento ácido e básico, respectivamente, antes da funcionalização com DTPMP. Percebe-se que as isotermas, em ambos os casos, seguem o mesmo modelo, tipo IV. Porém, pode-se verificar modificações em relação aos ciclos de histerese, observados nos intervalos de $0,7 < P / P_0 < 1,0$. A histerese está relacionada com o formato do poro e com as diferenças entre os processos de adsorção e dessorção. Esse resultado pode ser explicado pela possível modificação do tamanho e formato dos poros superficiais dos HNTs promovida pelas ativações ácido e básica. O “inset” das Figuras 15 (e) e (f) confirmam essas alterações dos tamanhos dos poros.

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A estrutura e morfologia das amostras de HNTs, HNT@DTPMP3, HNT@DTPMP2 e HNT@DTPMP1 foram caracterizadas por MEV como pode ser observado nas Figuras 16 (a, b, c e d). Os HNTs se apresentam em forma de tubos cilíndricos com diâmetro na faixa de 40 a 70nm e comprimento de até 2 μm . A imagem obtida na micrografia para a amostra de HNTs puro, revela a estrutura típica de HNT, Figura16 (a). Os nanotubos apresentaram variação de comprimento dentro do esperado, em conformidade com os dados reportados na literatura [28].

Figura 16: Micrografia dos nanocompostos (a) HNTs, e (b,c,d) HNTs funcionalizados.



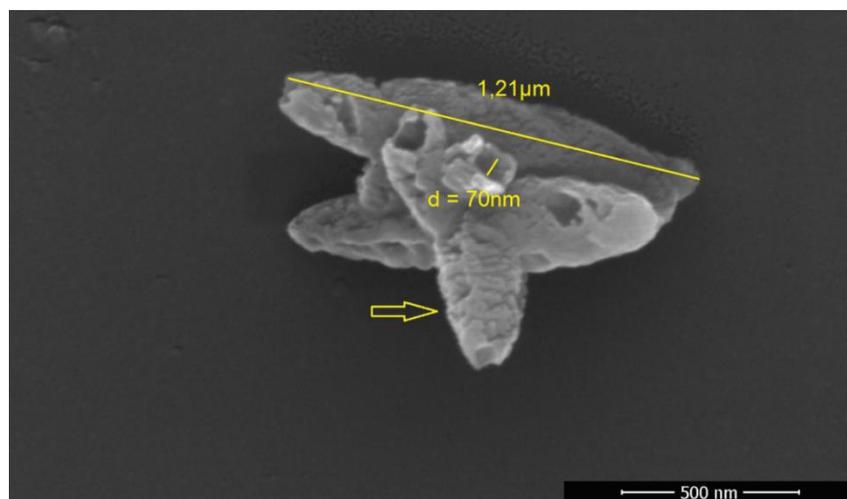


Fonte: Próprio autor.

Após a funcionalização dos HNTs com DTPMP pode-se perceber modificações na superfície do material, entretanto o formato tubular cilíndrico foi mantido, apresentando, contudo, uma maior aglomeração entre os HNTs (Fig. 16 (b, c, d)).

A Figura 17 apresenta a imagem dos HNTs que foram submetidos a maior tempo de exposição ao agente funcionalizante. Pode-se observar que o nanotubo apresenta diâmetro interno de 70nm, e comprimento, 1,21 μm. Entretanto, percebe-se uma modificação no aspecto da superfície externa, que inicialmente era lisa, apresentando um aspecto rugoso, o que pode sugerir início de funcionalização dos HNTs.

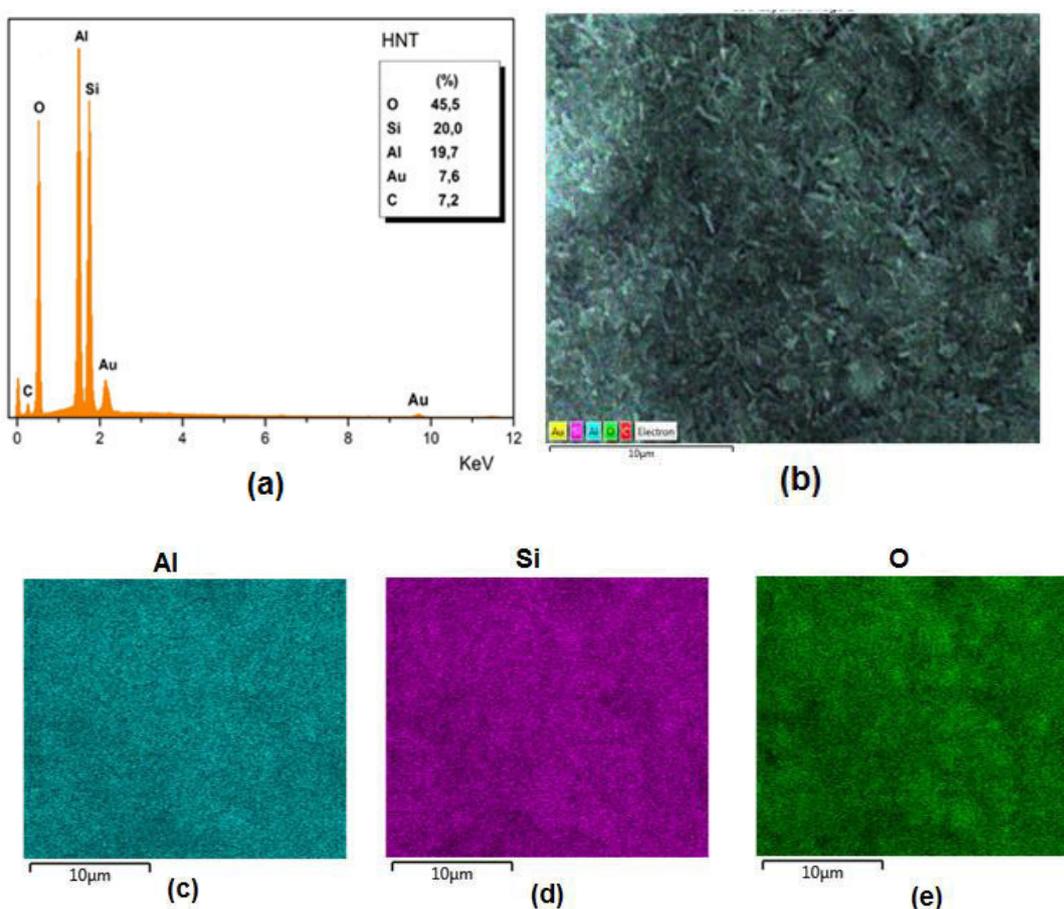
Figura 17: Micrografia dos HNT@DTPMP1.



Fonte: Próprio autor.

Com o objetivo de se obter uma identificação mais detalhada da estrutura do HNT e HNT funcionalizado, foi realizada a análise de EDX para identificar os elementos presentes em sua composição. Pode-se observar que no espectro de EDX para as amostras de HNT puro, Figura 18 (a), estão presentes em sua composição alumínio, silício, e oxigênio, com uma proporção entre alumínio e silício de praticamente de 1:1. As Figuras 18 (c, d e e), apresentam o mapeamento dos elementos Al, Si e O, respectivamente.

Figura 18: Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si e O para os HNTs.

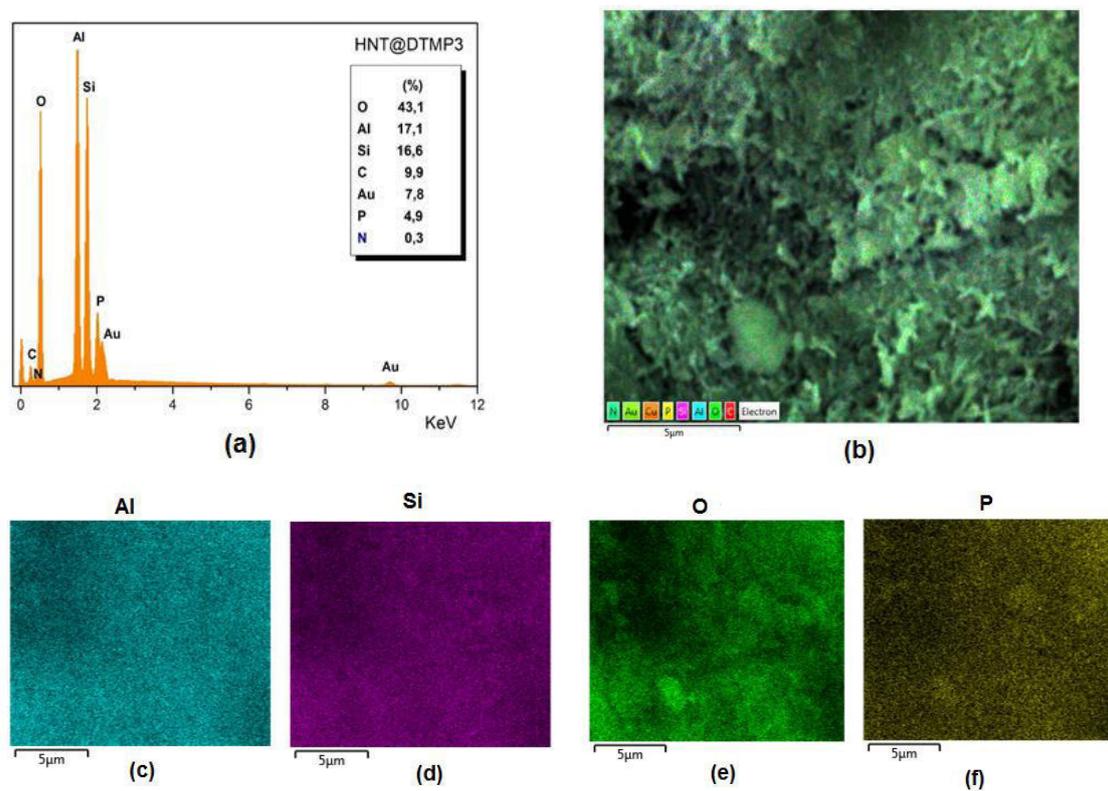


Fonte: Próprio autor.

Nos espectros de EDX obtidos para as demais amostras, Figuras 19, 20 e 21, além dos elementos alumínio, silício, e oxigênio, pode-se constatar a presença do elemento fósforo o que comprova a presença da molécula de DTPMP na estrutura dos HNTs. No entanto, a quantidade de fósforo na amostra de HNT@DTPMP3, apresenta um menor valor percentual em relação aos outros HNTs funcionalizados.

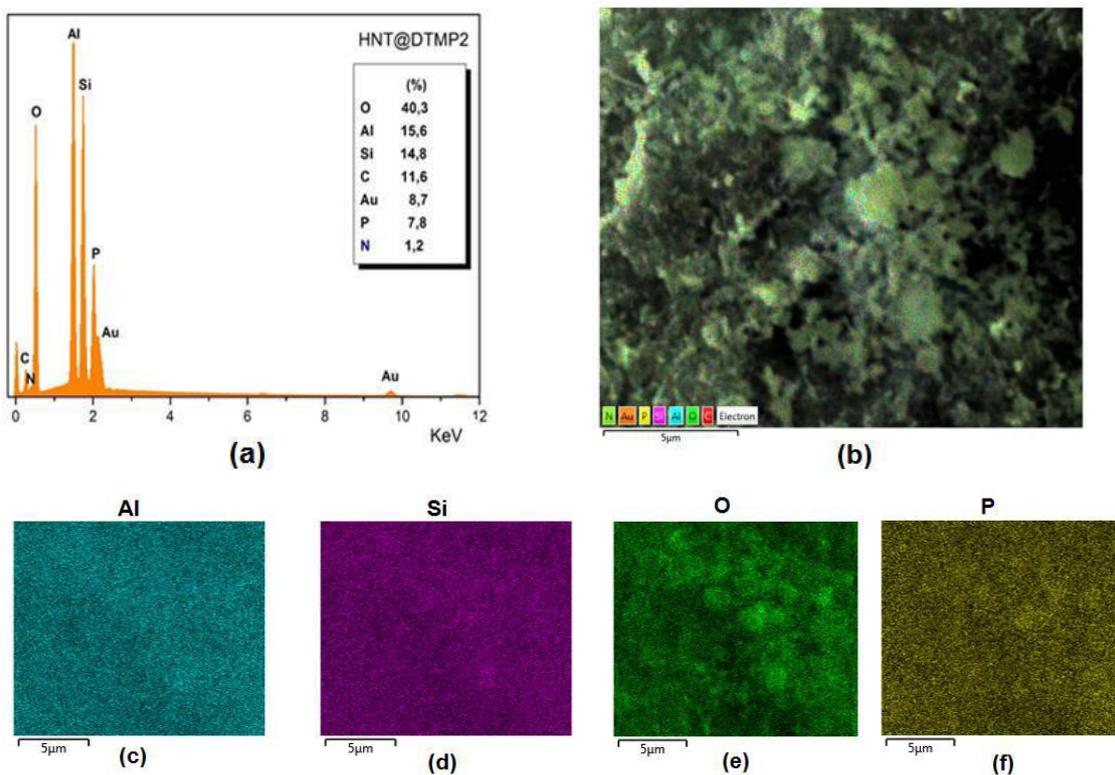
Outras informações importantes obtidas a partir dos espectros de EDX, é que a proporção alumínio/silício permanece praticamente inalterada mesmo após o processo de funcionalização (Tabela 6), o que sugere que o ancoramento não afetou a estrutura da amostra. Em termos quantitativos, o percentual de fósforo existente nas amostras de HNT@DTPMP1 e HNT@DTPMP2 é aproximadamente o mesmo.

Figura 19: Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si, O e P para a amostra HNT@DTPMP3.



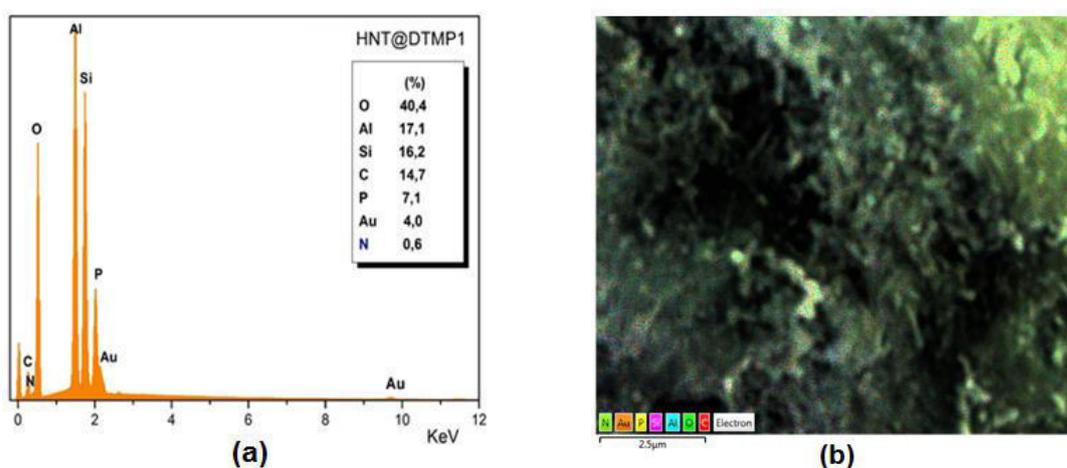
Fonte: Próprio autor.

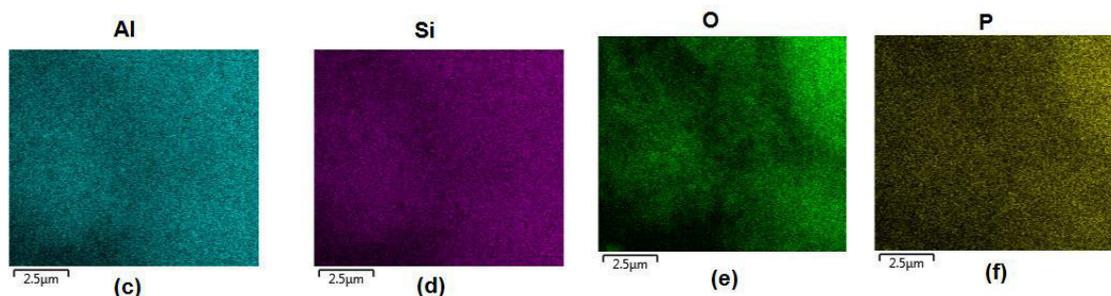
Figura 20: Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si, O e P para a amostra HNT@DTPMP2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21: Espectro de EDX e mapeamento para os elementos Al, Si, O e P para a amostra HNT@DTPMP1.





Fonte: Próprio autor.

Tabela 6: Resultados obtidos pela análise de EDX.

AMOSTRAS	Proporção alumínio/silício (Al/Si)	Percentual de fósforo (%)
HNT	1,00 :1,01	—
HNT@DTPMP1	1,00 :1,05	7,1
HNT@DTPMP2	1,00 :1,05	7,8
HNT@DTPMP3	1,03:1,00	4,9

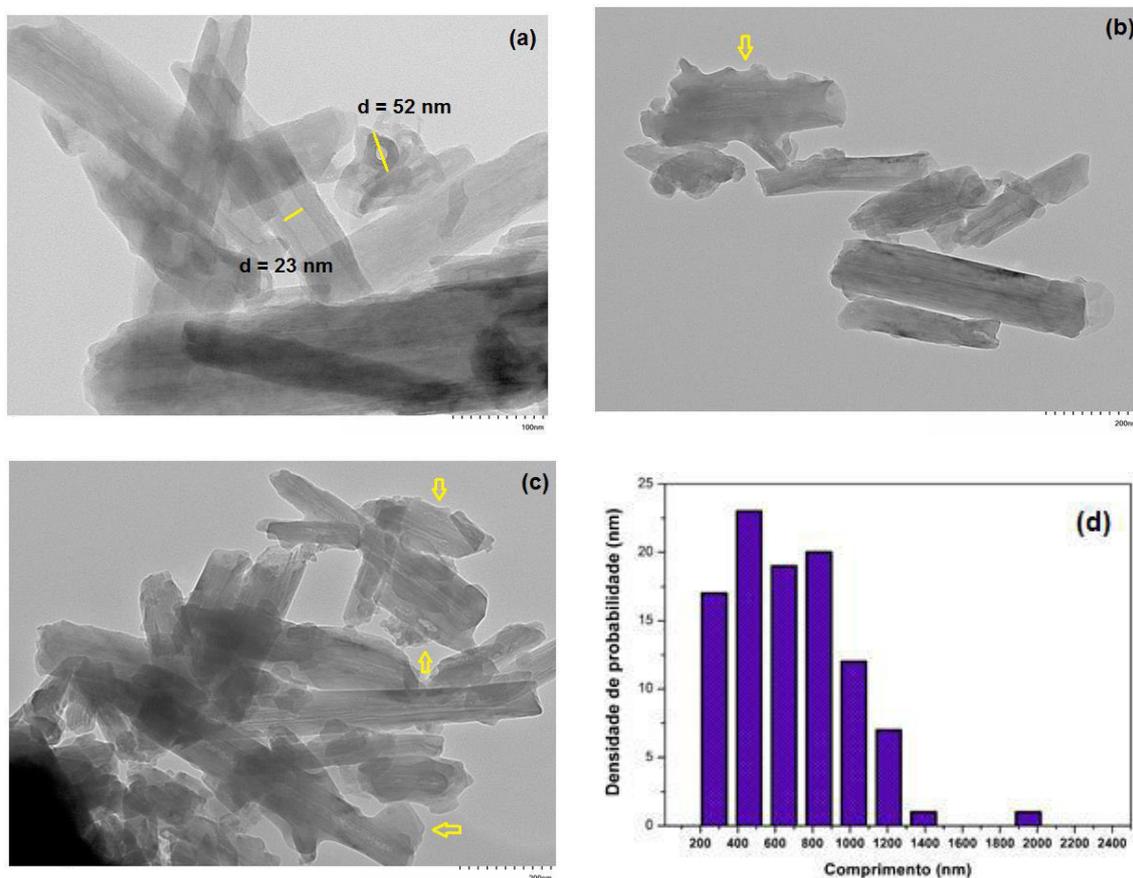
Fonte: Próprio autor.

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de MET de HNTs@DTPMP3, HNTs@DTPMP2 e HNTs@DTPMP1, Figuras 22 (a), (b) e (c), mostram que a morfologia dos HNTs funcionalizados é composta de tubos cilíndricos contendo uma área central transparente que corre longitudinalmente ao longo do cilindro. Este resultado indica que as partículas de nanotubos são ocas e abertas.

Através da Figura 22 (a) os HNTs funcionalizados com DTPMP, após cinco horas de tratamento, não apresentam tamanho uniforme. Medições de diâmetro externo e diâmetro interno foram realizadas com valores de aproximadamente 23 e 52 nm, respectivamente, Fig. 22 (a).

Figura 22: Micrografia dos HNTs funcionalizados.



Fonte: Próprio autor.

As Figuras 22 (b e c) apresentam as imagens, obtidas através do TEM, da superfície das amostras HNTs@DTPMP2 e HNTs@DTPMP1, respectivamente. O comprimento das HNTs funcionalizados varia de 200 a 2000nm, apresentando irregularidades ao longo da estrutura do material.

Tais irregularidades, podem estar relacionadas a imperfeições comuns em sólidos, já que a rede cristalina sempre irá apresentar algum defeito. Entretanto, é possível que essas irregularidades sejam resultado da presença da DTPMP na estrutura dos HNTs.

5.1.8 Recuperação de chumbo

Para determinar a eficiência da pré-concentração soluções-padrão de Pb foram submetidos ao mesmo método com diferentes materiais sintetizados

no trabalho e usando como referência o material sem funcionalização. As amostras utilizadas para a recuperação de Pb foram HNTS, HNT@DTPMP1, HNT@DTPMP2, HNT@DTPMP – HCl e HNT@DTPMP - NaOH. Os resultados podem ser encontrados na Tabela 7. Dentre os materiais utilizados, os HNTs funcionalizados com DTPMP por um período de 25 horas, foram os que apresentaram melhor eficiência de recuperação, 95%.

Tabela 7: Resultados obtidos pela análise FAAS

AMOSTRAS	Concentração de Pb ⁺²	(%) recuperação
HNT	0,30 ± 0,02	7,50
HNT@DTPMP1	3,80 ± 0,26	95,00
HNT@DTPMP2	1,56 ± 0,09	39,00
HNT@DTPMP – HCl	0,50 ± 0,04	12,50
HNT@DTPMP – NaOH	0,31 ± 0,02	7,75

Fonte: Próprio autor.

Uma vez que a solução estudada continha 0,2 mg L⁻¹ de Pb e o volume final de análise foi 2 mL, um fator de pré-concentração de 20 vezes era a capacidade máxima de pré-concentração, o que representa concentração de Pb em solução após o processo de 4 mg L⁻¹.

Como se pode observar, os materiais funcionalizados apresentaram capacidade pré-concentração superior ao material original, com exceção do material funcionalizado e depois tratado com NaOH. Esses resultados indicam que um mecanismo de complexação é responsável por esse fenômeno, sendo a molécula agregada aos HNTs a responsável pela quelação do metal. O fenômeno de complexação é dependente do pH do meio, tornando assim fácil a dessorção do material apenas com a mudança do pH do meio. Esses dados também corroboram a proposta de mecanismo proposta para o ancoramento da molécula nos nanotubos.

Partindo do material que apresentou melhor recuperação foi realizado um planejamento fatorial completo utilizando o ponto central como referência para a determinação da otimização de cada fator. As variáveis incluídas no

planejamento foram o pH da solução-tampão, a massa de material utilizado e o tempo de contato entre o material e a solução (Tabela 8). Como variável resposta foi utilizado a recuperação do analito.

Tabela 8: Planejamento fatorial

Variável	Mínimo	Central	Máximo
Massa do Adsorvente (mg)	50	100	150
Tempo de pré-concentração (min)	5	10	15
pH	4	5	6

Fonte: Próprio autor.

A matriz do planejamento experimental completo em 2 níveis e ponto central está descrita na Tabela 9.

Tabela 9: Matriz do planejamento experimental. ($N = 2^k + pc$; onde N é o número de experimentos, k é a quantidade de variáveis e pc são as replicatas no ponto central).

Experimento	Massa de adsorvente (mg)	Tempo de pré-concentração (min)	pH
1	150	15	6
2	150	15	4
3	150	5	6
4	150	5	4
5	50	15	6
6	50	15	4
7	50	5	6
8	50	5	4
C	100	10	5

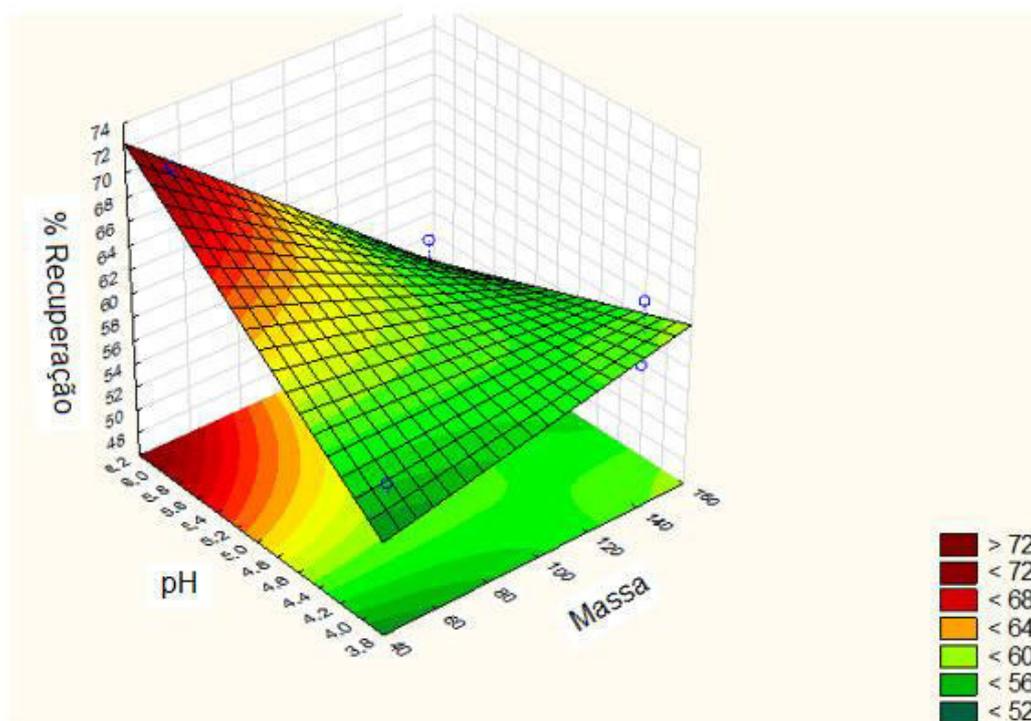
Fonte: Próprio autor.

Os valores obtidos a partir da combinação dos níveis dos fatores para a parte fatorial e planejamento composto central foram calculados pelo programa Statistica 6.0. A superfície de resposta obtida para o planejamento pode ser observada na Figura 23.

Pode-se observar que os valores mais elevados de pH influenciam positivamente a recuperação, esse dado é relevante e mais uma vez traz informações sobre o mecanismo de pré-concentração. A molécula de DTMP é um ácido orgânico fraco e em pHs mais básicos apresenta-se completamente dissociado e com sítios de complexação disponíveis, o que facilita o equilíbrio de complexação.

Já em relação a massa de adsorvente pode-se perceber que quanto menor a quantidade de material utilizado melhor a recuperação. Massas próximas a 50 mg são geralmente utilizadas em trabalhos da literatura, massas elevadas de material podem influenciar no equilíbrio, além disso, menores massas representam diminuição de custo de análise.

Figura 23: Superfície de resposta



Fonte: Próprio autor.

A metodologia de superfície de resposta (do inglês, RSM) é baseada em uma regressão linear baseada nos métodos de mínimos quadrados gerando então uma superfície com equação seguindo a seguinte equação: $y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + \beta_{123}X_1X_2X_3 + e$. Os valores de β representam os coeficientes angulares das variáveis em estudo e suas interações.

Tabela 10: Percentual de recuperação

% recuperação	Equação da curva								
	β_0	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{123}	erro
	11,3	0,53	0,57	-0,013	-0,11	0,08	0,052	0,002	-2,8

Fonte: Próprio autor.

Os valores de β_0 , β_1 , β_2 , e β_3 podem ser associados ao coeficiente linear, massa, pH e tempo de equilíbrio respectivamente. O valor de β_2 é o maior dos valores relacionado as variáveis e representa uma influência positiva, como visto na superfície de resposta, maiores valores de pH representam maiores porcentagens de recuperação. Os demais valores beta-coeficientes são insignificantes em relação ao valor de β_2 sugerindo que essa é a principal variável no planejamento em estudo.

Levando em consideração essas observações e os dados obtidos no planejamento experimental podemos inferir que o ponto ótimo sob essas condições é: pH 6,0, 50 mg massa de adsorvente e tempo de equilíbrio de 10 min.

Um novo experimento utilizando as variáveis do ponto ótimo foi feito. A amostra no ponto ótimo apresentou um percentual de recuperação de 89,5%, ($0,179 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$). O que sugere que o método proposto pode ser considerado eficiente já que recuperações são consideradas quantitativas entre 85 e 110%.

Os dados preliminares são extremamente satisfatórios, sendo possível a pré-concentração de Pb com recuperações quantitativas utilizando nanomaterial modificado. A otimização das melhores condições de trabalho foi realizada através de um delineamento estatístico experimental considerando as seguintes variáveis independentes: pH, massa do material e tempo de equilíbrio. A matriz do planejamento fatorial de composto central (CCD) está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11: Matriz do planejamento fatorial. $N = 2^k + 2^k + p_c$; onde N é o número de experimentos, k é a quantidade de variáveis e p_c é a quantidade de replicatas no ponto central).

Experimento	Massa de adsorvente (mg)	Tempo de pré- concentração (min)	pH
1	30,00	5	6,00
2	30,00	10	6,00
3	50,00	5	6,00
4	50,00	10	6,00
5	30,00	5	8,00
6	30,00	10	8,00
7	50,00	5	8,00
8	50,00	10	8,00
9	40,00	7,5	5,30
10	40,00	7,5	9,00
11	23,00	7,5	7,00
12	56,00	7,5	7,00
13	40,00	3,5	7,00
14	40,00	12	7,00
15	40,00	7,5	7,00
16	40,00	7,5	7,00

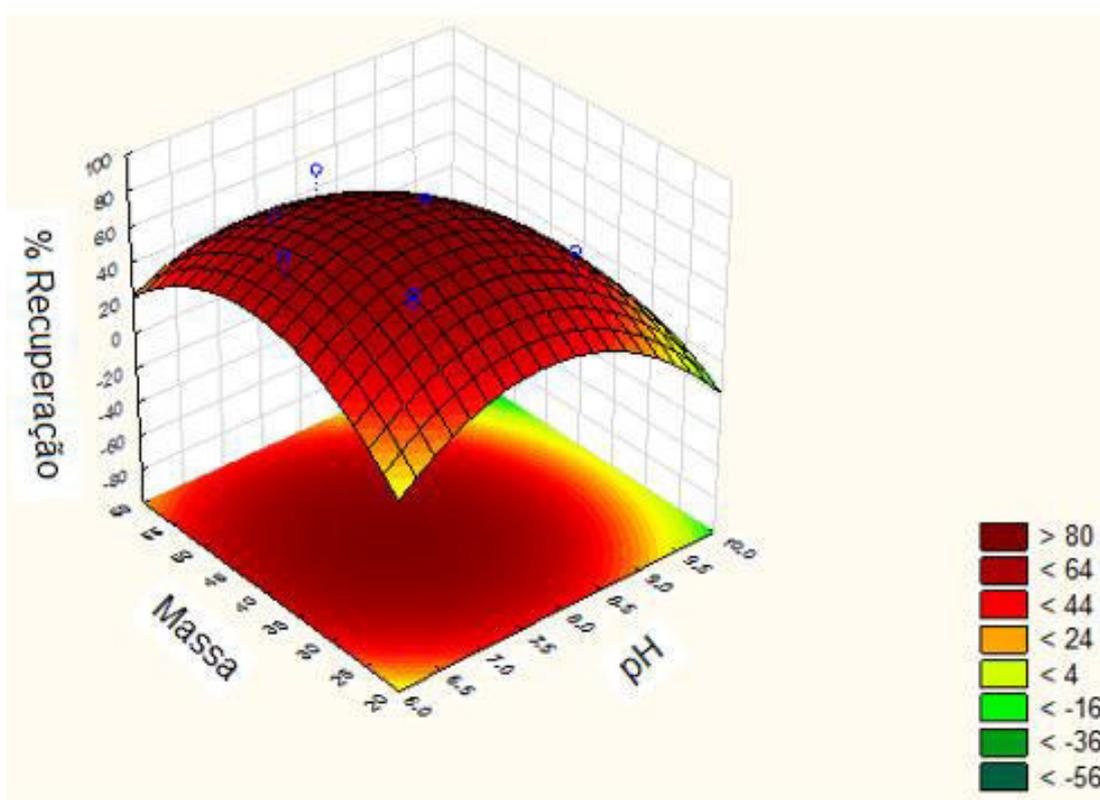
Fonte: Próprio autor

Os pontos axiais foram selecionados utilizando a seguinte expressão: $X_c = X_0 - PC / (\Delta/2)$. Onde X_c é o valor da diagonal do cubo descrito, no caso

dos experimentos $\sqrt{2}$; X_0 é o valor do ponto axial, PC é o valor no ponto médio, Δ é a variação do ponto máximo até o mínimo.

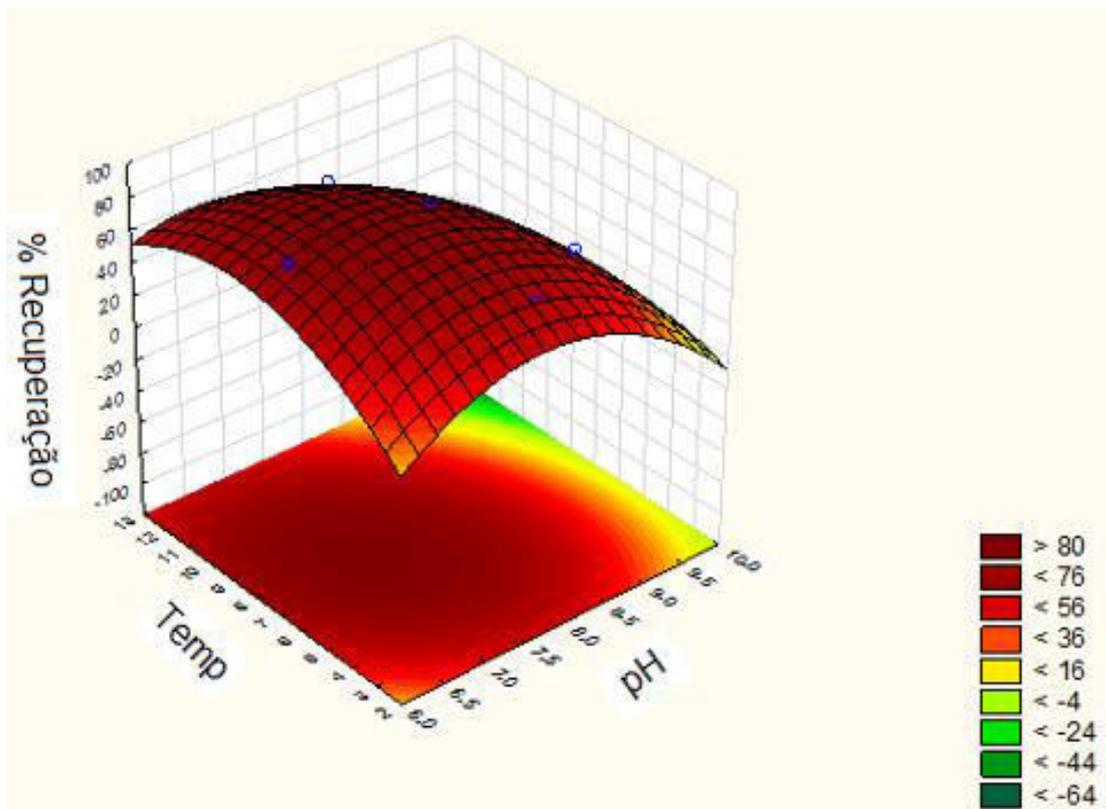
Avaliando os gráficos de superfície de respostas obtidos, exemplificados pelas Figuras 24 e 25, verifica-se que as melhores condições tendem aos pontos centrais. Os ensaios apresentaram variações entre as respostas (sinal de recuperação), variando de mais de 80 % para a massa x pH e para o tempo de pré-concentração x pH, indicando que as condições utilizadas para o experimento apresentam uma boa quantificação.

Figura 24: Gráfico de superfície de resposta: massa x pH



Fonte: Próprio autor

Figura 25: Gráfico de superfície de resposta: tempo x pH.



Fonte: Próprio autor

De acordo com a análise dos dados, pode-se verificar que as variáveis estatisticamente significativas para recuperação de Pb foram: massa de adsorvente e pH. Os melhores resultados foram obtidos quando foram utilizados os valores centrais das variáveis citadas.

Concentrações maiores de pH podem ajudar na desprotonação do agente funcionalizante do material, contudo, valores de pH muito básicos podem causar precipitação do Pb como hidróxido o que não é o ideal para a separação, assim sendo valores levemente básicos de pH apresentaram recuperações mais satisfatórias.

O tempo de pré-concentração está relacionado com a cinética de complexação entre o material o íon metálico, no pH ideal o tempo de pré-concentração é bastante variável, escolheu-se então o menor tempo possível para se obter as recuperações visando um método mais rápido possível.

A massa de material está relacionado a quantidade de complexante disponível, os dados demonstram que valores intermediários de massas são mais efetivos, esse dado nos faz inferir que o mecanismo de complexação é o maior responsável pela separação dos íons chumbo da solução, uma vez que o equilíbrio químico pode ser deslocado pela ação de fatores externos, uma maior quantidade de massa representa um excesso de complexante e o deslocamento da reação para a forma do material ligado ao chumbo, no entanto, grandes massas de material pode atrapalhar causando reação entre as mesmas dificultando a complexação, assim escolheu-se valores intermediário.

O ponto ótimo escolhido para a metodologia proposta foi: pH = 7,5; massa de material = 40 mg e tempo de pré-concentração de 7,5 min. O experimento foi repetido no ponto ótimo, a fim de se avaliar o modelo de previsão do planejamento experimental. Assim, obteve-se concentração de chumbo otimizada de $0,195 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,02$ (n =5) o que representa recuperação de 96%.

Assim o método otimizado mostrou-se promissor para a separação e pré-concentração de Pb com recuperações quantitativas (85-110%) e boa precisão (<10%).

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi proposto um método para modificação de HNTs para a pré-concentração de metais em amostras de vinho. Tendo como base os resultados já discutidos, concluímos que os HNTs foram funcionalizados com a molécula de DTPMP e que o material modificado apresentou a capacidade de recuperar Pb^{+2} em soluções padrão que continham o metal.

REFERÊNCIAS

- [1] YUAN, Peng; THILL, Antoine; BERGAYA, Faïza. Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and Imogolite. **Nanosized Tubular Clay Minerals**, [s.l.], v. 7 2016.
- [2] COSTA, Jonei Marques da. **Desenvolvimento de nanoestruturas adsorvente de argilas para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos do tipo BETX**. 2012. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, 2012.
- [3] SANCHEZ, Clément; ARRIBART, Hervé; GUILLE, Marie Madeleine Giraud. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. **Nature materials**, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 277, 2005.
- [4] SILVA, M. M. F. **Nanocompósitos resultantes da reação de mineral argiloso com agentes silantes–síntese, caracterização e aplicação**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- [5] FERREIRA, Ângela de Mello Ferreira. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [6] CUI, Hao *et al.* Fast removal of Hg (II) ions from aqueous solution by amine-modified attapulgite. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 72, p. 84-90, 2013.
- [7] YUAN, Peng *et al.* Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 112, n. 40, p. 15742-15751, 2008.
- [8] BRASIL. **Lei n. 7678, de 8 de novembro de 1988**. Dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/L7678.htm. Acesso em: 23 de mai. 2019.
- [9] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **[Produção de uva]**, [s.l.]. 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca.../panorama-da-producao-de-uvras-e-vinhos-no-brasil>. Acesso em: 23 de mai. 2019.
- [10] LIMA, Urgel de Almeida *et al.* (Coord.). **Biotechnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, c2001.
- [11] MORAES, V. de; LOCATELLI, Claudriana. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios à saúde. **Evidência**, [s.l.], v. 10, n. 1-2, p. 57-68, 2010.
- [12] ALI, K. *et al.* Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. **Phytochemistry Reviews**, Holanda, v. 9, n. 3, p. 357-378, 2010.

- [13] RIBÉREAU-GAYON, Pascal *et al.* (ed.). **Handbook of Enology, volume 2: the Chemistry of Wine-Stabilization and Treatments**. [Inglaterra]: John Wiley & Sons, 2006.
- [14] GIANEZINI, Miguelangelo *et al.* Contaminação no processo produtivo do vinho e os riscos para o agronegócio vitivinícola. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, [s.l.] v. 14, n. 3, p. 299-303, 2012.
- [15] FABANI, Maria P. *et al.* Differential absorption of metals from soil to diverse vine varieties from the valley of tulum (Argentina): consequences to evaluate wine provenance. **Journal of agricultural and food chemistry**, [s.l.], v. 57, n. 16, p. 7409-7416, 2009.
- [16] MERCOSUL. **Resolução nº 45/96 do GMC em Bs, de 21 de jul. de 1996**, aprova o "Regulamento Vitivinícola do MERCOSUL" que consta como anexo à presente Resolução. Buenos Aires: [GMC.], 1996. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-mercossul-gmc-no-45-de-1996.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2019.
- [17] SANTOS, Pérsio de Souza; SANTOS, Helena Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Blucher, 1989.
- [18] BALDUINO, Ana Paula Zenóbia. **Estudo da caracterização e composição de argilas de uso cosmético**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas a Saúde) - Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016.
- [19] JOUSSEIN, E. *et al.* Halloysite clay minerals—a review. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 40, p. 383-426, 2005.
- [20] MELO, Carolina Resmini *et al.* Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. **Materials Science and Engineering: B**, [s.l.], v. 177, n. 4, p. 345-349, 2012.
- [21] YUAN, Peng; TAN, Daoyong; ANNABI-BERGAYA, Faïza. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 112, p. 75-93, 2015.
- [22] YUAN, Peng *et al.* Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating. **Clays and Clay Minerals**, [s.l.], v. 60, n. 6, p. 561-573, 2012.
- [23] LIU, Mingxian *et al.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. **Progress in polymer science**, [s.l.], v. 39, n. 8, p. 1498-1525, 2014.
- [24] YANG, Yongtao *et al.* Recent advances on surface modification of halloysite nanotubes for multifunctional applications. **Applied Sciences**, [s.l.], v. 7, n. 12, p. 1215, 2017.

- [25] PRISHCHENKO, Danil A. *et al.* Molecular dynamics of the halloysite nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 5841 – 5849, 2018.
- [26] SINGH, Balbir. Why Does Halloysite Roll?--A New Model. **Clays and Clay Minerals**, [s.l.], v. 44, n. 2, p. 191-196, 1996.
- [27] ZATTA, Leandro. **Caulinita e haloisita" in-natura" e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m) etílica de ácidos graxos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [28] MAKAREMI, Maziyar *et al.* Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications. **ACS applied materials & interfaces**, [s.l.], v. 9, n. 20, p. 17476-17488, 2017.
- [29] KRYUCHKOVA, Marina *et al.* Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide in vivo: a Paramecium caudatum study. **Environmental Science: Nano**, [s.l.], v. 3, n. 2, p. 442-452, 2016.
- [30] LVOV, Yuri M.; DEVILLIERS, Melgardt M.; FAKHRULLIN, Rawil F. The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery. **Expert opinion on drug delivery**, [s.l.], v. 13, n. 7, p. 977-986, 2016.
- [31] WU, Yu *et al.* Long-term antibacterial protected cotton fabric coating by controlled release of chlorhexidine gluconate from halloysite nanotubes. **RSC Advances**, [s.l.], v. 7, n. 31, p. 18917-18925, 2017.
- [32] FAKHRULLINA, Gölñur I. *et al.* Toxicity of halloysite clay nanotubes in vivo: a Caenorhabditis elegans study. **Environmental Science: Nano**, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 54-59, 2015.
- [33] LVOV, Yuri; ABDULLAYEV, Elshad. Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. **Progress in Polymer Science**, [s.l.], v. 38, n. 10, p. 1690-1719, 2013.
- [34] MITROVIĆ, Aleksandra; ZDUJIĆ, Miodrag. Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. **International Journal of Mineral Processing**, [s.l.], v. 132, p. 59-66, 2014.
- [35] WHITE, Rachel D.; BAVYKIN, Dmitry V.; WALSH, Frank C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 23, n. 6, p. 065705, 2012.
- [36] YU, Xu-biao *et al.* Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. **Journal of colloid and interface science**, [s.l.], v. 369, n. 1, p. 344-351, 2012.
- [37] HART, M. P.; BROWN, D. R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 212, n. 1-2, p. 315-321, 2004.

- [38] TEMUUJIN, J., JADAMBAA, T.; BURMAA, G.; ERDENECHIMEG, S.; AMARSANAA, J.; MACKENZIE, K. J. D. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). **Ceramics International**, [s.l.], v.30, p.251-255, 2004.
- [39] ZENG, Songshan *et al.* Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications. **Polymer**, [s.l.], v. 55, n. 25, p. 6519-6528, 2014.
- [40] LIU, Mingxian *et al.* Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. **Progress in polymer science**, [s.l.], v. 39, n. 8, p. 1498-1525, 2014.
- [41] TIRELI, A. A. Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental. 2001. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- [42] DE PAIVA, L. B. *et al.* Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, **Cerâmica** [s.l.], v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.
- [43] BERGAYA, Faiza; LAGALY, Gerhard. Surface modification of clay minerals. **Applied clay science**, [s.l.], v. 1, n. 19, p. 1-3, 2001.
- [44] GUIMARAES, Angela de Mello Ferreira; CIMINELLI, Virgínia Sampaio T.; VASCONCELOS, Wander Luiz. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 42, n. 3-4, p. 410-414, 2009.
- [45] TANG, Youhong *et al.* Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 42, n. 4, p. 345-354, 2011.
- [46] HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 71, n.1, p. 15-20, 2013.
- [47] BARBOZA, Henriqueta Talita Guimarães *et al.* Compostos organofosforados e seu papel na agricultura. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 10, n. 1, 2018.
- [48] CIGALA, Rosalia Maria *et al.* Acid-Base Properties and Alkali and Alkaline Earth Metal Complex Formation in Aqueous Solution of Diethylenetriamine-N, N, N', N'', N''-pentakis (methylenephosphonic acid) Obtained by an Efficient Synthetic Procedure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 23, p. 9544-9553, 2014.
- [49] NOWACK, Bernd. Environmental chemistry of phosphonates. **Water research**, [s.l.], v. 37, n. 11, p. 2533-2546, 2003.
- [50] CARDIANO, Paola *et al.* On the complexation of metal cations with "pure" diethylenetriamine-N, N, N', N'', N''-pentakis (methylenephosphonic) acid. **New Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 41, n. 10, p. 4065-4075, 2017.

- [51] GRIFFIN, J. Rick *et al.* Factors Affecting the Stability of Scale Inhibitors Used for Capillary Injection in High Temperature Wells. *In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY*. Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [52] CLEARFIELD, Abraham; DEMADIS, Konstantinos (Ed.). Metal phosphonate chemistry: From synthesis to applications. 2011, [s.l.]. Anais... [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2011.
- [53] GALEZOWSKA, Joanna; GUMIENNA-KONTECKA, Elzbieta. Phosphonates, their complexes and bio-applications: a spectrum of surprising diversity. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 256, n. 1-2, p. 105-124, 2012.
- [54] PUJARI, Sidharam P. *et al.* Covalent surface modification of oxide surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 53, n. 25, p. 6322-6356, 2014.
- [55] GIZA, M.; THISSEN, P.; GRUNDMEIER, G. Adsorption kinetics of organophosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminum surfaces. **Langmuir**, [s.l.], v. 24, n. 16, p. 8688-8694, 2008.
- [56] DUAN, Jingmin *et al.* Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, [s.l.], v. 293, p. 46-52, 2012.
- [57] VELIZAROV, Svetlozar *et al.* Removal of inorganic charged micropollutants from drinking water supplies by hybrid ion exchange membrane processes. **Desalination**, [s.l.], v. 223, n. 1-3, p. 85-90, 2008.
- [58] WANG, Qin *et al.* Adsorption and release of ofloxacin from acid-and heat-treated halloysite. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 113, p. 51-58, 2014.
- [59] MUTHU, R. Naresh; RAJASHABALA, S.; KANNAN, R. Synthesis, characterization of hexagonal boron nitride nanoparticles decorated halloysite nanoclay composite and its application as hydrogen storage medium. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 90, p. 554-564, 2016.
- [60] OUYANG, Jing *et al.* Mineralogy and Physico-Chemical Data of Two Newly Discovered Halloysite in China and Their Contrasts with Some Typical Minerals. **Minerals**, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 108, 2018.
- [61] ZHANG, Yi *et al.* Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property. **Scientific reports**, [s.l.], v. 3, p. 2948, 2013.
- [62] LU, Mingwei *et al.* FTIR spectra and thermal properties of TiO₂-doped iron phosphate glasses. **Journal of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1081, p. 187-192, 2015.
- [63] PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, c2010.

[64] ZHANG, Ao-Bo *et al.* Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 396, p. 182-188, 2012.

[65] THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

[66] WILSON, Karen; CLARK, James H. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. **Pure and applied chemistry**, [s.l.], v. 72, n. 7, p. 1313-1319, 2000.